

УДК
620.19
тс 93

Н.П.Жук

Курс теории
коррозии и защиты
металлов

Альянс

Н.П.Жук

Курс теории коррозии и защиты металлов

Учебное пособие для вузов

Издание второе, стереотипное
Перепечатка с издания 1976 г.

*Первое издание допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР в
качестве учебного пособия для студентов
металлургических специальностей вузов*

Альянс
Москва 2006

Ж85

Жук Н.П.

Ж85 Курс теории коррозии и защиты металлов:
Учебное пособие для вузов. — 2-е изд., стереотипное.
Перепечатка с издания 1976 г.
М.: ООО ТИД «Альянс», 2006. — 472 с.

Учебное пособие рассчитано на студентов металлургических вузов и факультетов. Может быть полезно инженерно-техническим работникам проектных организаций, исследовательских институтов, металлургических заводов, предприятий химической промышленности, занимающимся защитой металлов от коррозии.

ISBN 5-903034-03-9

© Жук Н.П., 1976
© ООО ТИД «Альянс», 2006

Подписано в печать 01.03.06. Формат 60х90/16
Гарнитура Литературная.

Печать офсетная. Тираж 2000 экз. Заказ № 2689
ООО Издательский дом «Альянс»

105120, Москва, ул. Сергея Радонежского, д. 9, стр. 5
Тел./факс (495) 299-03-36, 299-04-19
info@aliansbook.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов в ОАО «ИПП «Курск»
305007, г Курск, ул. Энгельса, 109

E-mail: kursk-2005@vandex.ru www.petit.ru

ISBN 590303403-9



ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	8
1. Определение термина «коррозия металлов»	8
2. Значение коррозии и защиты металлов для народного хозяйства	9
3. Задачи и научные основы курса	10
4. Роль термодинамики и кинетики в учении о коррозии и защите металлов	10
5. Классификация коррозионных процессов	12
ЧАСТЬ I	
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	
Глава 1. Термодинамика химической коррозии металлов	17
1. Термодинамическая возможность химической коррозии металлов	17
2. Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG_T	18
3. Определение возможности химической коррозии металлов по значению ΔG_T°	20
4. Расчет изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG_T°	21
5. Реакционная способность металлов и термодинамическая устойчивость продуктов химической коррозии металлов	27
Глава 2. Пленки на металлах	29
1. Адсорбция окислителей на металлах	29
2. Образование пленки продуктов коррозии	31
3. Классификация пленок на металлах по толщине	31
4. Условие сплошности пленок на металлах	32
5. Массоперенос и электропроводность в пленках продуктов коррозии металлов	34
6. Образование дефектов в кристаллической решетке	35
7. Классификация продуктов коррозии металлов по типу проводимости	38
Глава 3. Кинетика химической коррозии металлов	39
1. Показатели химической коррозии металлов	40
2. Первичная стадия окисления металлов	42
3. Рост пористой (незащитной) пленки	45
4. Рост сплошных (защитных) пленок	47
5. Тонкие пленки	47
6. Толстые пленки (окалина)	56
7. Многослойные толстые пленки	68
8. Двухслойные однофазные пленки	74
9. Напряжения в защитных пленках и разрушение этих пленок	75
10. Сводные данные о механизмах окисления металлов	79
Глава 4. Окисление сплавов	83
1. Теория Вагнера—Хауффе	83
2. Теория А. А. Смирнова	88
3. Теория В. И. Тихомирова	97
4. Двойные окислы в окалине	102
5. Внутреннее окисление сплавов	103
6. Окисление дисперсноупрочненных материалов	109
Глава 5. Теория жаростойкого легирования	111
1. Теория уменьшения дефектности образующейся окалины	111
2. Теория образования защитного окисла легирующего элемента	113
3. Теория образования высокозащитных двойных окислов	115
4. Жаростойкое легирование тугоплавких металлов	116
5. Поверхностное легирование	118

Глава 6. Влияние внешних и внутренних факторов на химическую коррозию металлов	121
1. Температура	122
2. Состав газовой среды	128
3. Давление газов	130
4. Высокотемпературная окисляющая среда	132
5. Скорость движения газовой среды	135
6. Режим нагрева	136
7. Состав сплава	136
8. Структура металла	138
9. Деформация металла	140
10. Характер обработки поверхности металла	140

Глава 7. Химическая коррозия металлов в жидких средах	149
1. Коррозия металлов в неэлектролитах	140
2. Разрушение металлов в жидкометаллических теплоносителях	142
3. Взаимодействие твердых металлов с примесями в жидком металле	145
4. Кавитационно-эрозионное воздействие жидких металлов	147
Список литературы	147

ЧАСТЬ II ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Глава 8. Двойной электрический слой и электродные потенциалы	149
1. Причины возникновения скачка потенциала между фазами	149
2. Скачок потенциала на границе металл—электролит	151
3. Стресс и уравнение двойного электрического слоя на границе металл—электролит	157
4. Потенциал нулевого заряда	161
5. Методы исследования двойного электрического слоя	166
6. Обратимые электродные потенциалы	170
7. Необратимые электродные потенциалы металлов	176

Глава 9. Механизм электрохимической коррозии металлов	180
1. Химический и электрохимический механизмы растворения металлов в электролитах	180
2. Термодинамическая возможность электрохимической коррозии металлов	181
3. Катодные процессы при электрохимической коррозии металлов	182
4. Гомогенный и гетерогенный пути протекания электрохимической коррозии металлов	184
5. Коррозионные гальванические элементы и причины их возникновения	188
6. Схема и особенности электрохимического коррозионного процесса	188

Глава 10. Поляризация электродных процессов	192
1. Поляризация электродов и ее причины	192
2. Электрохимическая кинетика анодных и катодных процессов	193
3. Уравнения поляризационных кривых	201
4. Диффузионная кинетика и концентрационная поляризация	204
5. Вторичные процессы и продукты электрохимической коррозии металлов и их влияние на поляризацию	212

Глава 11. Анодный процесс электрохимической коррозии металлов	216
1. Анодная реакция окисления металла	216
2. Анодные реакции, протекающие с участием металла и водного раствора	217
3. Диаграмма Пурбе	218

4. Учетные анодов в анодном процессе	225
5. Стадийность реакций растворения металлов	228
Глава 12. Коррозионные процессы с кислородной деполяризацией	230
1. Термодинамическая возможность коррозии металлов с кислородной деполяризацией	230
2. Схема катодного процесса кислородной деполяризации	231
3. Перенапряжение ионизации кислорода	233
4. Диффузия кислорода	235
5. Смешанная поляризация	240
6. Особенности коррозии металлов с кислородной деполяризацией	243
7. Защита металлов от коррозии в нейтральных электролитах	247
Глава 13. Коррозионные процессы с водородной деполяризацией	248
1. Термодинамическая возможность коррозии металлов с водородной деполяризацией	248
2. Схема катодного процесса водородной деполяризации	250
3. Перенапряжение водорода	251
4. Концентрационная поляризация	259
5. Особенности коррозии металлов с водородной деполяризацией	260
6. Защита металлов от коррозии в растворах кислот	261
7. Смешанная кислородно-водородная деполяризация	262
Глава 14. Расчет электрохимического коррозионного процесса	265
1. Термодинамическая возможность и движущая сила процесса	265
2. Коррозионные потери металла и коррозионный ток	266
3. Показатели электрохимической коррозии металлов	266
4. Аналитический расчет процесса	268
5. Графический расчет процесса	270
6. Контролирующий процесс	274
7. Характеристика контролирующего процесса	276
8. Основные практические случаи контроля электрохимических коррозионных процессов	278
9. Доля электрохимического механизма коррозионного процесса	279
Глава 15. Многоэлектродные системы	281
1. Идеальные и реальные (экспериментальные) поляризационные кривые	282
2. Методы получения идеальных поляризационных кривых	284
3. Расчет короткозамкнутых многоэлектродных систем	287
4. Разностный эффект	290
5. Защитный эффект	292
6. Сопоставление разностного и защитного эффектов	295
7. Отрицательный разностный эффект	296
8. Потенциалы бинарных сплавов	297
9. Многоэлектродные системы с заметным омическим сопротивлением	299
10. Потенциалы системы типа пленка—пора	300
Глава 16. Пассивность металлов	302
1. Определение пассивности металлов	302
2. Характеристика пассивного состояния металлов	303
3. Пассиваторы и депассиваторы (активаторы)	305
4. Теория пассивности металлов	306
5. Перепассивация металлов	312
6. Обобщенная анодная поляризационная кривая	314
7. Особенности коррозии металлов в условиях возможного возникновения пассивности	318
8. Повышение коррозионной стойкости металлов и сплавов на основе повышения их пассивируемости	322

Глава 17. Внутренние факторы электрохимической коррозии металлов	324
1. Термодинамическая устойчивость металла	324
2. Положение металла в периодической системе элементов Д. П. Менделеева	325
3. Состояние поверхности металла	326
4. Кристаллографический фактор	326
5. Границы устойчивости твердых растворов	327
6. Структурная гетерогенность сплавов и величина зерна	330
7. Механический фактор	332
Глава 18. Внешние факторы электрохимической коррозии металлов	341
1. Водородный показатель pH раствора	341
2. Состав и концентрация нейтральных растворов	343
3. Ингибиторы (замедлители) электрохимической коррозии металлов	345
4. Стимуляторы (ускорители) электрохимической коррозии металлов	351
5. Скорость движения электролита	352
6. Температура	353
7. Давление	357
8. Контакт с другими металлами	357
9. Внешние токи	362
10. Блуждающие токи	367
11. Ультразвук	368
12. Облучение	369
Глава 19. Атмосферная коррозия металлов	372
1. Классификация и механизм атмосферной коррозии металлов	372
2. Конденсация влаги на поверхности корродирующего металла	374
3. Особенности атмосферной коррозии металлов и ее контролирующий процесс	376
4. Факторы атмосферной коррозии металлов	377
5. Методы защиты металлов от атмосферной коррозии	383
Глава 20. Подземная коррозия металлов	384
1. Почва и грунт как коррозионные электролиты	384
2. Механизм и классификация подземной коррозии металлов	384
3. Контролирующий фактор и особенности грунтовой коррозии металлов	385
4. Влияние различных факторов на грунтовую коррозию металлов	386
5. Кинетика грунтовой коррозии металлов	390
6. Коррозия металлов блуждающими токами	390
7. Методы борьбы с подземной коррозией металлов	392
Глава 21. Морская коррозия металлов	397
1. Механизм и особенности морской коррозии металлов	398
2. Влияние различных факторов на морскую коррозию металлов	399
3. Способы защиты металлов от коррозии в морской воде	403
Глава 22. Коррозия металлов в расплавленных солях	405
1. Электродные потенциалы в расплавленных солях	406
2. Механизм и особенности коррозии металлов в расплавленных солях	408
3. Влияние различных факторов на коррозию металлов в расплавленных солях	411
4. Защита металлов от коррозии в расплавленных солях	413
Глава 23. Некоторые виды местной электрохимической коррозии металлов и сплавов	411
1. Щелевая коррозия	414
2. Точечная (питтинговая) коррозия	416
3. Межкристаллитная коррозия	420
Список литературы	425

ЧАСТЬ III
МЕТОДЫ КОРРОЗИОННЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Глава 24. Общая характеристика методов коррозионных исследований	426
1. Цель коррозионных исследований	426
2. Классификация методов коррозионных исследований	427
3. Показатели коррозии металлов	428
4. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов	430
5. Сравнительность коррозионных исследований	431
6. Обработка результатов измерений	432
7. Планирование эксперимента	432
Глава 25. Лабораторные методы исследований	433
1. Методы изучения пленок на металлах	434
2. Методы испытаний металлов на газовую коррозию	437
3. Общие методы исследований коррозии металлов в электролитах	443
4. Специальные методы исследований коррозии металлов в электролитах	450
5. Электрохимические методы исследований металлов в электролитах	455
Глава 26. Внелабораторные и эксплуатационные исследования	465
1. Исследования в атмосфере	465
2. Исследования в море	468
3. Исследования в грунте	469
4. Исследования в заводской аппаратуре	470
5. Эксплуатационные исследования	471
Список литературы	472

ВВЕДЕНИЕ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИНА «КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ»

Металлы и их сплавы являются наиболее важными и современными конструкционными материалами. Всюду, где эксплуатируются металлические конструкции, есть вещества, которые, взаимодействуя с металлами, постепенно их разрушают: ржавление металлических конструкций (железных кровель зданий, стальных мостов, станков и оборудования цехов) в атмосфере; ржавление наружной металлической обшивки судов в речной и морской воде; разрушение металлических баков и аппаратов растворами кислот, солей и щелочей на химических и других заводах; ржавление стальных трубопроводов в земле; окисление металлов при их нагревании и т. п. У большинства металлов в условиях их эксплуатации более устойчивым является окисленное (пассивное) состояние, в которое они переходят в результате коррозии. Слово «коррозия» происходит от латинского «corroder», что означает «разъедать».

Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Под металлами здесь и в дальнейшем подразумеваются простые металлы и их сплавы, а также металлические изделия и конструкции. Средой, в которой происходит коррозия металлов, обычно бывают различные жидкости и газы.

Коррозия является самопроизвольным процессом разрушения металлов в отличие от не называемого коррозией преднамеренного разрушения металлов при их растворении в кислотах (с целью получения солей), в гальванических элементах (с целью получения постоянного электрического тока), при анодном растворении в электролизерах (с целью последующего катодного осаждения металла из раствора) и т. п. Причина коррозии металлов — химическое или электрохимическое взаимодействие с окружающей средой — ограничивает коррозионные процессы от процессов радиоактивного распада металлов и от эрозии — механического разрушения металлов (при шлифовке металлов или износе трущихся деталей машин).

Коррозионный процесс протекает на границе двух фаз металл — окружающая среда, т. е. является гетерогенным процессом взаимодействия жидкой или газообразной среды (или их окислительных компонентов) с металлом.

Коррозия металлов имеет место в большей или меньшей степени всюду, где обрабатываются металлы или эксплуатируются металлические изделия и конструкции.

2. ЗНАЧЕНИЕ КОРРОЗИИ И ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

Коррозия металлов наносит большой ущерб народному хозяйству нашей страны. Потери от коррозии металлов складываются из *стоимости изготовления металлических конструкций*, пришедших в негодность вследствие коррозии, из *безвозвратных потерь* в виде продуктов коррозии и из *косвенных убытков*.

В 1962 г. амортизационный лом, включающий и вышедшие из строя вследствие коррозии металлические конструкции, составил в нашей стране 16,3 млн. т¹, или примерно 15 годового производства стали. Значительная часть амортизационного лома используется путем переплавки в мартеновских печах. Однако *стоимость изготовления конструкций*, которая в большинстве случаев значительно превосходит стоимость израсходованного на их изготовление металла, при этом полностью теряется.

Безвозвратные потери металла от коррозии и истирания за срок службы металлических конструкций принимаются равными по СССР 8% от начальной массы металла, что в 1962 г. составило 1,6 млн. т, а безвозвратные потери металла в процессе металлообработки от кислотного травления металла, окисления металлических отходов и неполного сбора окалина в том же 1962 г. составили 1 млн. т².

Таким образом, значительная часть производственной мощности металлургической промышленности идет на компенсацию коррозионных потерь металла.

К *косвенным убыткам* относятся расходы, связанные с отказом в работе металлического оборудования, простоем его, со стоимостью его ремонта или замены, с порчей продукции заводов пищевой и химической промышленности вследствие загрязнения ее продуктами коррозии, увеличением расхода металла, обусловленным завышенными допусками на коррозию, и пр.

Потери от коррозии металлов и расходы по защите оборудования от коррозии оцениваются значительными суммами. Так, в США в 1956 г. они составили 8 млрд. долл., в Англии 600 млн. фунтов стерлингов (1,68 млрд. долл.), в Канаде 300 млн. фунтов стерлингов, в Австралии 100 млн. фунтов стерлингов².

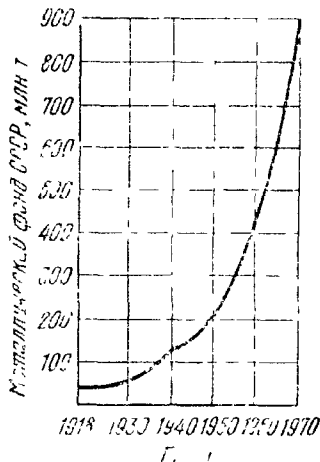


Рис 1 Динамика роста металлического фонда СССР

¹ Л. Л. Зусмаг. Проблема оборотного металла. М., «Металлургия», 1964 320 с.

² Пластмассы и синтетические смолы в противокоррозионной технике. Опыт зарубежного строительства. М., Стройиздат, 1964 136 с с ил. Авт.: Н. А. Мошанский, И. М. Золотникий, В. И. Соломатов, В. В. Шнейдерова.

Ежегодные потери из-за коррозии металлов в нашей стране оценивались в 1965 г. примерно в 2,5 млрд. руб., что едва ли составляло половину от общего ущерба, поскольку в эту сумму не входили ни стоимость ремонтных работ, ни потери, связанные с простоем производства¹.

В связи с непрерывно увеличивающимся металлическим фондом, находящимся в эксплуатации (рис. 1), внедренном в технику сплавов с пониженной коррозионной стойкостью (например, сплавов магния), а также усложнением условий эксплуатации металлических конструкций общие потери от коррозии металлов имеют тенденцию год от года возрастать.

Все это указывает на большую важность изучения коррозионных процессов и планомерной и эффективной борьбы с коррозией металлов.

3. ЗАДАЧИ И НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ КУРСА

Защитой металлов от коррозии человечество занимается с очень давних пор, а начало научным исследованиям явлений окисления и растворения металлов было положено еще М. В. Ломоносовым. Однако самостоятельную научную дисциплину учение о коррозии и защите металлов начало складываться только в начале этого столетия и интенсивно развиваться в течение последних десятилетий благодаря трудам многих ученых.

Наука о коррозии и защите металлов изучает взаимодействие металлов с коррозионной средой, устанавливает механизм этого взаимодействия и его общие закономерности. Своей конечной практической целью учение имеет защиту металлов от коррозионного разрушения при их обработке и эксплуатации металлических конструкций в атмосфере, речной и морской воде, водных растворах кислот, солей и щелочей, грунте, продуктах горения топлива и т. д.

Коррозия является процессом химического или электрохимического взаимодействия металлов с коррозионной средой. Для установления механизма и общих закономерностей этого взаимодействия и разработки методов борьбы с ним необходимо знание свойств металлов и коррозионных сред, а также основных закономерностей химических и электрохимических процессов. Поэтому *научной базой для учения о коррозии и защите металлов являются металловедение и физическая химия*, в первую очередь такие ее разделы, как термодинамика и кинетика гетерогенных химических и электрохимических процессов.

4. РОЛЬ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ В УЧЕНИИ О КОРРОЗИИ И ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ

Первопричиной коррозии металлов является термодинамическая неустойчивость металлов в различных средах при данных внешних условиях. *Термодинамика* дает исчерпывающие сведения о воз-

¹ Защита металлов, 1965, т. 1, № 1, с. 3—6.

возможности или невозможности самопроизвольного протекания коррозионного процесса при определенных условиях.

Термодинамические потенциалы, кроме того, могут быть использованы для *количественной оценки движущих сил* химических или электрохимических, в том числе и *коррозионных процессов*, а также для *расчета скоростей этих процессов* в случаях, когда имеется возможность расчета не только движущей силы, но и торможения процесса, так как скорость коррозионного процесса может быть представлена в общем виде с помощью уравнения

$$\text{Скорость коррозии} = \frac{\text{Движущая сила процесса}}{\text{Торможение процесса}}, \quad (1)$$

числитель правой части которого может быть определен с помощью термодинамики.

Наконец, одним из практических методов защиты металлов от коррозии является создание *условий, уменьшающих или полностью исключающих возможность протекания коррозионного процесса* (применение защитных газовых атмосфер, обескислороживание воды, катодная защита), которые могут быть *рассчитаны с помощью термодинамики*.

Хотя термодинамика дает возможность определить, насколько изучаемая система отдалена от состояния равновесия [числитель правой части уравнения (1)], однако она в большинстве случаев не дает ответа на весьма важный и с теоретической, и с практической стороны вопрос: с какой скоростью будет протекать термодинамически возможный коррозионный процесс? Рассмотрением этого вопроса, а также установлением влияния различных факторов на скорость коррозии и характер коррозионного разрушения металлов занимается *кинетика* (учение о скоростях) *коррозионных процессов*.

Отличительной особенностью коррозионных процессов является их *сложность и многостадийность*. Обычно коррозионный процесс состоит по меньшей мере из трех основных стадий: 1) переноса реагирующих веществ к поверхности раздела фаз — к реакционной зоне; 2) собственно гетерогенной реакции; 3) отвода продуктов реакции из реакционной зоны. Каждая из этих основных стадий может в свою очередь состоять из элементарных стадий, протекающих последовательно и параллельно.

Установившаяся суммарная скорость коррозионного процесса определяется движущей силой процесса (ДСП) [числителем правой части уравнения (1)] и торможением протекания его отдельных стадий (T) [знаменателем правой части уравнения (1)]. Если заторможенность одной из *последовательных стадий* процесса (рис. 2, а) значительно больше других ($T_2 \gg T_1$ и T_3), то суммарная скорость процесса определяется в основном скоростью этой наиболее заторможенной стадии (рис. 2, а, стадия 2). Если коррозионный процесс состоит из ряда одновременно протекающих *параллельных стадий* (рис. 2, б) и заторможенность одной из них

значительно меньше других (I_1 , T_2 и T_3), то суммарная скорость процесса определяется в основном скоростью этой самой быстрой стадии (рис 2, б, стадия 1). Если же торможения отдельных стадий

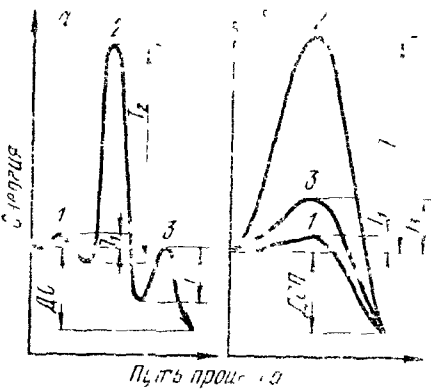


Рис 2 Схема протекания коррозионного процесса, состоящего из трех стадий

а — последовательных и б — параллельных

сравнимы между собой, то суммарная скорость процесса определяется протеканием этих стадий.

Вполне определенные конечные скорости, с которыми протекают термодинамически возможные коррозионные процессы, обуславливаются чаще всего следующими факторами:

- 1) медленностью диффузии реагентов к поверхности металла или продуктов реакции в обратном направлении (*диффузионный контроль процесса*);
- 2) медленностью химической или электрохимической реакции (обуславливаемой их энергией активации) взаимодействия металла с коррозионной средой или ее компонентами (*кинетический контроль процесса*),
- 3) медленностью обеих стадий при соизмеримости их торможений (*диффузионно-кинетический контроль процесса*).

Б. КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

1 По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металлов:

1) *химическая коррозия* — взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте (например, окисление магния при нагревании на воздухе).

2) *электрохимическая коррозия* — взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала металла (например, ржавление стали в морской воде).

2. По условиям протекания коррозии, которые весьма разнообразны, различают несколько видов коррозии:

1) *газовую коррозию* — коррозию металлов в газах при высоких температурах (например, окисление и обезуглероживание стали при нагревании);

2) *атмосферную коррозию* — коррозию металлов в атмосфере воздуха, а также любого влажного газа (например, ржавление стальных конструкций в цехе или на открытом воздухе);

3) *жидкостную коррозию* — коррозию металлов в жидкой среде: в неэлектролите (бром, расплавленная сера, органический

растворитель, жидкое топливо) и в электролите (кислотная, щелочная, солевая, морская, речная коррозия, коррозия в расплавленных солях и щелочах). В зависимости от условий взаимодействия среды с металлом различают жидкостную коррозию металла при полном, постоянном и переменном погружении, коррозию по ватерлинии (вблизи границы между погруженной и непогруженной в коррозионную среду частью металла), коррозию в перемешиваемой (спокойной) и перемешиваемой (движущейся) коррозионной среде;

4) *подземную коррозию* — коррозию металлов в почвах и грунтах (например, ржавление подземных стальных трубопроводов);

5) *биокоррозию* — коррозию металлов под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов (например, усиление коррозии стали в грунтах сульфат-редуцирующими бактериями);

6) *структурную коррозию* — коррозию, связанную со структурной неоднородностью металла (например, ускорение коррозионного процесса в растворах H_2SO_4 или HCl катодными включениями: карбидами в стали, графитом в чугуне, интерметаллидом $CuAl_2$ в дюралюминии);

7) *коррозию внешним током* — электрохимическую коррозию металлов под воздействием тока от внешнего источника (например, растворение стального анодного заземления станции катодной защиты подземного трубопровода);

8) *коррозию блуждающим током* — электрохимическую коррозию металла (например, подземного трубопровода) под воздействием блуждающего тока;

9) *контактную коррозию* — электрохимическую коррозию, вызванную контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите (например, коррозия в морской воде деталей из алюминиевых сплавов, находящихся в контакте с медными деталями);

10) *щелевую коррозию* — усиление коррозии в щелях и зазорах между металлами (например, в резьбовых и фланцевых соединениях стальных конструкций, находящихся в воде), а также в местах неплотного контакта металла с неметаллическим коррозионноинертным материалом;

11) *коррозию под напряжением* — коррозию металлов при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений. В зависимости от характера нагрузок может быть *коррозия при постоянной нагрузке* (например, коррозия металла паровых котлов) и *коррозия при переменной нагрузке* (например, коррозия осей и штоков насосов, рессор, стальных канатов); одновременное воздействие коррозионной среды и знакопеременных или циклических растягивающих нагрузок часто вызывает *коррозионную усталость* — понижение предела усталости металла;

12) *коррозионную каскацию* — разрушение металла, вызванное одновременным коррозионным и ударным воздействием внеш-

ней среды (например, разрушение лопастей гребных винтов морских судов);

13) *коррозию при трении* (коррозионная эрозия) — разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения (например, разрушение шейки вала при трении о подшипник омываемый морской водой);

14) *фреттинг-коррозию* — коррозию металлов при колебательном перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях воздействия коррозионной среды (например, разруше-

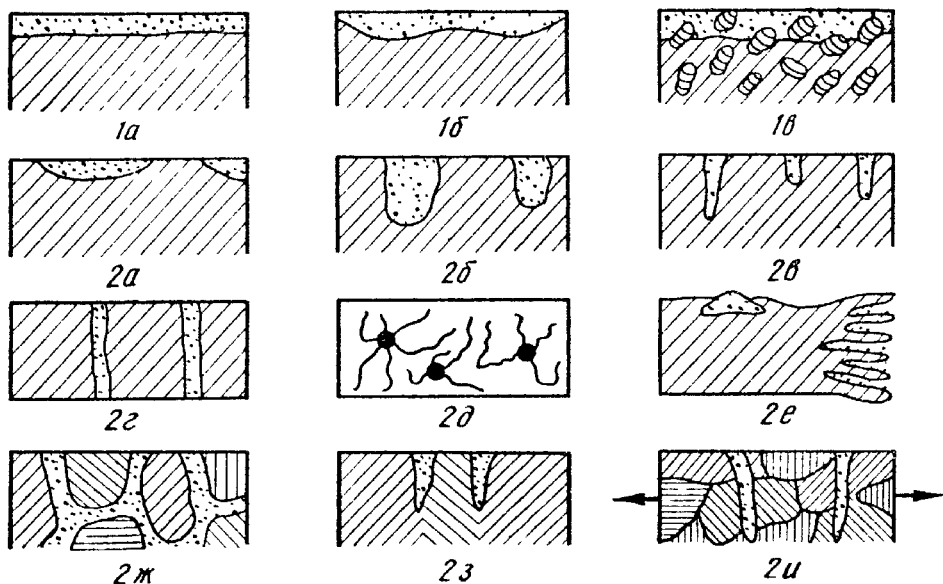


Рис. 3. Характер коррозионных разрушений]

ние двух поверхностей металлических деталей машины, плотно соединенных болтами, в результате вибрации в окислительной атмосфере, содержащей кислород).

3. По характеру коррозионного разрушения различают следующие виды коррозии:

1) *сплошную*, или *общую коррозию* (рис. 3, 1а—1в), охватывающую всю поверхность металла, находящуюся под воздействием данной коррозионной среды. Сплошная коррозия бывает:

а) *равномерной* (рис. 3, 1а), которая протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла (например, коррозия углеродистой стали в растворах H_2SO_4);

б) *неравномерной* (рис. 3, 1б), которая протекает с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности металла (например, коррозия углеродистой стали в морской воде);

в) *избирательной* (рис. 3, 1в), при которой разрушается одна структурная составляющая сплава (графитизация чугуна) или один компонент сплава (обесцинкование латуней);

2) *местную коррозию* (рис. 3, 2а—2и) охватывающую отдельные участки поверхности металла. Местная коррозия бывает:

а) *пятнами* (рис. 3, 2а) — в виде отдельных пятен (например, коррозия латуни в морской воде);

б) *язвами* (рис. 3, 2б) — коррозионное разрушение, имеющее вид раковины (например, коррозия стали в грунте);

в) *точечной* (питтинг) (рис. 3, 2в) — в виде отдельных точечных поражений (например, коррозия аустенитной хромоникелевой стали в морской воде);

г) *сквозной* (рис. 3, 2г), которая вызывает разрушение металла насквозь (например, при точечной или язвенной коррозии листового металла);

д) *нитевидной* (рис. 3, 2д), распространяющейся в виде нитей преимущественно под неметаллическими защитными покрытиями (например, на углеродистой стали под пленкой лака);

е) *подповерхностной* (рис. 3, 2е), начинающейся с поверхности, но преимущественно распространяющейся под поверхностью металла таким образом, что разрушение и продукты коррозии оказываются сосредоточенными в некоторых областях внутри металла; подповерхностная коррозия часто вызывает вспучивание металла и его расслоение (например, образование пузырей на поверхности недоброкачественного прокатанного листового металла при коррозии или травлении);

ж) *межкристаллитной* (рис. 3, 2ж), распространяющейся по границам кристаллитов (зерен) металла (например, коррозия в некоторых условиях хромоникелевой стали X18H10 после ее замедленного охлаждения или нагрева при 500—850° С); этот вид коррозии особенно опасен тем, что, не изменяя часто внешнего вида металлической конструкции, ведет к быстрой потере металлом прочности и пластичности;

з) *ножесвой* (рис. 3, 2з) — локализованная коррозия металла, имеющая вид надреза ножом в зоне сплавления сварных соединений в сильно агрессивных средах (например, случаи коррозии сварных швов хромоникелевой стали X18H10 с повышенным содержанием углерода в крепкой HNO_3).

и) *коррозионным растрескиванием* — коррозия металла при одновременном воздействии коррозионной среды и внешних или внутренних механических напряжений растяжения с образованием транскристаллитных (рис. 3, 2и) или межкристаллитных трещин (например, коррозия некоторых деформируемых сплавов магния с алюминием в атмосфере или воде при наличии растягивающих напряжений и так называемое сезонное растрескивание холодно деформированных α - и β -латуней, содержащих более 8—10% Zn, при коррозии в атмосфере, содержащей NH_3 , SO_2 и др.

к) *коррозионной хрупкостью*, приобретенной металлом в результате коррозии (например, водородное охрупчивание труб из высокопрочных сталей в условиях сероводородных нефтяных скважин); под хрупкостью следует понимать свойство материала разрушаться без заметного поглощения механической энергии в необратимой форме.

Часть I

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

«... возникающая вследствие коррозии на металле защитная пленка (представляющая, в сущности, продукты коррозии) тормозит дальнейшее развитие коррозионного процесса».

Г. В. АКИМОВ

В 1748 г. М. В. Ломоносов высказал мысль и впоследствии (1756 г.) подтвердил ее на практике, что при прокаливании металлы соединяются с воздухом, образуя окалину. Это была первая научная теория окисления металлов, которую в 1773 г. дополнил Лавуазье, доказавший, что металлы при окислении соединяются с химически активной частью воздуха — кислородом.

Химическая коррозия металлов — самопроизвольное взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте. Этот тип коррозии наблюдается при действии на металлы сухих газов (воздуха, продуктов горения топлива и др.) и жидких неэлектролитов (нефти, бензина и др.) и является *гетерогенной химической реакцией* жидкой или газообразной среды (или их окислительных компонентов) с металлом.

Большое число металлических конструкций подвергается разрушению вследствие газовой коррозии и коррозии в жидком топливе при наличии в нем коррозионно активных составляющих.

Наиболее распространенным и практически важным видом химической коррозии металлов является *газовая коррозия* — *коррозия металлов в газах при высоких температурах*. Газовая коррозия металлов имеет место при работе многих металлических деталей и аппаратов (металлической арматуры нагревательных печей, двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин, аппаратов синтеза аммиака и др.) и при проведении многочисленных процессов обработки металлов при высоких температурах (при нагреве перед прокаткой, ковкой, штамповкой, при термической обработке и др.). Поведение металлов при высоких температурах имеет большое практическое значение и может быть описано с помощью двух важных характеристик — жаростойкости и жаропрочности.

Жаростойкостью называют способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах.

Жаропрочностью называют способность металла сохранять при высоких температурах достаточно высокие механические свойства: длительную прочность и сопротивление ползучести.

Эксплуатируемые при высоких температурах металлы должны сочетать хорошую жаростойкость с высокой жаропрочностью.

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Первопричиной химической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях, т. е. возможность самопроизвольного перехода металлов в более устойчивое окисление (пассивное) состояние в результате процесса:

Металл + Окислительный компонент среды = Продукт реакции (2)

с соответствующим уменьшением термодинамического потенциала этой системы.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется знаком изменения термодинамического потенциала. В качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов коррозии металлов наиболее удобно пользоваться изобарно-изотермическим потенциалом G^* . Любой самопроизвольный изобарно-изотермический процесс сопровождается убылью изобарно-изотермического потенциала. Таким образом, при данных условиях процесс химической коррозии возможен, если

$$\Delta G_T < 0; \quad (3)$$

коррозийный процесс невозможен, если

$$\Delta G_T > 0; \quad (4)$$

система находится в равновесии, если

$$\Delta G_T = 0. \quad (5)$$

Для решения вопроса о возможности или невозможности протекания какого-либо коррозионного процесса следует воспользоваться справочными данными или произвести соответствующий расчет.

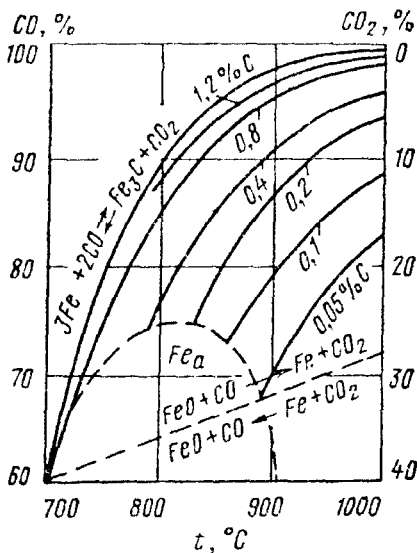


Рис. 1. Кривые равновесия атмосферы CO, CO₂ со сталью

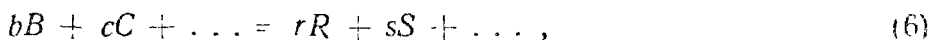
* Изобарно-изотермическим потенциалом G называется характеристическая функция состояния системы, убыль которой в обратном процессе при постоянных давлении P и температуре T равна максимальной полезной работе. Эту функцию часто обозначают буквой Z и называют иногда свободной энтальпией.

На рис. 4 приведены кривые равновесия атмосферы $\text{CO} + \text{CO}_2$ со сталью для реакции окисления Fe (пунктирная прямая) и обезуглероживания стали (сплошные кривые). Из кривых равновесия следует, что для безокислительного нагрева стали в печи с температурой 900°C пригодна атмосфера начиная с состава $68\% \text{CO} + 32\% \text{CO}_2$, в то время как обезуглероживание стали с $0,8\% \text{C}$ может протекать в этой атмосфере до содержания углерода $\text{C} < < 0,05\%$, и для устранения обезуглероживания этой стали содержание CO в атмосфере необходимо повысить до 95% .

2. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ΔG_T

Наиболее важным и общим методом расчета изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG_T является *определение его из данных химического равновесия по уравнению изотермы химической реакции*.

Если при $P, T = \text{const}$ протекает реакция

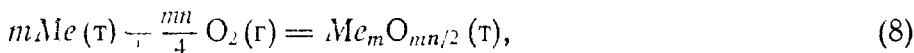


то изменение изобарно-изотермического потенциала определяется уравнением

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_B^b a_C^c \dots} - RT \ln \left[\frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_B^b a_C^c \dots} \right]_{\text{равн}} = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_B^b a_C^c \dots} - RT \ln K_a = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_B^b a_C^c \dots} - \Delta G_T^\circ, \quad (7)$$

где ΔG_T — изменение изобарно-изотермического потенциала, кал/моль; $R = 1,987$ кал/(град·моль) — газовая постоянная, T — термодинамическая (абсолютная) температура, К; a_B, a_C, a_R, a_S и т. д. — активности реагентов, соответствующие исходному состоянию системы; $[a_B, a_C, a_R, a_S \text{ и т. д.}]_{\text{равн}}$ — равновесные активности реагентов; $K_a = \left[\frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_B^b a_C^c \dots} \right]_{\text{равн}}$ — термодинамическая константа равновесия. Для реакций в газовой среде и гетерогенных реакций газов с чистыми твердыми и жидкими веществами, если давление в системе не велико, $K_a = K_p$, т. е. активности твердых и жидких веществ можно принять равными единице (это не распространяется на твердые и жидкие растворы), а константа равновесия может быть выражена через равновесные давления газов; $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_a$ — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала: изменение изобарно-изотермического потенциала при условии, что реагенты (исходные и конечные вещества) находятся при активностях, равных единице, кал/моль.

Для наиболее распространенного процесса газовой коррозии металлов — реакции окисления металла кислородом



протекающей при $P, T = \text{const}$, уравнение изотермы (7) может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G_T = RT 2,303 \lg \frac{1}{p_{O_2}^{n, n, 1}} - RT 3,303 \lg \frac{1}{(p_{O_2})_{\text{равн}}^{mn/4}} =$$

$$RT 2,303 \lg \frac{1}{p_{O_2}^{mn/4}} - RT 2,303 \lg K_p = RT 2,303 \lg \frac{1}{p_{O_2}^{mn/4}} + \Delta G_T^\circ, \quad (9)$$

где p_{O_2} — парциальное давление кислорода, соответствующее исходному состоянию системы, атм; $(p_{O_2})_{\text{равн}}$ — парциальное давление кислорода, соответствующее равновесному состоянию системы (давление диссоциации окисла), атм; m — число атомов металла в молекуле окисла; n — валентность металла; K_p — константа химического равновесия; $\Delta G_T^\circ = -RT 2,303 \lg K_p$ — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала (ΔG_T при $p_{O_2} = 1$ атм), кал/моль.

Из уравнения (9) следует, что самопроизвольное протекание реакции (8) возможно ($\Delta G_T < 0$), если при данных условиях

$$p_{O_2} > (p_{O_2})_{\text{равн}}, \quad (10)$$

и невозможно ($\Delta G_T > 0$), если

$$p_{O_2} < (p_{O_2})_{\text{равн}}. \quad (11)$$

Из уравнения (9) также следует зависимость

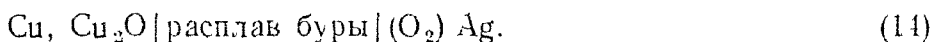
$$\lg (p_{O_2})_{\text{равн}} = \frac{4 \Delta G_T^\circ}{2,303 R T m n}. \quad (12)$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG_T может быть определено по электродвижущей силе гальванического элемента, так как процесс, протекающий в последнем, максимально приближается к равновесному, если э. д. с. элемента и внешняя э. д. с. сбалансированы. Измеряя потенциометрическим методом максимальную э. д. с. элемента, в котором осуществляется данная химическая реакция, определяют ΔG_T реакции по уравнению

$$\Delta G_T = -F m n E_{\text{max}} = \Delta H_T - F m n T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (13)$$

где $F = 23\,062$ кал/г-экв — постоянная Фарадея; $m n$ — число грамм-эквивалентов; E_{max} — максимальная э. д. с. элемента, В; ΔH_T — тепловой эффект токообразующего процесса, кал/моль.

Принятые в уравнении (13) знаки отвечают условно самопроизвольного протекания процесса при $E_{\text{тн}} > 0$. Уравнение электрохимической реакции должно отвечать условно, что при работе элемента анионы внутри него перемещаются справа налево, а электроны во внешней цепи — слева направо. Поэтому $E_{\text{тн}} > 0$ тогда, когда цепь записана каким-либо образом, что положителен правый электрод, например:



3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПО ЗНАЧЕНИЮ ΔG_T^0

Об осуществимости коррозионного процесса при данной температуре можно судить и по значению изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG_T^0 .

Независимо от того, насколько условия реакции близки к стандартным, при $\Delta G_T^0 < 0$, т. е. в соответствии с уравнением (7) при очень большой константе равновесия $K_{\text{н}}$, процесс принципиально осуществим (не только в стандартных, но и в любых условиях), так как для перекрытия знака ΔG_T^0 надо увеличить абсолютное значение первого члена правой части уравнения (7), изменяя соотношения между активностями реагентов на величину, практически недостижимую. При $\Delta G_T^0 > 0$ реакция не будет протекать в какой-либо заметной степени. Если числовое значение ΔG_T^0 невелико, то независимо от знака этой величины для заключения о возможности или невозможности процесса необходимо определить знак изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG_T^0 .

Проведение определенных границ значения ΔG_T^0 , вне которых можно установить возможность или невозможность самопроизвольного протекания процесса на основании значения ΔG_T^0 , довольно трудно. Некоторые исследователи, например термодинамик Додж, указывают на ориентировочную величину $\Delta G_T^0 = 10\,000$ кал/моль.

Для реакций окисления металлов кислородом, протекающих при $P, T = \text{const}$, эти граничные значения ΔG_T^0 или соответствующие им значения $(p_{\text{O}_2})_{\text{границы}}$ можно получить по нашим данным, исходя из примерных границ технической возможности изменения парциального давления кислорода p_{O_2} от 10^{-10} до 10^4 атм: процесс окисления металла практически возможен, если

$$(p_{\text{O}_2})_{\text{границы}} = 10^{-10} \text{ атм} \quad (15)$$

или

$$\Delta G_T^0 < -11,47 \text{ кал/г-экв Me,} \quad (16)$$

и невозможен, если

$$(p_{\text{O}_2})_{\text{границы}} > 10^4 \text{ атм} \quad (17)$$

$$\text{или } \Delta G_T^\circ \geq -4,58T \text{ кал, г-эquiv Me.} \quad (18)$$

Если значения давления диссоциации окисления $(p_{O_2})_{p,T}$ или изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG_T° лежат внутри указанных в формулах (15)–(18) границ, т. е.

$$10^{-10} < (p_{O_2})_{p,T} < 10^4 \quad (19)$$

$$\text{или } -11,4T < \Delta G_T^\circ < 4,58T, \quad (20)$$

то для заключения о возможности или невозможности процесса необходимо определить знак изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG_T° .

4. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНОГО ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ΔG_T°

Как следует из уравнения (9), изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG_T° может быть рассчитано из значения константы химического равновесия K_p для температуры T по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = -RT 2,303 \lg K_p \quad (21)$$

или из значения давления диссоциации окисла $(p_{O_2})_{p,T}$ при температуре T по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = \frac{RT 2,303 \lg (p_{O_2})_{p,T}}{4}. \quad (22)$$

Зависимость изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG_T° от температуры T выражается уравнением

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= \Delta H_0^\circ - T \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + IT = \\ &= \Delta H_0^\circ - T \int \frac{dT}{T^2} \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}) dT + IT = \\ &= \Delta H_0^\circ - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{6} \Delta cT^3 - \frac{1}{2} \Delta c' T^{-1} + IT, \quad (23) \end{aligned}$$

где H_0° — постоянная интегрирования (гипотетический тепловой эффект реакции при $T = 0$), кал/моль; ΔC_p — разность сумм молярных изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, взятая с учетом стехиометрических коэффициентов, кал/(моль · град); I — постоянная интегрирования, кал/(моль · град); Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ — разность сумм соответствующих коэффициентов в уравнениях теплоемкостей

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T} \quad (24)$$

для продуктов реакции и исходных веществ, взятая с учетом стехиометрических коэффициентов.

Для вычисления ΔG_i° по уравнению (23) необходимо знать:
 а) зависимость C_p от T для всех реагентов;
 б) величину ΔH_0° , определяемую по уравнению

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (25)$$

для чего должно быть известно, по крайней мере, одно значение теплового эффекта реакции ΔH_T° ;

в) постоянную интегрирования I уравнения (23), для чего необходимо знать ΔG_T° (или K_p) хотя бы при одной температуре.

Для расчета ΔG_T° (или K_p) газовых и гетерогенных реакций можно воспользоваться *точными* и первым или вторым *приближенными уравнениями Нернста*¹.

Величина ΔG_T° может быть рассчитана из значений стандартного теплового эффекта реакции ΔH_T° и стандартного изменения энтропии реакции ΔS_T° по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ, \quad (26)$$

где ΔS_T° — алгебраическая сумма (с учетом стехиометрических коэффициентов) стандартных энтропий S_T° реагентов, кал/(моль \times град).

Использование уравнения (26) для расчета значений ΔG_T° при $T = 298^\circ \text{K}$ бывает затруднено отсутствием данных о значениях ΔH_T° и ΔS_T° для $T = 298 \text{K}$. В этих условиях можно воспользоваться *приближенным уравнением* М. Х. Карапетьянца

$$\Delta G_T \approx \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (27)$$

(хотя $\Delta H_T^\circ \neq \Delta H_{298}^\circ$ и $\Delta S_T^\circ \neq \Delta S_{298}^\circ$), справедливым для T , не очень сильно отличающейся от 298K , или рассчитать значение ΔG_T° по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT, \quad (28)$$

последний член правой части которого вычисляется по зависимости $\Delta C_p = f(T)$. Если эта зависимость выражена степенным рядом

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}, \quad (29)$$

то для упрощения расчета можно воспользоваться *методом* М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана, по которому при введении

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T} \quad (30)$$

$$\text{и } M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n} \quad (\text{при } n \neq 0), \quad (31)$$

¹ Карапетьянц М. Х. — В кн.: Химическая термодинамика. Изд. 2-е. М.—Л., Госхимиздат, 1953, с. 442—551.

где $n = 1, 2$ и -2 ,
уравнению (27) можно придать следующий вид:

$$\Delta G_T = -\Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') T. \quad (32)$$

Значения коэффициентов M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} при различных температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Величины M_n уравнения (32) для вычисления термодинамических функций по методу М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана

T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$	T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
300	0,000	0,000	0,0000	0,0000	1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916	1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	2700	1,314	1,0683	1,1738	0,4450
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,3484	2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723	3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

Зависимости $\Delta G_T^{\circ} = f(T)$ или $(p_{O_2})_{\text{равн}} = f(T)$ для окислов металлов могут быть рассчитаны по одной известной величине ΔG_T° или $(p_{O_2})_{\text{равн}}$ с помощью приближенного графического метода, предложенного нами, в принципе сходного с разработанными М. Х. Карапетьяном¹ методами сравнительного расчета физико-химических свойств и основанного на пересечении прямых $\lg (p_{O_2})_{\text{равн}} = f(1/T)$ для твердых неорганических окислов в одной точке. Для подавляющего большинства окислов такой точкой является $1/T = 0$ и $\lg (p_{O_2})_{\text{равн}} = 10$ (рис. 5).

Для подобного рода расчета следует нанести на график $\lg (p_{O_2})_{\text{равн}} = f(1/T)$ известное значение $\lg (p_{O_2})_{\text{равн}}$ для какой-либо температуры T (в том числе и для 298,15 К), которое может быть вычислено по уравнению (12) из ΔG_T° образования данного окисла, и между нанесенной точкой и точкой сходимости прямых $\lg (p_{O_2})_{\text{равн}} = f(1/T)$ с координатами $1/T = 0$, $\lg (p_{O_2})_{\text{равн}} = 10$ провести прямую линию до температуры плавления данного

¹ Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965. 401 с. с ил.

металла или его оксида. Необходимые значения ΔG_T° при соответствующих T могут быть получены пересчетом значений $\lg(p_{O_2})_{\text{равн}}$, определенных из полученной прямой $\lg(p_{O_2})_{\text{равн}} = f(1/T)$, в ΔG_T° по уравнению (12).

Приближенный графический расчет температурной зависимости давления диссоциации $(p_{O_2})_{\text{равн}}$ соединения металла или ΔG_T° его образования по одной известной величине давления диссоциа-

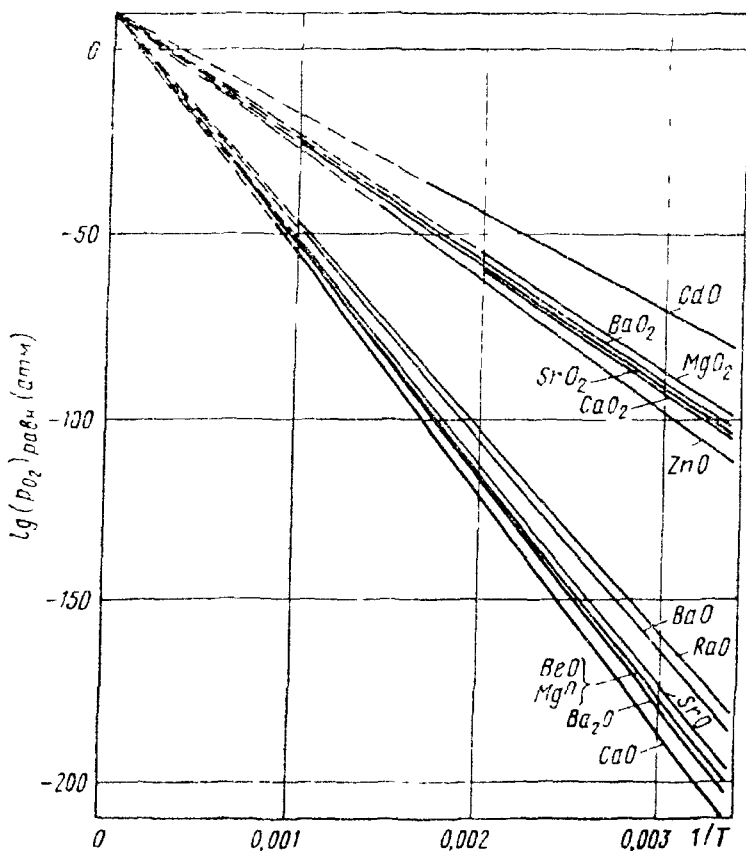


Рис 5. $\lg(p_{O_2})_{\text{равн}} - f(1/T)$ для оксидов элементов II группы периодической системы Д. И Менделеева

ции этого соединения $(p_{O_2})_{\text{равн}}$ или ΔG_T° его образования может быть использован в ряде случаев и для других соединений металлов (s — сульфидов, г — галондов, хлоридов, нитридов и т. д.), для которых имеет место спрямление кривых $(p_{O_2})_{\text{равн}} = f(T)$ в координатах $\lg(P_{r.})_{\text{равн}} - f(1/T)$ и пересечение полученных прямых для однотипных реакций в одной точке.

М. Х. Карапетянц предложил *новый приближенный метод расчета значений изменения изобарно-изотермических потенциалов из теплот образования* различных веществ. Им установлено существование параллелизма между стандартными теплотами ΔH_T° и изменениями изобарно-изотермических потенциалов ΔG_T° обра-

зования различных веществ. Этот параллелизм находит свое выражение в приближенном соотношении

$$\Delta G_T \sim A \Delta H_T^{\circ} + B, \quad (33)$$

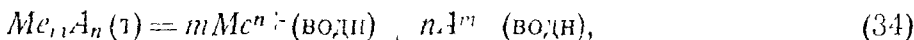
где A и B — постоянные для данной группы соединений при условии, что ΔG_T и ΔH_T° сопоставляются в однотипных реакциях (например, в реакции образования оксидов или сульфидов, или хлоридов и т. д.) и отнесены к одному и тому же количеству простого вещества, общего для всех соединений (соответственно кислорода или серы, или хлора и т. д.).

Уравнение (33) может быть применено для вычисления значений $\Delta G_{\text{зс}}^{\circ}$ образования соединений, для которых отсутствуют в литературе данные об изменении стандартных изобарно-изотермических потенциалов.

Для определения постоянных A и B уравнения (33) нужно ΔG_T° и ΔH_T° для данной группы соединений отнести к одному и тому же количеству простого вещества, общего для всех соединений, и построить график $\Delta G_T^{\circ} = f(\Delta H_T^{\circ})$ (рис. 6). Такой график может быть построен по двум точкам. Из тангенса угла наклона прямой находят значение постоянной $A = \operatorname{tg} \alpha$, а величина отрезка, отсекаемого прямой по оси ординат, дает значение постоянной B при $\Delta H_T^{\circ} = 0$. В табл. 2 приведены значения постоянных A и B уравнения (33) для реакций образования некоторых веществ при 298K.

Для всех труднорастворимых в воде электролитов отсутствующие в справочной литературе значения изменения стандартных изобарно-изотермических потенциалов их образования могут быть рассчитаны по нашему методу из имеющихся в литературе значений произведений растворимости, которые широко используются в такого рода термодинамических расчетах.

Если вода насыщена труднорастворимым в ней электролитом $Me_m A_n$, распадающимся на ионы по уравнению



то в равновесном состоянии изменение изобарно-изотермического потенциала образования электролита в обеих фазах должно быть одинаково, т. е.

$$\begin{aligned} (\Delta G_{\text{зс}}^{\circ})_{Me_m A_n (z)} &= m (\Delta G_{298}^{\circ})_{Me^{n+} (\text{водн})} + n (\Delta G_{298}^{\circ})_{A^{m-} (\text{водн})} = \\ &= m (\Delta G_{Me^{n+}}^{\circ} - RT \ln a_{Me^{n+}}) + n (\Delta G_{A^{m-}}^{\circ} - RT \ln a_{A^{m-}}) = \\ &= m \Delta G_{Me^{n+}}^{\circ} + n \Delta G_{A^{m-}}^{\circ} - RT \ln (a_{Me^{n+}}^m a_{A^{m-}}^n) = \\ &= m \Delta G_{Me^{n+}}^{\circ} + n \Delta G_{A^{m-}}^{\circ} + 2,303RT \lg L_{Me_m A_n}, \end{aligned} \quad (35)$$

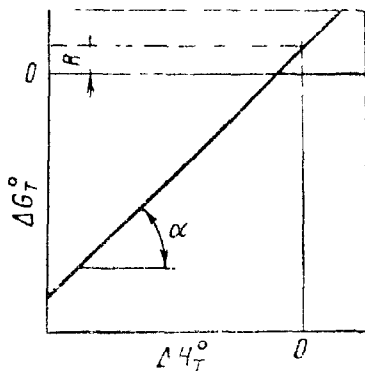


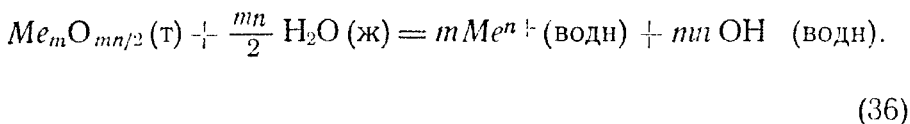
Рис. 6. Взаимосвязь между ΔG_T° и ΔH_T° в однотипных реакциях образования различных веществ

Постоянные A и B уравнения $\Delta G_{298} \approx A\Delta H_{298} - B$
 для реакций образования некоторых веществ при 298 К
 (по М. Х. Карапетянцу)

Реакция	Постоянные	
	A	B
$\frac{m}{n} Me (\tau) + S (\text{ромб}) + 2O_2 (\tau)$ $\frac{1}{n} Mc_m (SO_4)_n (\tau)$	0,990	23,53
$\frac{1}{n} Me (\tau) + \frac{1}{2} N_2 (\tau) + \frac{3}{2} O_2 (\tau)$ $\frac{1}{n} Mc (NO_3)_n (\tau)$	0,981	21,42
$\frac{m}{n} Me (\tau) + C (\text{графит}) + \frac{3}{2} O_2 (\tau)$ $\frac{1}{2} Mc_m (CO_3)_n (\tau)$	0,985	15,54
$\frac{m}{n} Me (\tau) + Si (\tau) + \frac{3}{2} O_2 (\tau) -$ $-\frac{1}{n} Mc_m (SiO_3)_n (\tau)$	0,993	17,92
$\frac{m}{n} Me (\tau) + \frac{1}{2} O_2 (\tau) + \frac{1}{2} H_2 (\tau) =$ $= \frac{1}{n} Mc_m (OH)_n (\tau)$	0,994	9,98
$\frac{m}{n} Me (\tau) + \frac{1}{2} O_2 (\tau) = \frac{1}{n} Mc_m O_n (\tau)$	0,990	6,08
$\frac{m}{n} Me (\tau) + \frac{1}{2} N_2 (\tau) = \frac{1}{n} Mc_m N_n (\tau)$	0,960	3,88
$\frac{1}{n} Me (\tau) + \frac{1}{2} F_2 (\tau) = \frac{1}{n} Me F_n (\tau)$	0,980	3,54
$\frac{1}{n} Me (\tau) + \frac{1}{2} Cl_2 (\tau) = \frac{1}{n} Me Cl_n (\tau)$	0,985	4,37
$\frac{1}{n} Me (\tau) + \frac{1}{2} Br_2 (\tau) = \frac{1}{n} Me Br_n (\tau)$	0,983	1,10
$\frac{1}{n} Me (\tau) + \frac{1}{2} I_2 (\tau) = \frac{1}{n} Me I_n (\tau)$	0,982	-0,06
$\frac{m}{n} Me (\tau) + S (\text{ромб}) = \frac{1}{n} Mc_m S_n (\tau)$	0,990	0,17

где $(\Delta G_{298}^{\circ})_{Me_m A_n}(\tau)$ — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала образования труднорастворимого в воде электролита, кал/моль; $\Delta G_{Me^{n+}}^{\circ} = FnV_{Me^{n+}}^{\circ}$ и $\Delta G_{A^{m-}}^{\circ}$ — изменение стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования водных ионов, кал/г-ион; $V_{Me^{n+}}^{\circ}$ — стандартный электродный потенциал металла в водном растворе при 298К, В; $a_{Me^{n+}}$ и $a_{A^{m-}}$ — активности катиона Me^{n+} и аниона A^{m-} , г-ион/л; $L_{Me_m A_n}$ — произведение растворимости.

При расчете изменений стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования труднорастворимых в воде окислов металлов из значений произведений растворимости этих окислов следует учитывать реакцию диссоциации окисла:



Изменения стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования труднорастворимых в воде окислов металлов могут быть рассчитаны, согласно нашим данным, по уравнению

$$(\Delta G_{298}^{\circ})_{Me_m O_{mn/2}} = m(\Delta G_{Me^{n+}}^{\circ} + n \Delta G_{OH^{-}}^{\circ} + 2,303RT \lg L_{Me_n O_{mn/2}} - \frac{mn}{2} (\Delta G_{298}^{\circ})_{H_2O(\text{ж})}), \quad (37)$$

где $\Delta G_{OH^{-}}^{\circ} = -37\,594$ кал/г-ион — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала образования водного гидроксильного иона; $(\Delta G_{298}^{\circ})_{H_2O(\text{ж})} = -56\,690$ кал/моль — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала образования воды.

5. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Реакционная способность (химическое сродство) металлов и термодинамическая устойчивость продуктов химической коррозии металлов характеризуются изменением стандартных изобарно-изотермических потенциалов ΔG_T° соответствующих реакций (например, окисления металлов кислородом или другим окислителем), отнесенным к 1 г-экв металла, т. е. $\Delta G_T^{\circ}/mn$ (рис. 7 и 8). Более отрицательные значения $\Delta G_T^{\circ}/mn$ указывают на более высокую реакционную способность (химическое сродство) металла и более высокую термодинамическую устойчивость продукта химической коррозии металла.

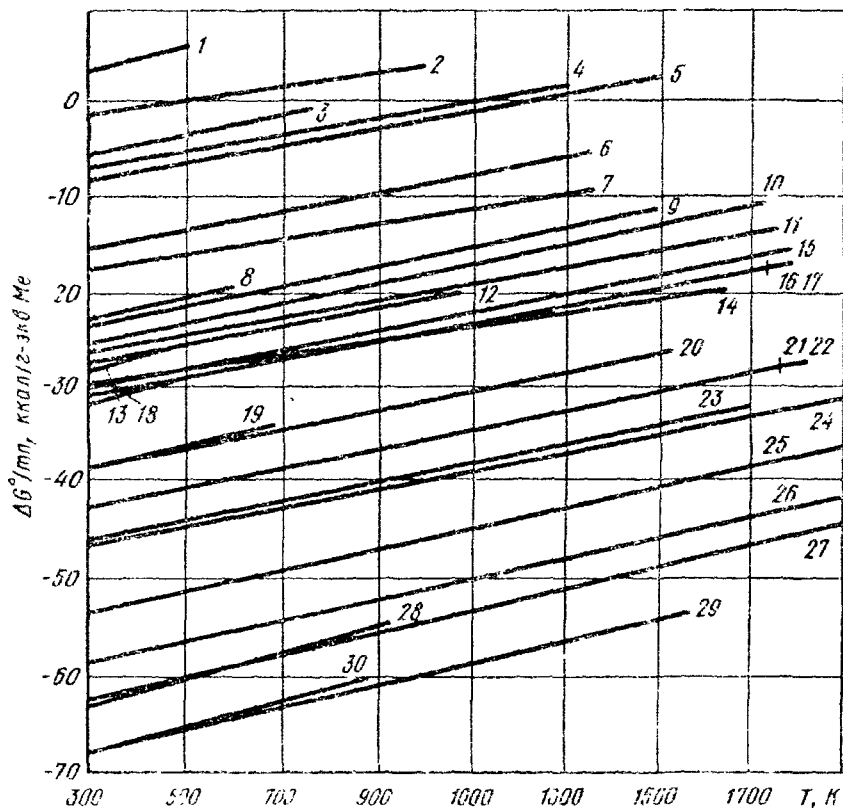


Рис. 7. Влияние температуры на $\Delta G^\circ, \text{мг}$ образования оксидов металлов:

1 — Au_2O_3 ; 2 — Ag_2O ; 3 — PbO ; 4 — IrO_2 ; 5 — PdO ; 6 — CuO ; 7 — Cu_2O ; 8 — PbO ; 9 — Co_3O_4 ; 10 — NiO ; 11 — CoO ; 12 — MoO_3 ; 13 — CdO ; 14 — FeO ; 15 — Fe_2O_3 ; 16 — WO_3 ; 17 — Fe_3O_4 ; 18 — SnO_2 ; 19 — ZnO ; 20 — Mn_3O_4 ; 21 — Nb_2O_5 ; 22 — Cr_2O_3 ; 23 — Ta_2O_5 ; 24 — V_2O_5 ; 25 — TiO_2 ; 26 — TiO ; 27 — ZrO_2 ; 28 — Al_2O_3 ; 29 — BeO ; 30 — MgO

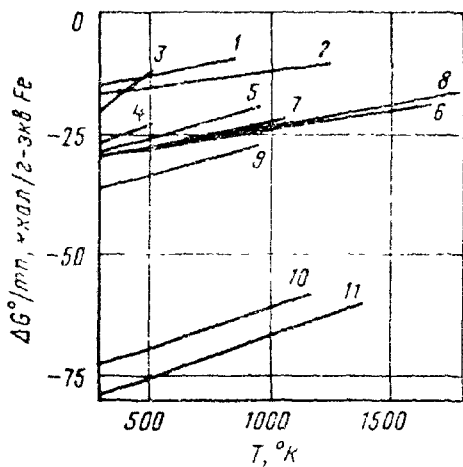


Рис. 8. Влияние температуры на $\Delta G^\circ, \text{мг}$ образования различных соединений железа:

1 — FeI_2 ; 2 — FeS ; 3 — FeBr_2 ; 4 — FeCl_2 ; 5 — FeBr_3 ; 6 — FeO ; 7 — Fe_2O_3 ; 8 — Fe_3O_4 ; 9 — FeCl_3 ; 10 — FeF_3 ; 11 — FeF_2

ПЛЕНКИ НА МЕТАЛЛАХ

Большинство металлов при взаимодействии с кислородом воздуха или другими окислителями покрывается пленкой оксида или другого соединения.

1. АДСОРБЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЕЙ НА МЕТАЛЛАХ

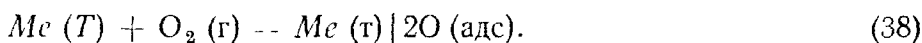
Первой стадией взаимодействия металлов с коррозионной средой является адсорбция окислительного компонента среды (O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 и Cl_2) на поверхности металла. Сопоставление теплот образования оксидов и адсорбции кислорода на металлах

Таблица 3

Теплоты образования оксидов и адсорбции кислорода на металлах
(по Бенару)

Металл	Оксид	Теплота образования оксида ΔH_{298}° , ккал моль O_2	Теплота адсорбции O_2 , ккал моль O_2
Серебро	Ag_2O	-14,8	-54
Палладий	PdO	-42	-24
Платина	PtO_2	-32	-26,5
Медь	Cu_2O	-80	-120
Кобальт	CoO	-114	-120
Никель	NiO	-115	-150; -55,4
Вольфрам	WO_2	-140	< -150; -155

(табл. 3) указывает на химическую природу связи между адсорбентом и адсорбатом в большинстве случаев (за исключением Pd и Pt), т. е. на хемосорбцию атомов кислорода на поверхности металла:



Связь, возникающая между кислородом и поверхностными атомами металла, чисто ионная: металл отдает атому кислорода два электрона (рис. 9, а). Возникающая при этом связь отличается от связи кислорода с металлом в оксиде. Она значительно сильнее, по-видимому, за счет энергии поляризации, так как атом кислорода испытывает действие поля, создаваемого нижележащими атомами металла.

По Н. А. Шишакову с сотрудниками, при взаимодействии золота и платины с кислородом возможно образование молекулярного иона кислорода O_2^- .

Такова же связь и у других окислителей, обладающих, аналогично кислороду, гораздо большим электронным сродством, чем

адсорбент—металл. Внешняя поверхность адсорбированной пленки при этом заряжена отрицательно, а внутренняя — положительно.

Адсорбция молекул-окислителей, например H_2O , у которых связь с металлом осуществляется через атом кислорода, сопровождается обменом электронов в обратном направлении: атом

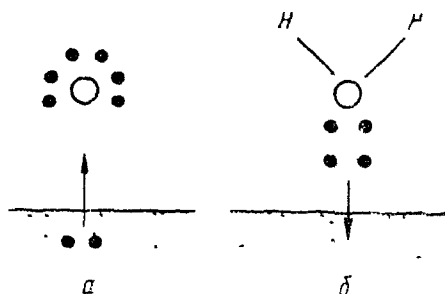


Рис 9 Электронный обмен в процессе химической адсорбции атома кислорода (а) и молекулы паров воды (б) на металле

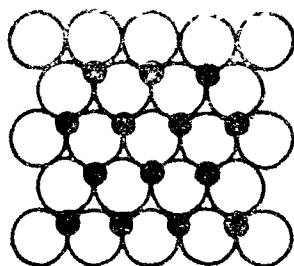


Рис 10 Распределение атомов кислорода на поверхности (111) металла с гранецентрированной кубической решеткой

кислорода отдает электроны металлу (рис. 9, б). В этих случаях полярность адсорбированной пленки обратна указанной выше: внешняя поверхность пленки заряжена положительно, а внутренняя отрицательно.

Выбор адсорбционных центров при адсорбции окислителя определяется расположением атомов металла на поверхности и зависит, таким образом, от кристаллографической ориентации поверхности

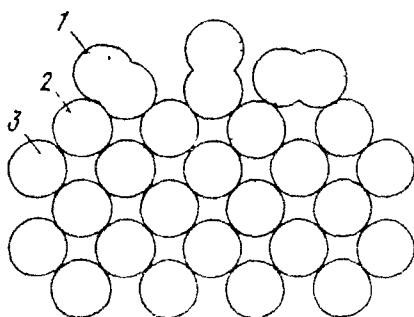


Рис 11 Сосуществование химической адсорбции атомов и физической адсорбции молекул кислорода на поверхности металла при низкой температуре

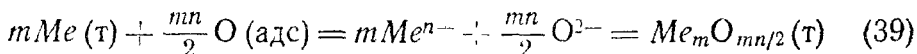
1 — адсорбированные молекулы кислорода,
2 — хемосорбированные атомы кислорода,
3 — поверхностные атомы металла

(рис. 10). Для каждого типа кристаллической плоскости наблюдается наиболее вероятная конфигурация адсорбционного слоя, соответствующая требованиям геометрической природы и количеству связей, реализуемых между металлом и окислителем.

После насыщения поверхности металла хемосорбированным окислителем, что происходит обычно почти мгновенно и приводит к образованию монослоя окислителя, при низких температурах может иметь место и физическая адсорбция молекул окислителя за счет ван-дер-ваальсовых сил поверх хемосорбированного слоя (рис. 11).

2. ОБРАЗОВАНИЕ ПЛЕНКИ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ

При наличии химического сродства между металлом и окислителем (термодинамической стабильности окисла) хемосорбированная пленка быстро переходит в состояние окисной пленки в результате протекания химической реакции



и перестройки атомов металла и кислорода, соответствующей их пространственному распределению в окисле (рис. 12). Рост количества ближайших соседей и для атомов металла, и для атомов

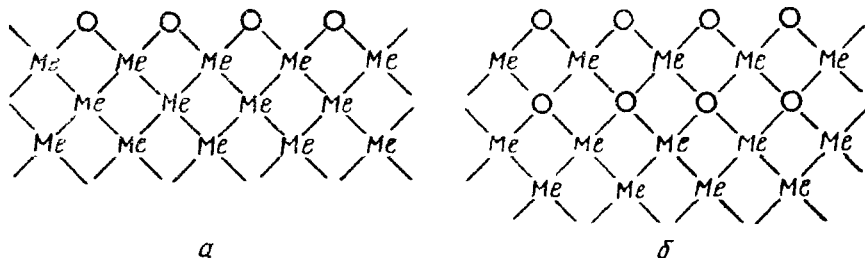


Рис. 12. Схематическое сравнение строения пленки хемосорбированного кислорода (а) и пленки окисла (б)

кислорода уменьшает асимметричность связей металл—кислород в адсорбированной пленке и тем самым восстанавливает в этих связях ионный характер, которым они обладают в окисле.

Таким образом, при *химическом взаимодействии* окислительный компонент внешней среды, отнимая у металла валентные электроны, одновременно вступает с ним в химическое соединение — продукт коррозии, который в большинстве случаев образует на поверхности корродирующего металла *пленку*. Образование на металле пленки продуктов коррозии протекает с самоторможением во времени, если пленка обладает *защитными свойствами*, т. е. затрудняет проникновение реагентов (металла и окислителя) друг к другу.

Жаростойкость металлов очень сильно зависит от свойств образующихся пленок продуктов коррозии. Отсюда следует необходимость изучения этих пленок и их свойств, механизма и количественных закономерностей роста пленок, влияния различных факторов на характер и скорость коррозионного процесса.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛАХ ПО ТОЛЩИНЕ

Толщина пленок продуктов коррозии на металлах h изменяется в широких пределах. Пленки по их толщине принято подразделять на три группы:

1) *тонкие* (невидимые), толщина которых от нескольких ангстрем до 400 Å;

2) *средние* (дающие цвета побежалости), толщина которых от 400 до 5000 Å;

3) *толстые* (видимые), толщина которых свыше 5000 Å и достигает во многих случаях значительной величины (например, окалина на стали).

Для определения толщины h образующихся на металлах пленок или удельного количества окислившегося при этом металла Δm , а также для изучения свойств пленок применяются различные методы, в разработке и использовании которых большую роль сыграли работы В. А. Кистяковского, Эванса, П. Д. Данкова и др.

Жаростойкость сталей, а также законы роста толщины пленок на металлах h во времени τ , т. е. $h = f(\tau)$, в значительной степени зависят от защитных свойств образующихся пленок.

Защитные свойства пленки оценивают по скорости окисления металла, которая устанавливается при возникновении пленки, и характеру изменения этой скорости во времени. В некоторых случаях относительные защитные свойства пленок можно определить по времени проникновения через пленку до металла какого-либо подходящего для этих целей реагента, нанесенного на поверхность пленки, например раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на окисную пленку на железе.

4. УСЛОВИЕ СПЛОШНОСТИ ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛАХ

Заметными защитными свойствами могут обладать только сплошные, т. е. покрывающие сплошным слоем всю поверхность металла, пленки. Возможность образования такой пленки определяется *условием сплошности* Пиллинга и Бедрорса: молекулярный объем соединения, возникающего из металла и окислителя, $V_{\text{ок}}$ должен быть больше объема металла V_{Me} , израсходованного на образование молекулы соединения. В противном случае образующегося соединения не хватает, чтобы покрыть сплошным слоем весь металл, в результате чего пленка продукта коррозии металла получается рыхлой, пористой.

Таким образом, если

$$\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} < 1, \quad (40)$$

то пленка не может быть сплошной, если

$$\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} \geq 1, \quad (11)$$

то пленка может быть сплошной.

Отношение объемов соединения металла с окислителем и металла можно рассчитать по формуле

$$\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{ок}} \rho_{\text{Me}}}{m \rho_{\text{ок}} A_{\text{Me}}}, \quad (42)$$

где $M_{ок}$ — молекулярная масса соединения; A_{Me} — атомная масса металла; $\rho_{ок}$ — плотность соединения; ρ_{Me} — плотность металла; n — число атомов металла в молекуле соединения.

К металлам, не удовлетворяющим условию сплошности при окислении их кислородом, относятся все щелочные и щелочно-земельные металлы (за исключением бериллия), в том числе имеющих большое техническое значение магний (табл. 4).

Таблица 4

Отношение объемов оксида и металла для некоторых металлов

Мет. л	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$	Металл	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$	Металл	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$
Li	Li ₂ O	0,57	Cd	CdO	1,27	Mo	MoO ₂	2,18
Na	Na ₂ O	0,59	U	UO ₂	1,96	Mo	MoO ₃	3,45
K	K ₂ O	0,48	U	U ₃ O ₈	3,12	W	WO ₂	1,86
Mg	MgO	0,79	Al	Al ₂ O ₃	1,31	W	WO ₃	3,36
Ca	CaO	0,63	Ti	TiO ₂	1,76	Ge	GeO	1,77
Sr	SrO	0,66	Zr	ZrO ₂	1,60	Fe	Fe ₂ O ₄	2,09
Ba	BaO	0,73	Sn	SnO	1,33	Fe	Fe ₃ O ₄	2,14
Cu	Cu ₂ O	1,67	Pb	PbO	1,15	Co	CoO	1,75
Cu	CuO	1,74	Nb	NbO	1,57	Co	Co ₂ O ₁	2,00
Ag	Ag ₂ O	1,58	Nb	Nb ₂ O ₅	2,81	Co	Co ₃ O ₄	2,42
Be	BeO	1,67	T	Ta ₂ O ₅	2,32	Ni	NiO	1,52
Zn	ZnO	1,58	Cr	Cr ₂ O ₃	2,02	Pt	PtO	1,56

Защитные свойства пленки определяются рядом факторов, из которых сплошность является необходимым, но недостаточным условием. В реальных условиях роста пленки в ней могут возникнуть такие внутренние напряжения, которые начнут разрушать ее, частично или полностью нарушая ее сплошность, и тем самым значительно уменьшат или полностью устроят ее защитные свойства. В частности, у пленок с $V_{ок}/V_{Me} > 1$, как указал И. Н. Францевич, не может быть высоких защитных свойств, например у MoO₃ или WO₃ (см. табл. 4). В качестве верхней границы отношения объемов можно, по-видимому, принять примерную величину $V_{ок}/V_{Me} < 2,5$.

Таким образом, ориентировочно можно считать, что достаточно хорошими защитными свойствами могут обладать лишь пленки на металлах, удовлетворяющие условию

$$2,5 > V_{ок}/V_{Me} > 1. \quad (43)$$

Следует отметить затруднения в применении и расчете условия сплошности для тонких, в частности эпитаксиальных, т. е. ориентированных относительно кристаллической решетки металла, пленок.

5. МАССОПЕРЕНОС И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В ПЛЕНКАХ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Образующиеся на поверхности металлов сплошные пленки продуктов коррозии не прекращают взаимодействия металлов с окислителем, так как металл или окислитель либо и металл, и окислитель могут растворяться в пленке с одновременной их ионизацией, т. е.



и перемещением образующихся при этом ионов и электронов в кристаллической решетке продукта коррозии*. Возможность такого перемещения ионов и электронов определяет *диффузию* в пленке, т. е. самопроизвольное выравнивание концентрации, и *электропроводность* пленки (миграцию ионов в электрическом поле), т. е. направленное движение, определяемое знаком частиц, при наличии электрического поля.

Сопrotивление диффузии частиц и сопротивление миграции частиц в электрическом поле имеют одну и ту же природу, что указывает на общность механизма диффузии и электропроводности и позволяет использовать данные об электропроводности при изучении и объяснении явлений диффузии.

Продукты химической коррозии металлов — окисные и солевые пленки — имеют ионную структуру. В отличие от жидких электролитов с ионной проводимостью ($n_k + n_a = 1$) ионные кристаллы обладают различными типами проводимости: ионной ($n_k + n_a = 1$), электронной ($n_e = 1$) и смешанной ($n_k + n_a + n_e = 1$) проводимостью (табл. 5); здесь n_k , n_a и n_e — числа переноса катионов, анионов и электронов соответственно. Если в общем случае $n_k + n_a + n_e = 1$, то число переноса электронов n_e может быть определено по формуле

$$n_e = \frac{Q - q}{Q}, \quad (46)$$

где Q — общее количество пропущенного электричества, К; $q = (\Delta m_a + \Delta m_k) F$ — количество электричества, пошедшего на электролиз, К; Δm_a — изменение количества вещества в анодном пространстве, г-экв; Δm_k — изменение количества вещества в катодном пространстве, г-экв; $F = 96\,520$ К/г-экв — постоянная Фарадея.

Числа переноса катионов n_k и анионов n_a соответственно равны

$$n_k = \frac{\Delta m_k F}{Q}; \quad (47)$$

$$n_a = \frac{\Delta m_a F}{Q}. \quad (48)$$

* Двухзарядные ионы, такие как O^{2-} или S^{2-} , не стабильны в вакууме. Они стабильны в кристаллах только благодаря дополнительному электростатическому взаимодействию, вызываемому кристаллической решеткой.

Электропроводность солей и окислов металлов

ионная $n_K \rightarrow 1$	Ионная		Смешанная		Электронная $n_2 \rightarrow 1$
	ангонная $n_A \rightarrow 1$	смешанная $n_K + n_A \rightarrow 1$	катионно-электронная $n_K - n_2 \rightarrow 1$	анионно-электронная $n_A - n_2 \rightarrow 1$	
AgCl AgBr AgNO ₃	PbCl ₂ , BaCl ₂ PbF ₂ , BaF ₂ PbBr ₂ , BaBr ₂	NaCl KCl	ZnO Cu ₂ O NiO FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ PbO ₂ TiO VO

С повышением температуры T ионная проводимость $\kappa_{и}$ растет ($dx_{и}/dT > 0$), а электронная проводимость κ_e падает ($dx_e/dT < 0$).

Перемещение ионов и электронов в кристаллической решетке продуктов коррозии металлов (солей и окислов) обусловлено наличием нарушений (разупорядоченности) решетки и осуществляется по этим нарушениям или дефектам, символы основных типов которых приведены ниже¹:

Катионы в междоузлиях	$K \circ^+$
Вакансии в катионной подрешетке	$K \square^-$
Анионы в междоузлиях	$A \circ^-$
Вакансии в анионной подрешетке	$A \square^+$
Катионы 1 в узлах катионов 2	$K_1 \oplus (K_2)$
Анионы 1 в узлах анионов 2	$A_1 \ominus (A_2)$
Электрон в междоузлиях	\ominus
Электронная дырка	\oplus

6. ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

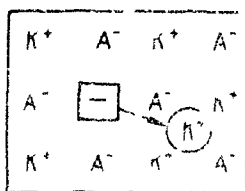
В области низких температур кристаллы стехиометрического состава стремятся к идеально упорядоченному состоянию, но часто не могут достигнуть его по кинетическим причинам. При повышении температуры отклонения от упорядоченной структуры увеличиваются, т. е. возрастает число дефектов кристаллической решетки. Самый факт существования кристаллов нестехиометрического состава может быть истолкован, только если допустить в них наличие разупорядоченности.

Возможны следующие механизмы образования дефектов, находящихся в термодинамическом равновесии с кристаллом продуктов химической коррозии металлов в целом.

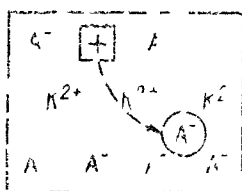
¹ Знак «плюс» в верхнем индексе означает положительный, а знак «минус» отрицательный заряд дефекта относительно решетки, предполагаемой нейтральной. При несовпадении зарядов ионов 1 и 2 возможно появление зарядов и у дефектов 5 и 6.

1. В стехиометрических соединениях с ионной проводимостью механизмы образования дефектов предложены Я. И. Френкелем и Шоттки

а) По Я. И. Френкелю, некоторые ионы (катионы и анионы) располагаются в междоузлиях, оставляя свои обычные места



а



б

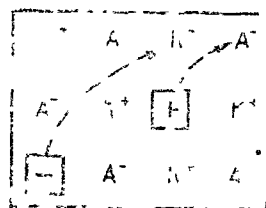


Рис. 10. Схематическое изображение дефектов по Я. И. Френкелю

а — катионный, б — анионный

Рис. 11. Схематическое изображение дефектов по Шоттки

в решетке незанятыми. Это приводит к образованию двух видов дефектов: ионов в междоузлиях и вакансий (рис. 13):



Ионы способны перемещаться, переходя либо в незанятые узлы, либо из одного междоузлия в другое, обеспечивая либо катионную ($n = 1$, рис. 13, а), либо анионную ($n = -1$, рис. 13, б) проводимость. К первому типу относятся такие соединения, как AgCl, AgBr, AgNO₃ и др., а ко второму — PbF₂, BaF₂ и др.

б) По Шоттки, эквивалентное число катионов и анионов может выходить на поверхность, оставляя свои нормальные места в решетке и образуя таким образом соединения и катионные и анионные вакансии (рис. 14):



Эти вакансии могут перемещаться в решетке, а их существование обуславливает перемещение как катионов, так и анионов, при этом $n_k = 1 - n$ и $n_a = -n$. К этому типу относятся такие соединения как NaCl, KCl и др.

в) В стехиометрических соединениях с электронной проводимостью ($n = 1$) — переходных полупроводниках (например, CuO), по Вагнеру, часть электронов переходит в междоузлия, что соответствует следующей схеме равновесия между междоузельными электронами \ominus и электронными дырками \oplus :



или



т. е. квазисвободный электрон может быть представлен одновалентным ионом Cu⁺, а электронная дырка — трехвалентным ионом

Cu²⁺. Оба типа этих дефектов могут обуславливать перемещение электронов в одинаковой степени.

2. В нестехиометрических соединениях механизмы образования дефектов сформулированы Вагнером:

а. В полупроводящих соединениях, устойчивых при недостатке катионов, имеется некоторое количество незанятых мест

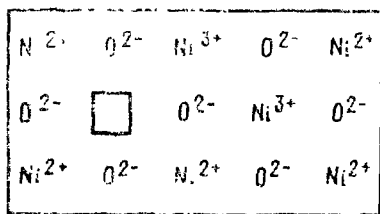


Рис. 15. Схематическое изображение дефектов по Вагнеру: недостаток катионов

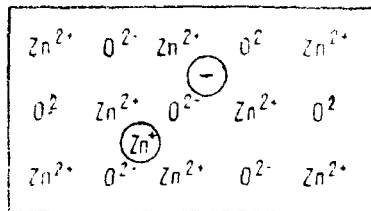
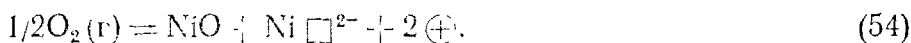


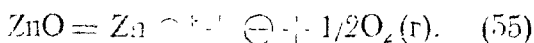
Рис. 16. Схематическое изображение дефектов по Вагнеру: избыток катионов

в катионной подрешетке, а электрическая нейтральность достигается в результате образования катионов более высокой валентности, например трехвалентных ионов никеля в NiO (рис. 15):



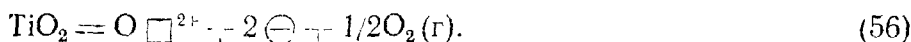
Катионы способны перемещаться по катионным вакансиям, а электроны по электронным дыркам (катионам более высокой валентности) при этом $n_h + n_i = 1$. К этому типу относятся такие соединения, как NiO, FeO, CoO, Cu₂O и др.

б. В полупроводниковых соединениях, устойчивых при избытке катионов, избыточные катионы с эквивалентным им числом электронов размещаются в междоузлиях кристаллической решетки (рис. 16):



Перемещение катионов и электронов осуществляется в междоузлиях, при этом $n_h + n_i = 1$. К этому типу относятся такие соединения, как ZnO, Al₂O₃ (при высоких температурах), CdO, ВсО и др.

в. В полупроводниковых соединениях, устойчивых при недостатке анионов, имеется некоторое количество незанятых мест в анионной подрешетке и эквивалентное число электронов в междоузлиях (рис. 17):



Перемещение анионов осуществляется по анионным вакансиям, а электронов — в междоузлиях, при этом $n_h + n_i = 1$. К этому типу относятся такие соединения, как $\alpha = Fe_2O_3$, TiO₂ и др.

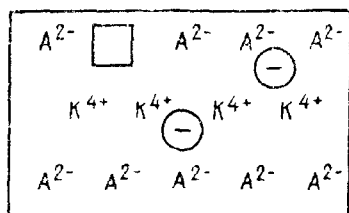
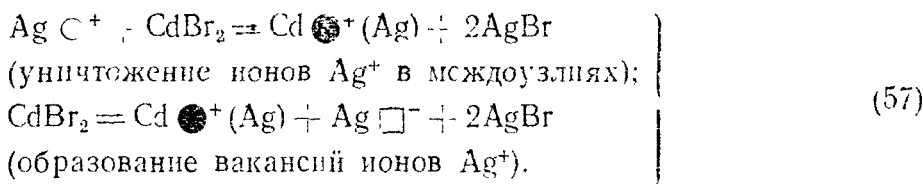
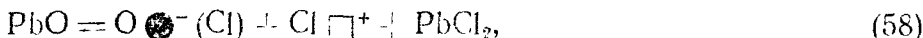


Рис. 17 Схематическое изображение дефектов по Вагнеру: недостаток анионов

г. В смешанных фазах, например в $\text{AgBr}-\text{CdBr}_2$ или PbCl_2-PbO , возможно, что отдельные узлы подрешетки компонента 1 займут избыточные ионы компонента 2:



Таким образом, примеси CdBr_2 в AgBr уменьшают перемещение катионов через междоузлия и увеличивают через вакансии:



что обеспечивает преобладание у PbCl_2 анионной проводимости ($n_a = 1$). Этот тип разупорядоченности называют типом замещения, при котором замещающие ионы занимают «неправильные» места (в чужих узлах).

Разупорядочение ионных кристаллов происходит преимущественно в той подрешетке, ионы которой обладает меньшим радиусом, более низкой валентностью и меньшей деформируемостью. Разные типы разупорядоченности иногда могут переходить один в другой при повышении или понижении температуры. Так, PbI_2 ввиду большой поляризуемости ионов I^- при низких температурах обладает катионной проводимостью, в то время как анионная проводимость становится значительной только в области более высоких температур.

В кристаллах с занятыми междоузлиями следует ожидать более высоких, а в кристаллах с вакансиями — более низких средних значений постоянной решетки, чем в кристаллах с идеально заполненной решеткой.

7. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПО ТИПУ ПРОВОДИМОСТИ

По типу проводимости можно дать следующую классификацию неорганических соединений металлов:

1. Полупроводники *n*-типа (электронная проводимость):

1) *избыток металла* (см. рис. 16), создаваемый междоузельными катионами и электронами: $n_a = 0$; $n_k \ll 1$; $n_e \rightarrow 1$. Электропроводность увеличивается при восстановительной обработке. ZnO , (CdO) , FeO , TiO_2 (при низких p_{O_2}), Al_2O_3 (при низких p_{O_2});

2) *недостаток анионов* (см. рис. 17), создаваемый анионными вакансиями и электронами: $n_a = 0$; $n_e \ll 1$; $n_i \rightarrow 1$. Электропроводность увеличивается при восстановительной обработке. Fe_2O_3 , TiO_2 (при высоких p_{O_2}), CeO_2 , NiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 (при низких p_{O_2}).

2. Полупроводники *p*-типа (дырочная проводимость):

1) *недостаток металла* (см. рис. 15), создаваемый катионными вакансиями и электронными дырками: $n_e = 0$; $n_k \ll 1$; $n_i \rightarrow 1$.

Электропроводность увеличивается при окислительной обработке. Cu_2O , FeO , NiO , CoO , Bi_2O_3 , Al_2O_3 (при высоких p_{O_2}), CuI , FeS ;

2) *избыток анионов*, создаваемый междуузельными анионами и электронами: $n_{\text{к}} = 0$; $n_{\text{а}} \ll 1$; $n_{\text{э}} \rightarrow 1$. Электропроводность должна увеличиваться при окислительной обработке. UO_2 , ZrO_2 (при высоких температурах), Ta_2O_5 (при высоких p_{O_2}).

3. *Истинные полупроводники* (собственная полупроводимость): CuO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 . Концентрация электронных дырок равна концентрации междуузельных электронов: $n_{\text{а}} + n_{\text{к}} \rightarrow 0$; $n_{\text{э}} \rightarrow 1$. Электропроводность не зависит от окислительной способности атмосферы.

4. *Ионные проводники*:

1) *катионная проводимость* (см. рис. 13, а). AgCl , AgBr , AgI , AgNO_3 , CuCl , CuBr , CuI , LiCl , LiBr , LiI , LiF . Электронная проводимость очень мала. Концентрация катионных вакансий в решетке равна концентрации междуузельных катионов. $n_{\text{к}} \ll 1$; $n_{\text{а}} \leq 1$;

2) *анионная проводимость* (см. рис. 13, б). PbCl_2 , PbBr_2 , PbF_2 , BaCl_2 , BaBr_2 , BaF_2 , SrF_2 . Электронная проводимость очень мала. Концентрация анионных вакансий в решетке равна концентрации междуузельных анионов $n_{\text{к}} \ll 1$; $n_{\text{а}} \leq 1$;

3) *смешанная ионная проводимость* (см. рис. 14). NaCl , NaF , KCl , KBr , KI , MgO , TiO , NbO . Электронная проводимость очень мала. Концентрация катионных вакансий равна концентрации анионных вакансий в решетке. $n_{\text{к}} \approx n_{\text{а}}$; $n_{\text{к}} + n_{\text{а}} = 1$.

5. *Амфотерные проводники*. CaO , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{O}$, UO_2 , Ti_2O_3^* , VO^* , MoO_2 , RuO_2 , IrO_2 , Cr_2O_3 (при $t > 1250^\circ\text{C}$), FeS_2 , PbS , PbSe . Механизм проводимости в этих соединениях в зависимости от внешних условий может быть разным.

Глава 3

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Как уже указывалось во введении, хотя термодинамика дает возможность определить, насколько изучаемая система отдалена от состояния равновесия, однако она в большинстве случаев не дает ответа на весьма важный и с теоретической и особенно с практической стороны вопрос: с какой скоростью будет протекать термодинамически возможный коррозионный процесс? Рассмотрением этого вопроса, а также установлением влияния различных факторов на скорость коррозии и характер коррозионного разрушения металлов занимается кинетика коррозионных процессов, а применительно к химической коррозии — кинетика химической коррозии металлов.

* Металлические проводники.

1. ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Скорость химической коррозии металлов определяют количественно, наблюдая во времени τ какую-либо подходящую для этих целей величину y : глубину проникновения коррозионного разрушения в металл Π , толщину образующейся на металле пленки продуктов коррозии h , изменение массы металла m или объема реагирующего с металлом газа V , отнесенные к единице поверхности металла, изменение механических свойств металла (например, предела прочности σ_1) или его электрического сопротивления R , выраженные в процентах, и т. д. *Истинная* (или

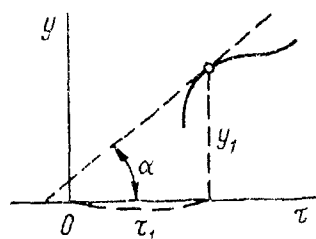


Рис. 18. Графическое дифференцирование

мгновенная) скорость коррозии металла в момент времени τ_1 равна первой производной величины y по времени τ , т. е. $dy/d\tau$ при $\tau = \tau_1$. Она может быть определена графическим дифференцированием по тангенсу угла наклона касательной к кривой $y = f(\tau)$ в точке с координатами τ_1 и y_1 (рис. 18). Это следует из того, что, как известно,

$$\frac{df(\tau)}{d\tau} = \frac{dy}{d\tau} = \operatorname{tg} \alpha. \quad (59)$$

Для количественного выражения скорости коррозии металлов приняты *показатели коррозии*: глубинный, изменения массы, объемный, механический и другие, которые являются *средней скоростью процесса за время τ* , т. е. $\Delta y/\Delta \tau$.

Глубинный показатель коррозии (проникновение коррозии) K_{Π} — глубина (средняя или максимальная) коррозионного разрушения металла Π в единицу времени τ (например, мм/год):

$$K_{\Pi} = \frac{\Pi}{\tau}. \quad (60)$$

Глубинный показатель коррозии пригоден как для равномерной, так и для неравномерной и местной коррозии и весьма удобен при сравнении скорости коррозии различных металлов с разными плотностями.

Показатель изменения толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии K_h — изменение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии Δh в единицу времени τ (например, мм/год):

$$K_h = \frac{\Delta h}{\tau}. \quad (61)$$

Показатель изменения массы — изменение массы образца металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла S и к единице времени τ [например, $g/(m^2 \cdot \tau)$]:

а) отрицательный показатель изменения массы

$$K_m^- = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (62)$$

где Δm — убыль массы металла за время испытания τ после удаления продуктов коррозии;

б) положительный показатель изменения массы

$$K_m^+ = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (63)$$

где Δm — увеличение массы образца металла за время испытания τ .

Если известен состав продуктов коррозии металла, можно сделать пересчет положительного показателя изменения массы в отрицательный и наоборот по формуле

$$K_m^- = K_m^+ \frac{n_{\text{ок}} A_{Me}}{n_{Me} A_{\text{ок}}}, \quad (64)$$

где A_{Me} — атомная масса металла; $A_{\text{ок}}$ — атомная масса окислителя (например, кислорода); n_{Me} — валентность металла; $n_{\text{ок}}$ — валентность окислителя.

От отрицательного показателя изменения массы K_m^- [г/(см²·ч)] к глубинному показателю K_{Π} (мм/год) можно перейти в случае равномерной коррозии металла (с плотностью ρ_{Me} , г/см³) по формуле

$$K_{\Pi} = \frac{K_m^- \cdot 8,76}{\rho_{Me}} \text{ мм. год.} \quad (65)$$

Объемный показатель коррозии $K_{\text{объемн}}$ — объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа (например, кислорода) ΔV , приведенный к нормальным условиям (т. е. $t = 0^\circ \text{C}$ и $P = 1 \text{ атм}$) и отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени [например, см³/(см²·ч)]:

$$K_{\text{объемн}} = \frac{\Delta V}{S\tau}. \quad (66)$$

Механический показатель коррозии $K_{\text{мех}}$ — изменение какого-либо показателя механических свойств металла за определенное время коррозионного процесса, выраженное в процентах. Например, изменение предела прочности металла — *прочностной показатель коррозии*

$$K_{\sigma} = - \frac{\Delta \sigma_{\Gamma}}{\sigma_{\Gamma 0}} 100\% \text{ за время } \tau, \quad (67)$$

где σ_{Γ} — изменение предела прочности при растяжении за время τ коррозии; $\sigma_{\Gamma 0}$ — предел прочности при растяжении до коррозии.

Показатель изменения электрического сопротивления K_R , применяемый при исследовании тонкого листового материала и про-

волоки — изменение электрического сопротивления образца металла за определенное время коррозионного процесса:

$$K_R = \frac{\Delta R}{R_0} 100\% \text{ за время } \tau \quad (68)$$

где R_0 — электрическое сопротивление до коррозии.

2. ПЕРВИЧНАЯ СТАДИЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Два кристаллических вещества, одно из которых отлагается или образуется на поверхности другого, могут находиться в состоянии взаимной ориентации их кристаллических решеток. Такие

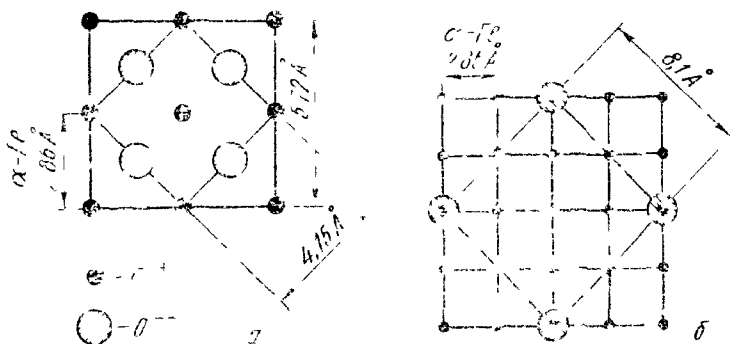


Рис. 19. Схемы образования структуры FeO (а) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (или Fe_3O_4) на $\alpha\text{-Fe}$ (б), для FeO $a = 4,15 \text{ \AA}$, для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $a = 8,0 \text{ \AA}$ для Fe_3O_4 $a = 8,35 \text{ \AA}$

ориентированные состояния (эпитаксию) наблюдаются при возникновении осадков, полученных кристаллизацией из растворов или газовой фазы на поверхности твердых тел во время электролитического осаждения металлов, а также в процессе образования соединения в результате химической реакции. Новая фаза во многих случаях вырастает на подслое, наследуя его кристаллографическую структуру.

Такая ориентация может иметь место и при хемосорбции окислителя с последующим образованием соединения на поверхности металла, когда реакция идет с такой (достаточно малой) скоростью, что образующееся соединение имеет возможность ориентироваться в соответствии с подложкой. Это облегчает протекание окисления на первых его стадиях. Часто такое упорядочение структуры образующегося соединения сопровождается заметным изменением параметров его решетки.

Согласно *принципу ориентационного и размерного соответствия*, сформулированному П. Д. Данковым, решетка возникающей фазы ориентируется относительно исходной фазы таким образом, чтобы между расположением атомов в обеих решетках было максимальное сходство и чтобы атомы новой решетки претерпевали минимальные смещения. На рис. 19 приведены схемы

образования ориентированных окислов FeO и $\gamma = \text{Fe}_2\text{O}_3$ (или Fe_3O_4) на $\alpha\text{-Fe}$ при окислении последнего.

Ориентационное соответствие отвечает наименьшей затрате энергии при образовании новой решетки соединения. Вероятность образования плоского ориентированного кристалла P_1 может быть представлена уравнением

$$P_1 = C_1 \exp \left(- \frac{U + E}{kT} \right), \quad (69)$$

где U — работа образования плоского ориентированного кристалла; E — энергия упругой деформации решетки; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; C_1 — постоянная, а вероятность образования неориентированного кристалла P_2 — уравнением

$$P_2 = C_2 \exp \left(- \frac{\Delta\Phi}{kT} \right), \quad (70)$$

где $\Delta\Phi$ — работа образования зародышей кристалла произвольной ориентации.

Ориентированная кристаллизация будет происходить, если $P_1 > P_2$. Так как $C_1 \approx C_2$, то для образования преимущественно ориентированного кристалла необходимо, чтобы $U + E < \Delta\Phi$.

Изменение параметров решетки при ориентированной кристаллизации приводит к возникновению напряжений в образующемся кристалле.

Финч и Кворелл (1933 г.) на основании своих исследований предположили, что ориентация кристаллов образующегося соединения может сопровождаться изменением характера решетки, т. е. образуется псевдоморфный слой, являющийся кристаллографическим продолжением решетки металла. Так, на поверхности металлического магния, обладающего гексагональной структурой, первичный псевдоморфный слой окислов также имеет гексагональную структуру, ориентированную по структуре металлического магния, хотя для компактного окисла MgO характерна кубическая структура. Однако существование таких псевдоморфных слоев в настоящее время считается недоказанным.

Н. А. Шишаков, В. В. Андреева и Н. К. Андрущенко указывают на безусловную применимость теории ориентационного соответствия в минералогии и неприменимость ее в ряде случаев к процессам образования окислов на металлах, так как эта теория: 1) игнорирует основное положение кристаллохимии, согласно которому характер структуры и соответствующие ей межатомные расстояния определяются законом плотнейшей упаковки, а не тем, что к решетке образующегося окисла примыкает металл; 2) исходит из легкости деформирования только кристалла окисла, но игнорирует это свойство у металла, особенно у его поверхностного слоя. Эти авторы доводят рассматриваемую теорию и предлагают

следующую схему образования окисных пленок на начальных стадиях взаимодействия металла с кислородом (рис. 20).

Самый верхний слой металла с совершенно чистой поверхностью состоит из электронов, очень слабо связанных с соответствующими атомами металла (рис. 20, а). В силу большого сродства молекулы кислорода к электрону первый акт адсорбции такой молекулы

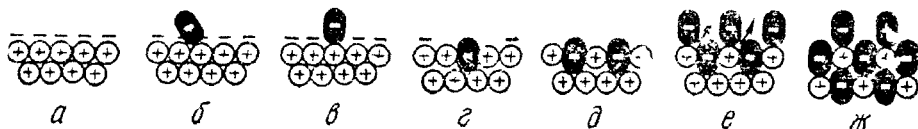


Рис. 20. Схема образования двойного электрического слоя на поверхности металла и его изменение под влиянием адсорбции кислорода

благородным металлом (например, Au или Pt) состоит в захватывании электрона молекулой, т. е. она переходит в молекулярный ион O_2^- с соответствующим образованием положительного иона металла на поверхности (рис. 20, б). Между обоими ионами возникает химическая связь, но одновременно из-за отрицательного заряда молекулярного иона его отталкивают отрицательные заряды поверхности с соответствующей ориентировкой этого иона (рис. 20, в). Следующий этап состоит в перераспределении зарядов и масс на поверхности, при котором молекулярный ион кислорода

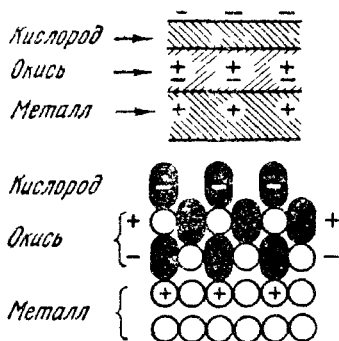


Рис. 21. Схема первичной окисной пленки с адсорбированным кислородом

оказывается симметрично окруженным положительными ионами металла, возникающими в результате взаимодействия с другими кислородными молекулами (рис. 20, г). После того как такой поверхностный смешанный слой образовался (рис. 20, д), может происходить новая адсорбция молекул кислорода, новое перераспределение зарядов и масс (движение катионов наружу, а кислородных ионов — на освобождающиеся места под

поверхностью нижележащего металла, рис. 20, е). При завершении образования окисной (в данном случае перекисной) пленки имеет место и обратная адсорбция кислородных молекул (рис. 20, ж), способных улетучиваться в вакууме.

У неблагородных металлов, где вслед за адсорбцией происходит также и разрыв молекулы кислорода, механизм образования окисной пленки сложнее, однако и здесь вследствие достаточно больших размеров атомного кислородного иона правильная ориентировка кислородных слоев с плотнейшей упаковкой параллельно поверхности металла должна сохраняться.

Таким образом, наличие первого кислородного слоя вызывает движение атомов металла наружу, возникновение второго кислородного слоя — дальнейшее движение атомов металла и т. д. На идеально чистой поверхности металла процесс образования

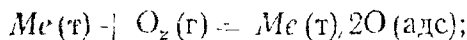
начальной (первичной) окисной пленки идет с очень большой скоростью, и поэтому поверхность металла, как правило, не бывает чистой. Внешняя часть кислородного слоя адсорбирована обратимо, а внутренняя, обогащенная катионами металла, — химически. Внешняя часть слоя заряжена отрицательно, а пограничный с металлом слой — положительно (рис. 21). Именно такого рода пленка является исходной для ряда теорий, количественно описывающих рост тонких защитных пленок на металлах в результате перемещения электронов и катионов наружу (см. с. 48).

3. РОСТ ПОРИСТОЙ (НЕЗАЩИТНОЙ) ПЛЕНКИ

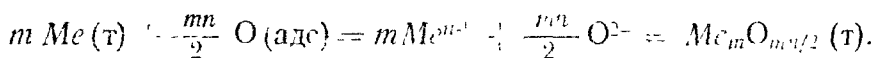
Процесс роста пористой (незащитной) пленки состоит из следующих отдельных стадий, протекающих последовательно:

а) переноса окислителя (например, кислорода) к поверхности раздела металл—газ;

б) адсорбции окислителя на поверхности металла



в) реакции образования оксида



Если образовавшийся оксид при данной температуре летуч и частично или полностью возгоняется, то имеет место еще одна стадия — отвод продуктов коррозии из реакционной зоны.

Пленки, не образующие сплошного и плотного слоя (например, когда $V_{\text{ок}} V_{\text{Мг}} < 1$), не являются защитными, так как окисляющий газ может сравнительно свободно проникать через них к поверхности металла (рис. 22), адсорбироваться на ней¹ и вступать с металлом в химическую реакцию (39), которая является наиболее заторможенной стадией процесса. Скорость реакции в этом случае не зависит от толщины образующейся пленки и может быть выражена следующим уравнением:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_1 c, \quad (71)$$

где h — толщина образующейся пленки продуктов коррозии металла; τ — время коррозии металла; k_1 — константа скорости химической реакции; c — концентрация окислителя на поверхности металла, независящая от времени благодаря очень большой легкости адсорбции окислителя.

¹ Хемосорбция является очень быстрым процессом и осуществляется с большой вероятностью при соударении молекулы газа с поверхностью металла. Например, адсорбируется около 1_{16} всех молекул O_2 , соударяющихся с поверхностью вольфрама. Такая высокая эффективность адсорбции не является необычной, если считать, что первичный акт заключается в образовании ионов O_2^- на поверхности металла (см. с. 44).

Разделив переменные, имеем

$$dh = k_c c d\tau.$$

Чтобы получить зависимость толщины пленки h от времени коррозии металла τ , интегрируем предыдущее уравнение:

$$\int dh = k_c c \int d\tau.$$

Взяв неопределенный интеграл, получаем уравнение прямой (линейный закон роста пленки):

$$h = k_c c \tau + \text{const} = k_1 \tau + C_1, \quad (72)$$

где $k_1 = k_c c$ (рис. 23); $C_1 = h$ при $\tau = 0$, т. е. такова толщина пленки на металле перед опытом.

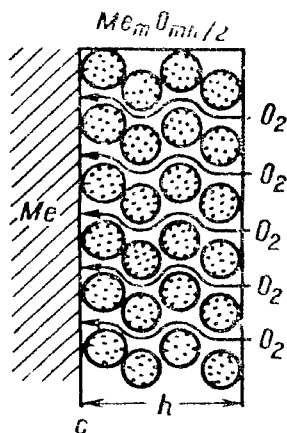


Рис. 22. Схема процесса образования пористой окисной пленки на металле

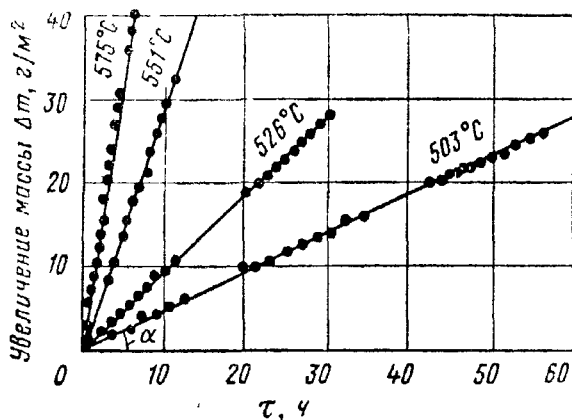


Рис. 23. Окисление магния в кислороде при различных температурах (линейный закон роста окисной пленки)

В большинстве экспериментов значение постоянной C_1 мало или равно нулю; в этом случае уравнение роста пленки продуктов коррозии металла принимает вид

$$h = k_1 \tau. \quad (73)$$

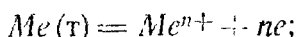
Таким образом, рост пористой (незащитной) пленки контролируется скоростью химической реакции окисления металла (кинетический контроль процесса) и протекает во времени по линейному закону.

Линейный закон роста окисной пленки имеет место при высокотемпературном окислении в воздухе и кислороде металлов, окислы которых не удовлетворяют условию сплошности (щелочных и щелочно-земельных металлов, магния) или летучи и частично возгоняются при высоких температурах, что делает их пористыми (например, вольфрама, молибдена, а также сплавов, содержащих значительные количества этих металлов).

4. РОСТ СПЛОШНЫХ (ЗАЩИТНЫХ) ПЛЕНОК

Сплошные пленки продуктов коррозии на металлах, не имеющие механических дефектов и прочно связанные с металлом, являются защитными, т. е. затрудняют проникновение реагентов (металла и окислителя) друг к другу при их перемещении в слое окисла или другого соединения. Рост таких пленок сопровождается самоторможением процесса, т. е. уменьшением скорости коррозии по мере утолщения пленки. Процесс роста сплошной окисной пленки состоит из следующих отдельных стадий, протекающих последовательно и параллельно (рис. 24):

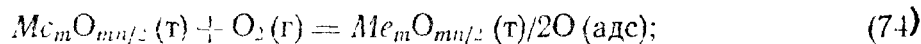
а) перехода металла в форме ионов и электронов из металлической фазы в окисел:



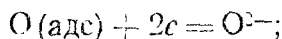
б) перемещения ионов Me^{n+} и электронов в слое окисла $Me_mO_{r,n/2}$;

в) переноса кислорода к поверхности раздела окисная пленка—газ (например, воздух);

г) адсорбции кислорода на поверхности окисной пленки:



д) ионизации адсорбированного кислорода:



е) перемещения ионов O^{2-} в слое окисла $Me_mO_{mn/2}$;

ж) реакции образования окисла:

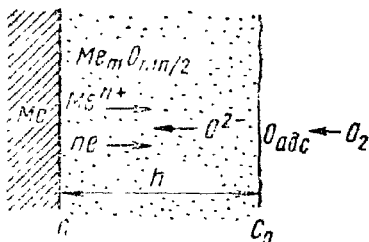
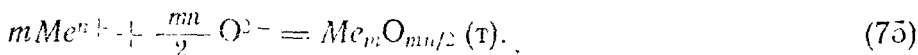


Рис. 24. Схема процесса образования сплошной окисной пленки на металле

Если стадии «б» и «е» в этом сложном процессе окисления металла протекают параллельно и одна из них проходит значительно быстрее другой, то второй стадией можно пренебречь. Все остальные стадии процесса окисления металла, а в некоторых случаях также стадии «б» и «е» (см. § 5) протекают последовательно и взаимосвязаны. Установившаяся суммарная скорость этого сложного процесса, который состоит из нескольких простых последовательных и параллельных стадий, обычно определяется скоростью самой заторможенной последовательной или наиболее быстрой параллельной стадией, или иногда скоростями нескольких стадий, т. е. имеют место различные виды контроля процесса.

5. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Рост тонких окисных пленок на металлах при низких температурах (на меди в кислороде при температуре до 100° С, на тантале при температуре до 150° С, на алюминии, железе, никеле и

цинке при температуре до 500°С и др.) и на первых стадиях окисления металлов и при высоких температурах сопровождается большим самоторожением во времени, которому соответствует *логарифмический закон*

$$h = k \lg (at + b) \quad (76)$$

(здесь k , a и b — постоянные, а $t > 0$) или *обратный логарифмический закон*

$$\frac{1}{h} = -C - k \lg t. \quad (77)$$

(здесь C и k — постоянные).

Существует ряд теорий, объясняющих эти законы роста пленки на основании контроля процесса окисления переносом ионов или электронов в тонких пленках по механизмам, отличающимся от диффузионного механизма.

Механизм, который предложили Кабрера и Мотт (1919 г.), исходит из существования на металле образовавшейся в процессе хемосорбции катерста пленки, в которой ионы и электроны движутся независимо друг от друга. При низких температурах диффузия ионов через пленку затруднена, в то время как электроны могут проходить через тонкий еще слой окисла либо благодаря термоионной эмиссии, либо, что более вероятно, вследствие туннельного эффекта (квантово-механического процесса, при котором для электронов с максимальной энергией, меньшей, чем это требуется для преодоления барьера, все же характерна конечная вероятность того, что они преодолеют этот барьер, т. е. пленку), обуславливающего высокую проводимость окисной пленки при низких температурах. При этом на поверхности раздела металл—окисел образуются катионы, и на поверхности раздела окисел—газ—анионы кислорода (или другого окислителя). Таким образом, внутри окисной пленки создается сильное электрическое поле, благодаря которому главным образом ионы и проникают через пленку, скорость роста которой определяется более медленным, т. е. более заторможенным, процессом.

Контроль переносом электронов путем туннельного эффекта

Согласно теории Хауффе и Шлигера (1951 г.), скорость образования очень тонких (тоньше 50 Å) пленок может контролироваться переносом электронов через окисный слой путем туннельного эффекта. Число электронов N с массой m и кинетической энергией $E = 1/2 m v^2$ (где v — компонента скорости в направлении, нормальном к энергетическому барьеру), проходящих сквозь прямоугольный (для упрощения вывода) энергетический барьер высотой U и шириной h , определяется по уравнению

$$N = \exp(-4\pi h \sqrt{2m(U-E)}/h') = \exp(-k_1 h), \quad (78)$$

где h' — постоянная Планка;

$$k_1 = 4\pi \sqrt{2m(U-E)}/h'.$$

Скорость образования окисной пленки пропорциональна этой величине:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_2 N^* = k_2 \exp(-k_1 h), \quad (79)$$

где k_2 — коэффициент пропорциональности.

Разделив переменные, получаем

$$\exp(k_1 h) dh = k_2 d\tau.$$

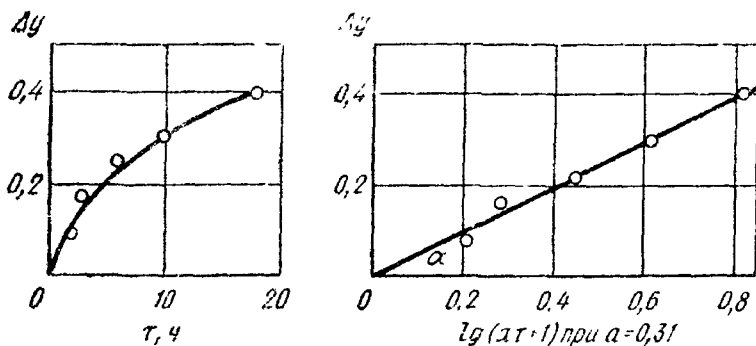


Рис. 25. Начальная стадия окисления алюминия во влажном кислороде при 25° С (логарифмический закон роста окисной пленки)

Интегрируем это уравнение:

$$\int \exp(k_1 h) dh = k_2 \int d\tau,$$

причем, что закон роста пленки выполним начиная с $\tau = 0$, когда $h = 0$:

$$\exp(k_1 h) - 1 = k_1 k_2 \tau.$$

После логарифмирования получаем уравнение

$$h = \frac{1}{k_1} \ln(k_1 k_2 \tau + 1),$$

которое можно написать следующим образом:

$$h = k \lg(a\tau + 1), \quad (80)$$

где k и a — постоянные, причем постоянная a имеет размерность (время)⁻¹.

Это уравнение, которое соответствует *логарифмическому закону роста пленки* (76) при $b = 1$ (см. уравнение 76), в координатах $h = f[\lg(a\tau + 1)]$ дает при каком-то значении a (определяемом обычно методом подбора) прямую линию, при этом $k = \text{tg } \alpha$ (рис. 25).

Контроль переноса катионов в электрическом поле

Согласно теории *Мотта и Кабреры*, скорость переноса электронов через тонкий слой путем туннельного эффекта велика по сравнению со скоростью переноса ионов металла. Контролирую-

щей стадией суммарного процесса окисления металла, по Мотту и Кабрере, является перенос ионов металла под влиянием однородного электрического поля. Эта теория позволяет получить для тонких окисных пленок из полупроводника n -типа параболический закон роста пленки, из полупроводника p -типа — кубический закон, а для очень тонких пленок (т. е. при высоком градиенте потенциала) из полупроводника n -типа — обратный логарифмический закон роста пленки (ГТ).

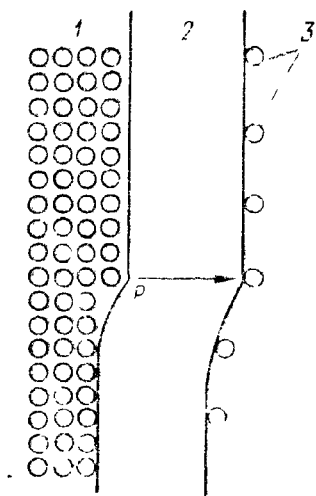


Рис. 26. Переход ионов металла на точки P в междоузлия решетки окислов по теории Мотта и Кабрера: 1 — металл, 2 — окисел, 3 — хемосорбированный кислород

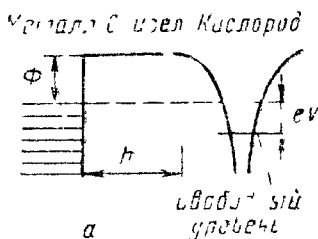


Рис. 27. Энергетические уровни в металле, окисле и хемосорбированном кислороде по Мотту и Кабрере

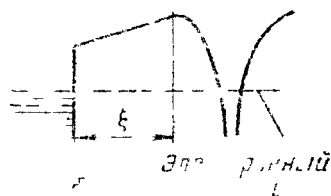


Рис. 28. Энергетические уровни в металле, окисле и хемосорбированном кислороде по Мотту и Кабрере: а — до электронного перехода, б — в стационарном равновесии

Теория Мотта и Кабрера позволяет прежде всего определить критическую толщину окисной пленки h_0 , выше которой применима теория образования толстой окалины, а ниже которой необходимо использовать теорию для тонких пленок.

Если принять для перехода ионов металла из точек P (рис. 26) в междоузлия решетки окисла полупроводника n -типа, что W_{II} — энергия, соответствующая этому переходу, Φ — энергия, необходимая для перехода электрона из металла в зону проводимости окисной пленки (рис. 27), а E — энергия связи электрон—ион в междоузлии, то величина $W_{II} + \Phi - E$ будет энергией растворения атома металла в окисле. Предполагается, что E незначительно в сравнении с W_{II} и Φ , т. е. что дефекты полностью ионизированы.

Если $n_{II}(h)$ — концентрация ионов в междоузлиях в точке h , а $n_e(h)$ — концентрация электронов в той же точке, то по закону действующих масс должно быть $n_{II}(h) \cdot n_e(h) = \text{const}$ для любой точки h .

На поверхности металл—окисел, где $h = 0$, имеем

$$n_{II}(0) = N_{II} \exp(-W_{II}'/kT);$$

$$n_e(0) = N_e \exp(-\Phi/kT),$$

где N_{II} — количество позиций в междоузлиях на единицу объема окисла;

$$N_e = 2(2\pi mkT/h^2)^{3/2},$$

где m — масса электрона; k — постоянная Больцмана; h' — постоянная Планка.

На расстоянии h , достаточно удаленном от поверхности для довольно толстой пленки, концентрация ионов в междоузлиях должна быть равна концентрации электронов

$$n_{\text{и}}(h) = n_{\text{э}}(h) = n$$

$$n = V \sqrt{N_{\text{и}} N_{\text{э}}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} (W_{\text{и}} + \Phi) / kT \right\}.$$

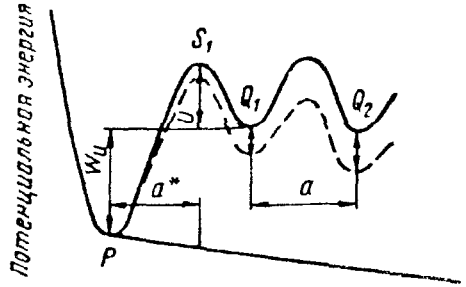
Для любого расстояния h от поверхности можно выразить $n_{\text{и}}(h)$ и $n_{\text{э}}(h)$ по закону Больцмана в функции n и электростатического потенциала V :

$$n_{\text{и}}(h) = n \exp(-eV/kT);$$

$$n_{\text{э}}(h) = n \exp(+eV/kT),$$

где e — заряд электрона.

Рис. 28. Схема изменения потенциальной энергии металлического иона при переходе от энергетически более выгодного места P на поверхности металла в междоузлия решетки окисла Q_1, Q_2 и т. д. (a^* — расстояние первой кристаллической плоскости окисла от поверхности металла; можно считать, что $a^* \approx a$)



Тогда, применяя уравнение Пуассона

$$\frac{d^2V}{dh^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon} (n_{\text{и}}(h) - n_{\text{э}}(h)),$$

получим

$$\frac{d^2V}{dh^2} = \frac{8\pi ne}{\epsilon} \operatorname{sh} \left(\frac{eV}{kT} \right),$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость окисла; sh — гиперболический синус; предполагается, что ионы несут единичный заряд.

Если h велико, а V мало, т. е. пленка достаточно толста, то последнее уравнение упрощается:

$$\frac{d^2V}{dh^2} = V/h_0^2,$$

где

$$h_0 = (\epsilon kT / 8\pi ne^2)^{1/2}.$$

Решением этого уравнения является

$$V = C \exp(-h/h_0). \tag{81}$$

Аналогичные результаты можно получить и для полупроводников p -типа.

Если $h \gg h_0$, можно считать $n_{\text{и}}$ и $n_{\text{э}}$ равными друг другу в большей части пленки, что соответствует механизму окисления металлов с образованием толстых пленок (см. с. 56).

Если $h < h_0$, то в этих условиях электроны быстро проходят через слой окисла благодаря туннельному эффекту, оставляя позади себя ионы металла и переводя хемосорбированный кислород в ионы O^{2-} , а в пленке устанавливается разность потенциалов V , которая считается постоянной, и поле с напряженностью $F = V/h$.

Ион, перемещающийся через решетку, должен преодолеть потенциальный барьер U , существующий между двумя соседними междоузлиями (рис. 28). При отсутствии поля вероятность того, что ион пройдет за единицу времени из одного междоузлия в соседнее, равна

$$v \exp(-U/kT),$$

где v — частота колебаний иона.

Наличие электрического поля F снижает потенциальный барьер U на $1/2 qaF$, если q — заряд иона, перемещающегося в направлении поля, и a — расстояние между соседними междоузлиями. Тогда вероятность прохождения иона в направлении поля из одного междоузлия в следующее равна

$$v \exp \left[- \left(U - \frac{1}{2} qaF \right) / kT \right],$$

а вероятность перемещения в обратном направлении

$$v \exp \left[- \left(U + \frac{1}{2} qaF \right) / kT \right].$$

Конечная результирующая скорость перемещения ионов u может быть выражена следующим уравнением:

$$u = va \exp(-U/kT) \left[\exp \left(\frac{1}{2} qaF/kT \right) - \exp \left(- \frac{1}{2} qaF/kT \right) \right]. \quad (82)$$

Если $qaF \gg kT$ (образование тонких пленок), разложение в ряд экспоненты, содержащейся в предыдущем уравнении, с учетом только первых членов разложения дает уравнение

$$u \approx (va^2q/kT) F \exp(-U/kT).$$

В этом случае скорость перемещения ионов пропорциональна полю. Если $qaF \ll kT$, то можно предположить, что и $qa \frac{v}{h} \ll kT$, откуда $h \gg qaF/kT$. Обозначив величину qaF/kT через h_1 , имеем для случая тонких пленок

$$h_1 \ll h < h_0$$

(приближенные расчеты для обычной температуры дают значения толщины $h_1 \approx 50 \div 200$ одноатомных слоев).

Если для тонкой пленки из полупроводника n -типа n_{ii} — число ионов в междоузлиях на единицу объема окисла, находящегося в равновесии с металлом, а v_{ii} — их подвижность, то из равенства

$$n_{ii} v_{ii} F = n_{ii} v_{ii} V/h$$

можно найти количество ионов, прошедшее через единицу поверхности в единицу времени, и скорость роста пленки будет равна

$$\frac{dh}{d\tau} = n_{ii} v_{ii} \Omega V_1/h,$$

где Ω — объем окисла, приходящийся на ион металла.

Если положить, что $n_{ii} v_{ii} \Omega V_1 = A$, то получим

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{A}{h}$$

или

$$h^2 = 2A\tau,$$

(83)

т. е. параболический закон роста пленки.

Если для тонкой пленки из полупроводника p -типа n_{II} — концентрация катионных вакансий (образующихся на внешней поверхности по схеме, приведенной на рис. 29), W_{II} — энергия, необходимая для перемещения положительного иона из A в B (рис. 29), а Λ — количество отрицательных ионов на единицу поверхности, то

$$n_{II} = (N/a) \exp(-W_{II}/kT).$$

Λ связано с напряженностью поля формулой Кулона:

$$\Lambda = \frac{\epsilon F}{4\pi e} = \frac{\epsilon V}{4\pi e} \cdot \frac{1}{h}.$$

Таким образом, Λ так же, как и n_{II} , пропорционально $1/h$, а dh/dt будет пропорционально $1/h^2$, что приведет к закону окисления типа

$$h^3 = -3\Lambda\tau, \quad (84)$$

т. е. кубическому закону роста пленки, где постоянная Λ пропорциональна $\exp[-(W_{II} + U)/kT]$, здесь U — энергия активации при диффузии свободного катионного узла в окисле.

Если $h < h_1$ (образование очень тонких пленок), то поскольку $h_1 = qaF/kT$, постольку $qaF > kT$, и общее уравнение для скорости перемещения ионов u преобразуется в уравнение

$$u \approx va \exp(-U/kT) \exp\left(\frac{1}{2} qaF/kT\right).$$

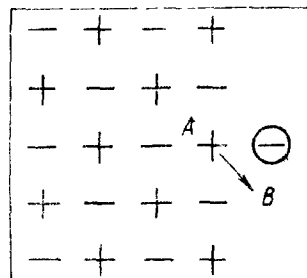


Рис. 29. Схема образования катионных вакансий при адсорбции кислорода на внешней поверхности полупроводника p -типа

Таким образом, при наличии высокого градиента потенциала (у очень тонких пленок) прямая пропорциональность между скоростью перемещения ионов и полем сменяется экспоненциальной зависимостью.

Движение ионов при образовании очень тонких пленок преобладает в одном направлении. В этом случае нет равновесия между металлом и окислом: каждый ион, отрывающийся от поверхности металла, немедленно устремляется через пленку, и контролирующей стадией процесса является отрыв ионов.

При отсутствии электрического поля вероятность перемещения иона из точки P на поверхности раздела (см. рис. 26) до точки Q_1 (см. рис. 28) за единицу времени равна

$$v \exp[-(W_{II} + U)/kT],$$

где W_{II} — энергия растворения металла в окисле; U — энергия активации диффузии.

В присутствии поля F потенциальный барьер снижается и вероятность становится равной

$$v \exp[-(W_{II} + U)/kT] \exp(qa'F/kT),$$

где a' — расстояние от точки P до точки S_1 (на рис. 28), соответствующей вершине потенциального барьера.

Скорость роста пленки можно представить следующим уравнением:

$$\frac{dh}{d\tau} = N'_{II}\Omega v \exp[-(W_{II} + U)/kT] \exp(qa'F/kT),$$

где N'_{II} — количество ионов в положении P на единицу поверхности; Ω — объем окисла, приходящийся на один ион металла.

Обозначив $W_{II} = U = W$; $N_{II} \Omega v = u_0$; $u = u_0 \exp(-W/kT)$, а также, учитывая, что $h_1 = \frac{qa'v}{vT}$ и $F = \frac{V}{h}$,

получим

$$\frac{dh}{d\tau} = u \exp(h_1/h). \quad (85)$$

При этом h_1 — величина порядка 100—1000 Å (см. выше), а полученная формула пригодна лишь при условии $h \ll h_1$. Из этого уравнения видно, что скорость роста окисного слоя велика для малых значений h . Кроме того, пленка должна расти до какой-то определенной предельной толщины $h_{пред}$. Если предположить, что рост пленки практически прекратился, когда скорость dh/dt близко к 10^{-10} см/с, а $u_0 = N_{II} \Omega v$ — величина порядка 10^4 см/с или меньше, то мы будем иметь соотношение

$$\frac{h_1}{h_{пред}} = \frac{W}{kT} = \frac{17}{\lg e},$$

откуда

$$h_{пред} = \frac{V a' q}{(W - 39kT)}.$$

Эта предельная толщина $h_{пред}$ существует лишь в том случае, когда температура T ниже значения $W/39k$. Выше этой критической температуры последнее уравнение неприменимо.

Если $h \ll h_1$, то уравнение (85) можно проинтегрировать, записав его в следующем виде.

$$\tau = \frac{1}{u} \int_0^h \exp(-h_1/h) dh.$$

Проинтегрируем это уравнение по частям:

$$\tau = \frac{1}{u} \left[\tilde{h} \left(\frac{h}{h_1} \right) \exp \left(-\frac{h_1}{h} \right) - \int_0^h 2 \frac{h}{h_1} \exp \left(-\frac{h_1}{h} \right) dh \right].$$

При последующем интегрировании по частям появляются члены с $(h/h_1)^2$ и т. д. Этими членами высших степеней можно пренебречь, так как $h \ll h_1$. Тогда

$$\tau \approx \frac{1}{u} \left(\frac{h^2}{h_1} \right) \exp \left(-\frac{h_1}{h} \right)$$

или

$$\frac{1}{h} \approx \frac{1}{h_1} \lg e \left(\frac{h^2}{h_1} \cdot \frac{1}{u\tau} \right).$$

Так как логарифмический член $\lg e \left(\frac{h^2}{h_1} \cdot \frac{1}{u} \right)$ мало изменяется с изменением h , например между десятью и несколькими десятками ангстрем, то можно написать:

$$\frac{1}{h} = C - k \lg \tau$$

что соответствует обратному логарифмическому закону роста пленки для очень тонких пленок ($h < 10^{-6}$ Å), скорость роста которых контролируется скоростью отрыва ионов от поверхности металла. Это уравнение в координатах $1/h - f(\lg \tau)$ дает прямую линию, при этом $k = \lg \alpha$, а $C = 1/h$ при $\lg \tau = 0$ (рис. 30).

Величина электронного тока, обусловленного туннельным эффектом, согласно уравнению (79), характеризуется выражением

$$i_s \approx \exp(-h/h'_0), \quad (86)$$

где

$$h'_0 = h' / 4\pi \sqrt{2m(U-E)}.$$

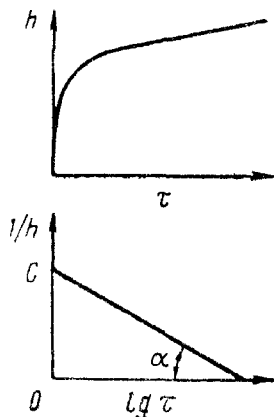


Рис. 30. Обратный логарифмический закон роста пленки

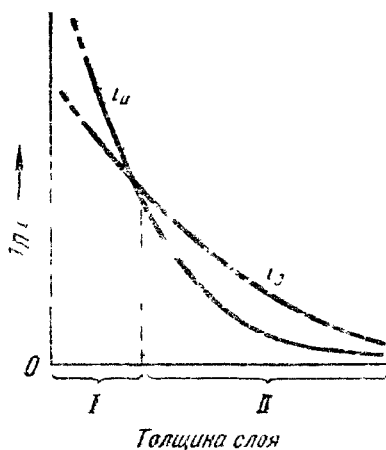


Рис. 31. Зависимость электронного и ионного тока i в очень тонких пленках от толщины последних

По теории Мотта и Кабреры, скорость окисления определяется величиной ионного тока, характеризуемой соотношением

$$i_n \approx \exp(h'/h). \quad (87)$$

Схематический график зависимости логарифма i от h по Хауффе и Ильшнеру приведен на рис. 31. Из этого графика следует, что скорость перемещения электронов вследствие туннельного эффекта определяет скорость образования самых тонких пленок (область I), а скорость переноса ионов — скорость роста более толстых пленок (область II). Так, окисление алюминия во влажном кислороде при 25°C описывается во времени логарифмическим законом, переходящим по мере увеличения толщины окисной пленки в обратный логарифмический закон (рис. 32); переход от логарифмического закона к обратному логарифмическому закону окисления наблюдали у тантала в интервале от 100 до 300°C .

Логарифмический закон роста окисной пленки (80) для случая контроля процесса окисления металла переносом электронов через окисный слой путем туннельного эффекта был получен впервые П. Д. Давковым (1943 г.). П. Д. Давков полагал, что в начальной стадии окисления туннельный эффект настолько

велик, что скорость процесса обусловлена исключительно трудностями перемещения ионов электрода. При возрастании толщины окисного слоя интенсивность туннельного эффекта убывает как показательная функция. Поэтому следует ожидать, что уже при сравнительно небольших толщинах h более медленным процессом будет транспорт электронов путем туннельного эффекта. Это не соответствует приведенным выше примерам окисления алюминия и тантала (см. данные рис. 9).

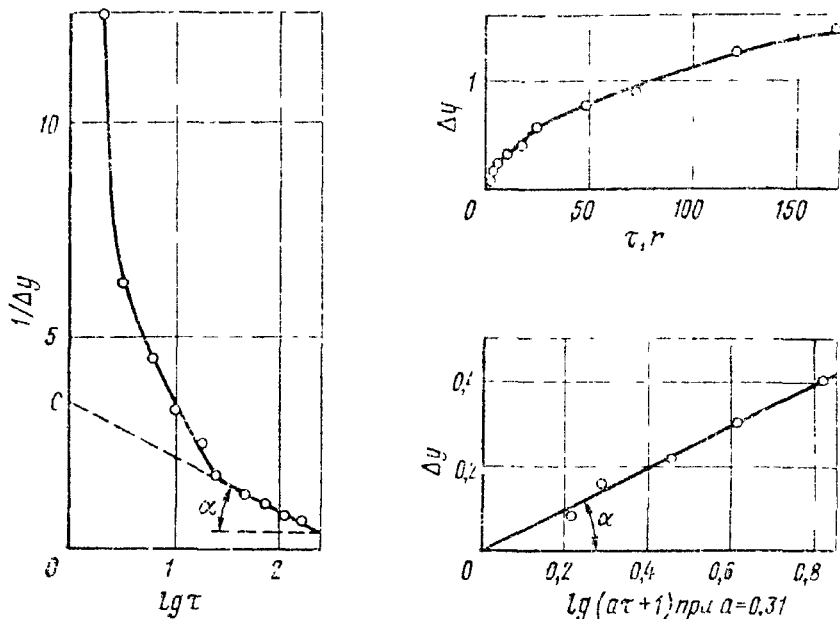


Рис. 32. Окисление алюминия во влажном кислороде при 25° С

6. ТОЛСТЫЕ ПЛЕНКИ (ОКАЛИНА)

По мере утолщения образующихся при высокотемпературном окислении металлов пленок перемещение реагентов через них в преобладающем большинстве случаев осуществляется диффузией (из-за наличия концентрационного градиента, созданного разностью химических потенциалов), которая часто и контролирует процесс окисления металлов, являющийся, таким образом, процессом реакционной диффузии (диффузии, при которой возникают или разлагаются химические соединения). Если исходить из преимущественной диффузии через окисную пленку кислорода (зона роста пленки при этом находится у поверхности раздела пленка—металл), то для скорости установившегося стационарного режима процесса можно написать уравнение

$$\frac{dh}{d\tau} = k_d \frac{c_0 - c}{h}, \quad (88)$$

где h — толщина окисной пленки; τ — время окисления металла; k_d — коэффициент диффузии кислорода в окисной пленке; c_0 — концентрация кислорода на внешней поверхности пленки; c — концентрация кислорода на внутренней поверхности окисной пленки (см. рис. 24).

При чисто диффузионном контроле процесса, когда, например, весь поступающий в зону реакции кислород успевает прореагировать с металлом, накопления кислорода на внутренней поверхности пленки не происходит, т. е. $c \approx 0$, и уравнение (88) принимает следующий вид:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_d \frac{c_0}{h}. \quad (89)$$

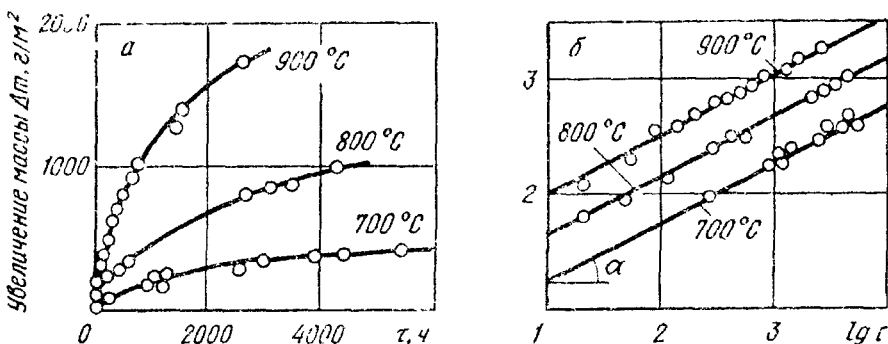


Рис 33 Окисление железа на воздухе при различных температурах (параболический закон роста пленки)

Разделив переменные, получаем

$$h dh = k_d c_0 d\tau.$$

Интегрируем предыдущее уравнение:

$$\int h dh = k_d c_0 \int d\tau.$$

Взяв неопределенный интеграл, получаем уравнение квадратичной параболы (параболический закон роста пленки):

$$h^2 = 2k_d c_0 \tau + \text{const} = k_2 \tau + C_2 \quad (90)$$

При этом обычно $C_2 = 0$, так как $h = 0$ при $\tau = 0$, т. е.

$$h^2 = k_2 \tau. \quad (91)$$

Этот закон справедлив для установившегося стационарного режима процесса, для которого $k_d = \text{const} = f(\tau)$.

Графическое изображение этой зависимости для окисления железа на воздухе при различных температурах приведено на рис. 33, а, а на рис. 33, б показано преобразование (спрямление) парабол в прямые линии в логарифмических координатах, при котором $\text{ctg } \alpha = 2$; $-\frac{\lg k_2}{2} = \lg \Delta m$ при $\lg \tau = 0$ (где Δm — увеличение массы, прямо пропорциональное толщине пленки h).

Аналогичное уравнение параболы получается, если исходить из диффузии через окисненную пленку главным образом металла (зоной роста пленки при этом является внешняя поверхность

пленки) или из одновременной диффузии кислорода и металла. Последний случай является наиболее общим и довольно распространенным: окисная пленка на металле растет при этом не только благодаря диффузии металла, но и вследствие диффузии кислорода, а зона роста пленки находится, таким образом, где-то в толще самой пленки.

Так, по В. И. Тихомирову, если через h обозначить толщину окалины в сантиметрах, через m_O — количество кислорода диффундирующего через слой h в граммах на квадратный сантиметр и через m_{Me} — количество металла, диффундирующего через слой h , тоже в граммах на квадратный сантиметр (рис. 34), то

$$dh = a dm_O + b dm_{Me}, \quad (92)$$

где a — коэффициент, переводящий граммы пошедшего на окалинообразование кислорода в эквивалентную толщину слоя окисла; b — коэффициент, переводящий граммы пошедшего на окалинообразование железа в эквивалентную толщину слоя окисла.

Эти коэффициенты для окисления металла кислородом определяются следующими равенствами:

$$1 \text{ г } O + Me = a \text{ см слоя } h, \quad (93)$$

$$1 \text{ г } Me + O = b \text{ см слоя } h. \quad (94)$$

Если окисел имеет состав Me_nO_n и если атомная масса металла равна A , а плотность окисла равна ρ , то

$$a = \frac{Am + 16n}{16n\rho}; \quad (95)$$

$$b = \frac{Am + 16i}{Amp}. \quad (96)$$

Так как скорость диффузии каждого компонента подчиняется уравнению (88)

$$\frac{dm}{d\tau} = k_d \frac{(c_0 - c)}{h} \quad (97)$$

(где c_0 и c — концентрации данного компонента на граничных поверхностях данной фазы) и принимая $k_d (c_0 - c) = \text{const} = P$, можно написать

$$dm = \frac{P}{h} d\tau, \quad (98)$$

т. е.

$$dm_O = \frac{P_O}{h} d\tau; \quad (99)$$

$$dm_{Me} = \frac{P_{Me}}{h} d\tau. \quad (100)$$

Подставляя (99) и (100) в уравнение (92) и интегрируя уравнение (92) в каких-либо выбранных пределах времени, получим

$$h^2 = 2(aP_O + bP_{Me})\tau. \quad (101)$$

Обозначив величину $(aP_{O_2} + bP_{M_2})$, характеризующую способность фазы к росту и роль данной фазы в процессе окисно-образования, через K — коэффициент роста, имеем параболический закон роста пленки

$$h^2 = 2K\tau. \quad (102)$$

Таким образом, константа скорости окиснообразования однофазной окислы k_2 [см. уравнение (91)] равна удвоенному коэффициенту роста данного слоя K .

Параболический закон роста окисной пленки, установленный впервые Тамманом на примере взаимодействия серебра с парами йода, наблюдали в опытах по окислению на воздухе и в кислороде меди и никеля (при $t > 500^\circ \text{C}$), железа (при $t > 700^\circ \text{C}$) и большого числа других металлов и сплавов при определенных температурах. В табл. 6 приведены параметры диффузии элементов в оксидах.

Таблица 6

Параметры диффузии элементов в оксидах

Оксид	Диффундирующий элемент	$t, ^\circ\text{C}$	$(k_{\text{д}})_0, \text{ см}^2/\text{с}$	$Q, \text{ ккал./г-атом}$	Примечание
Mg	Mg	1400—1600	0,25	79	} Для монокристаллов
Al ₂ O ₃	O	1300—1750	$2,5 \cdot 10^{-6}$	62,4	
	O	1200—1600	$6,3 \cdot 10^{-8}$	57,6	
CaO	O	1500—1780	1900	152	
	Ca	900—1640	0,4	81	
Cr ₂ O ₃	Cr	1000—1350	$4 \cdot 10^3$	100	
FeO	Fe	690—1010	0,014	30,2	
Fe ₃ O ₄	Fe	750—1000	5,2	55	
Fe ₂ O ₃	Fe	930—1270	$4 \cdot 10^4$	112	
	O	1150—1250	10^{11}	146	
CoO	Co	800—1300	$2,2 \cdot 10^{-3}$	34,5	$p_{O_2} = 1 \text{ атм}$
NiO	Ni	740—1400	0,017	56	$p_{O_2} = 0,18 \text{ атм}$
Cu ₂ O	Cu	800—1050	0,12	36,1	
		O	—	0,0065	39,3
ZnO	Zn	900—1200	4,8	73,0	$p_{O_2} = 1 \text{ атм}$
	O	1100—1300	$6,5 \cdot 10^{11}$	165	
SnO ₂	Sn	—	10^7	126	
PbO	Pb	490—600	10^5	66	

Рассмотрение механизма диффузии и электропроводности в полупроводниковых кристаллах позволило Вагнеру сформулировать *ионно-электронную теорию* высокотемпературного параболического окисления металлов с образованием достаточно толстых окисных пленок и дать количественный расчет этого процесса. Ниже приводится в простейшем виде вывод уравнения Вагнера.

Скорость окисления металла определяется, по Вагнеру, скоростью диффузии металла и окислителя (например, кислорода).

Диффузия металла (по данным Вагнера, катионов Me^n) и кислорода (по Вагнеру, анионов O^{2-}) в слое твердого защитного окисла $MeO_{r,cl}$ может осуществляться по одному из двух возможных механизмов (рис. 35): 1) движение ионов в междоузельном пространстве кристаллической решетки; 2) движение ионов по пустым узлам решетки.

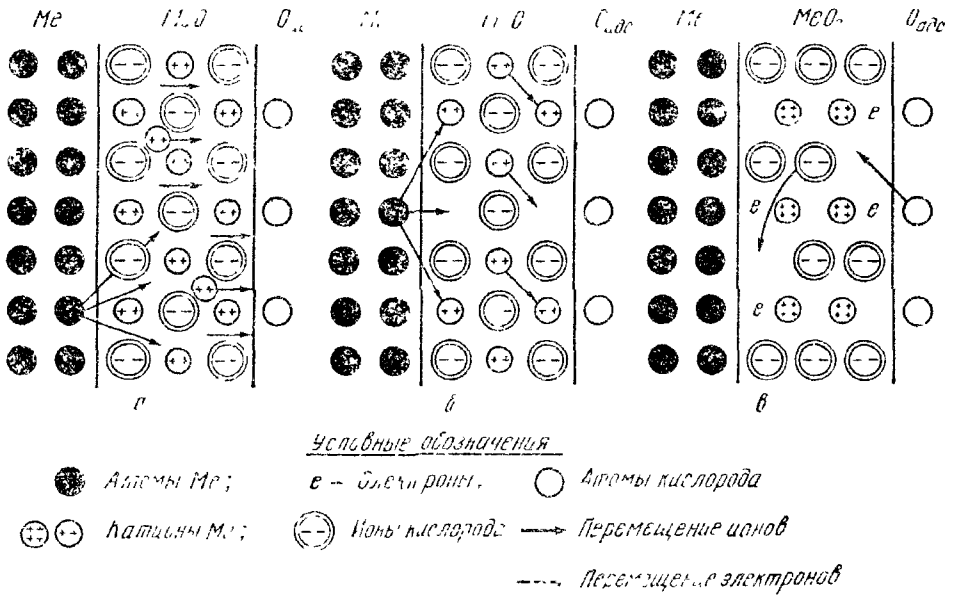


Рис. 35. Схема механизма диффузии в защитных окислах

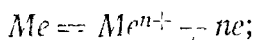
Эти механизмы диффузии имеют место при росте защитных пленок: первый — при образовании пленок ZnO , CdO , BeO , Al_2O_3 и др. (рис. 35, а), второй — при образовании пленок с пустыми катионными или анионными узлами в кристаллической решетке, например Cu_2O , FeO , NiO , CoO (рис. 35, б), $\alpha-Fe_2O_3$, TiO_2 (рис. 35, в) и др. Диффузия катионов в защитной пленке для соблюдения электронейтральности сопровождается одновременным перемещением в том же направлении эквивалентного числа электронов в междоузельях при первом механизме и по «электронным дыркам» (катионам с более высокой валентностью) при втором механизме.

Как показали исследования окисных пленок П. П. Фелогьева, Т. П. Петренко, Пфейля, В. И. Архарова, Бенара и Кокея, П. Д. Данкова и других, на кинетику диффузии реагентов существенно влияют строение и структура образующихся продуктов их реакции.

Перенос ионов и электронов через пленку окисла представляет собой как бы прохождение электрического тока I через гальванический элемент, в котором окисная пленка играет роль электролита (благодаря переносу ионов) и внешней цепи (благодаря

электронной проводимости). Электрохимическая модель окисления металла под воздействием газа X_2 приведена на рис. 36.

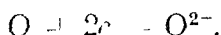
Электродвижущая сила этого элемента E_{\max} возникает при уменьшении свободной энергии ΔG_T реакции окисления металла, что приводит к появлению концентрационного градиента, вызывающего диффузию (градиент поля, приводящий к миграции заряженных частиц, по Вагнеру, не возникает из-за равномерного распределения положительных и отрицательных зарядов в объеме окисла). На поверхности раздела металл — пленка протекает анодная реакция по формуле (44):



на поверхности раздела пленка — газ идет катодная реакция по формуле



или применительно к кислороду (45)



Полное электросопротивление (полное и электронное) окисной пленки с удельной электропроводностью κ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), площадью S (см^2) и толщиной h (см), выполняющей роль как электролита, так и металлического проводника, определяется уравнением

$$R = R_{\text{и}} + R_{\text{э}} = (1/\kappa_{\text{и}} + 1/\kappa_{\text{э}}) \frac{h}{S}, \quad (104)$$

где $\kappa_{\text{и}} = (n_{\text{к}} + n_{\text{а}}) \kappa$ — ионная удельная электропроводность; $\kappa_{\text{э}} = n_{\text{е}} \kappa$ — электронная удельная электропроводность; $n_{\text{к}}$, $n_{\text{а}}$ и $n_{\text{е}}$ — числа переносов катионов, анионов и электронов соответственно.

После подстановки значений $\kappa_{\text{и}}$ и $\kappa_{\text{э}}$ и учитывая, что $n_{\text{к}} + n_{\text{а}} + n_{\text{е}} = 1$, получаем

$$R = \left(\frac{1}{(n_{\text{к}} + n_{\text{а}}) \kappa} + \frac{1}{n_{\text{е}} \kappa} \right) \frac{h}{S} = \frac{h}{(n_{\text{к}} + n_{\text{а}}) n_{\text{е}} \kappa S}. \quad (105)$$

Принимая, что скорость роста пленки пропорциональна силе тока I :

$$\frac{dh}{d\tau} = BI, \quad (106)$$

где коэффициент $B = \frac{M}{mnS\rho_{\text{ок}}F}$;

M — масса грамм-молекулы окисла; m — число атомов металла в молекуле окисла; n — валентность металла; S — площадь

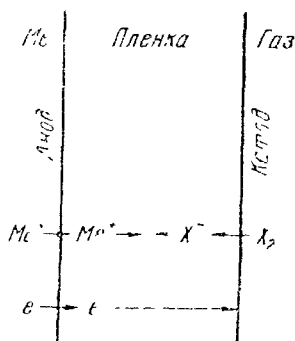


Рис. 36. Электрохимическая модель окисления металла Me под воздействием газа X

пленки; $\rho_{\text{ок}}$ — плотность пленки; $F = 96\,500$ Кл г-экв — постоянная Фарадея; $I = E_{\text{max}} R$, имеем

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{ME_{\text{max}}(n_k - n_a)n_c\kappa}{m\rho_{\text{ок}}Fh}, \quad (107)$$

где τ — время окисления металла, с.

Таким образом, скорость окисления металла растет с увеличением E_{max} и n ($n_k - n_a$), n_c . Для полупроводниковых окислов [$n_c \gg (n_k - n_a)$] скорость окисления контролируется ионной проводимостью κ ($n_k - n_a$), а для ионных проводников [$n_c \ll (n_k - n_a)$] — электронной проводимостью κn_c .

После интегрирования уравнения (107) получаем

$$h^2 = \frac{2E_{\text{max}}M\kappa(n_k - n_a)n_c}{m\rho_{\text{ок}}F}\tau - \text{const}, \quad (108)$$

что эквивалентно уравнению (90)

$$h^2 = k_2\tau - C_2,$$

где

$$k_2 = \frac{2E_{\text{max}}M\kappa(n_k - n_a)n_c}{m\rho_{\text{ок}}F}.$$

Таким образом, ионно-электронная теория роста пленок продуктов коррозии дает возможность рассчитать постоянную скорости параболического окисления металлов k_2 . Наблюдается хорошее соответствие теоретических (рассчитанных) и опытных значений этой постоянной (табл. 7).

Пленки нестехиометрических продуктов химической коррозии на металлах являются полупроводниками с двумя типами проводимости — ионной и электронной (см. гл. 2, § 7). В зависимости от характера проводимости различают три типа окисных пленок: 1) *p*-полупроводники, которые растут вследствие передви-

Таблица 7

Теоретические и опытные значения постоянной скорости образования соединений металлов с неметаллами (по Вагнеру)

Металл	Неметалл	Давление, атм	Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	Постоянная скорости 1-экв (см ² с)	
					теоретическая	опытная
Ag	S (ж)	—	Ag ₂ S	220	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Cu	I ₂ (г)	0,06	CuI	195	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$
Ag	Br ₂ (г)	0,23	AgBr	200	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$
Cu	O ₂	$8,3 \cdot 10^{-2}$	Cu ₂ O	1000	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$6,2 \cdot 10^{-9}$
Cu	O ₂	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Cu ₂ O	1000	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$
Cu	O ₂	$2,3 \cdot 10^{-3}$	Cu ₂ O	1000	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$
Cu	O ₂	$3,0 \cdot 10^{-1}$	Cu ₂ O	1000	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$

жения катионов наружу по вакантным катионным местам (например, Cu_2O , FeO , NiO , CoO); 2) n -полупроводники, которые растут в результате перемещения катионов наружу в промежуточном междоузельном пространстве (например, ZnO , CdO , BeO , Al_2O_3); 3) n -полупроводники, которые растут вследствие передвижения анионов внутрь по вакантным местам (например, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2). По данным Вагнера, первый тип окислов — это окислы с недостатком металла по сравнению со стехиометрическим составом, второй и третий типы — окислы с избытком металла или недостатком кислорода.

Диффузионно-кинетический контроль

При смешанном диффузионно-кинетическом контроле процесса окисления металла в уравнении (88) $c = 0$. Для установившегося процесса скорость химической реакции и скорость диффузии равны; учитывая уравнения (71) и (88), можно написать

$$k_c c = k_d \frac{c_0 - c}{h}, \quad (109)$$

откуда

$$c = \frac{k_d c_0}{k_d + k_c h}. \quad (110)$$

Если подставить это значение c в уравнение (71), получим

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{k_d k_c}{k_d + k_c h} c_0. \quad (111)$$

Разделив переменные, имеем

$$k_c h dh + k_d dh = k_d k_c c_0 d\tau.$$

Чтобы получить зависимость толщины h от времени окисления металла τ , интегрируем предыдущее уравнение:

$$k_c \int h dh + k_d \int dh = k_d k_c c_0 \int d\tau.$$

Взяв неопределенный интеграл и разделив все члены уравнения на произведение $k_c k_d$, получаем *сложно-параболический закон окисления* (уравнение Эванса, 1924 г.):

$$\frac{h^2}{2k_d} + \frac{h}{k_c} = c_0 \tau + \text{const}, \quad (112)$$

или при $\text{const} = 0$ и введении обозначения $k_c c_0 = k_1$; $2k_d c_0 = k_2$

$$k_1 h^2 + k_2 h = k_1 k_2 \tau. \quad (113)$$

Эта зависимость может быть преобразована в прямую линию построением графика $\tau' h = f(h)$, при этом $k_2 = \text{ctg } \alpha$; $1/k_1 = \tau/h$ при $h = 0$.

График этой зависимости для окисления углеродистой стали на воздухе, насыщенном парами воды, приведен на рис. 37, а. На рис. 37, б показано преобразование зависимости в прямую линию $\tau/\Delta m = f(\Delta m)$, при котором $k_2 = c\tau\alpha$; $1/k_1 = \tau/\Delta m$ при $\Delta m = 0$.

Для подтверждения диффузионно-кинетического происхождения сложно-параболического закона нужно исследовать температурную зависимость скорости окисления металла, а следовательно, и постоянных k_d и k_c и определить значения соответствующих энергий активации Q_d и Q_c , которые должны быть порядка

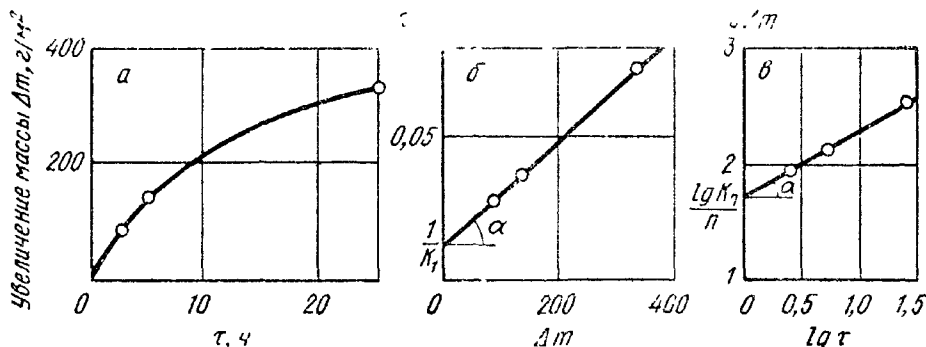


Рис. 37. Окисление углеродистой стали (0,6% С) при 800° С на воздухе, насыщенном парами воды:

а — в координатах $\Delta m - \tau$, б — в координатах $\tau/\Delta m - \Delta m$ (сложнопараболический закон роста окисной пленки), в — в координатах $\lg \Delta m - \lg \tau$ (степенной закон роста окисной пленки)

десятков или сотен килокалорий на грамм-атом (или килокалорий на моль) и могут быть сопоставлены с соответствующими литературными данными.

Уравнению (113) иногда придают следующий вид:

$$h^2 + \frac{k_2}{k_1} h = k_2 \tau \quad (114)$$

или, вводя обозначения $\frac{k_2}{k_1} = a$; $k_2 = b$,

$$h^2 + ah = b\tau. \quad (115)$$

Пренебрежение первым или вторым членом левой части уравнения (112) превращает его соответственно в линейное (72) или параболическое (90) уравнение.

Рост окисных пленок при диффузионно-кинетическом контроле может быть также выражен степенным законом:

$$h^n = k_n \tau, \quad (116)$$

где n — показатель степенного закона, причем $1 < n < 2$; k_n — постоянная.

Так, этот закон пригоден для описания кривой рис. 37, а, что подтверждается спрямлением ее в логарифмических координатах.

катах (рис. 37, в), при котором $n = \operatorname{ctg} \alpha = 1,7$; $\frac{\lg k_n}{n} = \lg \Delta m$ при $\lg \tau = 0$.

Рост окисной пленки во времени по законам (113) и (116) имеет место при соизмеримости торможений химической реакции окисления металла и диффузионных процессов в окисной пленке (окисление железа в водяном паре и углекислом газе, окисление чистой поверхности кобальта в кислороде, окисление меди в кислороде при низком давлении и др.), а также при окислении ряда металлов при высоких температурах, которое сопровождается частичным разрушением защитной окисной пленки.

Контроль внутренней и внешней массопередачами

Законы (113) и (116) могут быть обусловлены и смешанным контролем процесса внутренней (транспорт реагентов через пленку продукта коррозии металла) и внешней (транспорт окислителя из объема коррозионной среды к поверхности этой пленки) массопередач при соизмеримости их торможений, которое обнаруживается по влиянию скорости движения газовой среды в определенном ее интервале на кинетику окисления некоторых металлов при достаточно высокой температуре (рис. 38 и 39). Игнорирование стадии внешней массопередачи в преобладающем большинстве работ по высокотемпературному окислению металлов является поразительным и неоправданным.

Для установившегося процесса скорости внутренней и внешней диффузии, например, окислителя, равны и можно написать

$$k_d \frac{c_0}{h} = k'_d \frac{c'_0 - c_0}{\delta}, \quad (117)$$

где k'_d — коэффициент диффузии окислителя в газовой фазе; c'_0 — концентрация окислителя в объеме газовой фазы (рис. 40); $\delta = \text{const}$ — толщина диффузного слоя в газовой фазе.

Отсюда

$$c_0 = \frac{k'_d c'_0 h}{k_d \delta + k'_d h}. \quad (118)$$

Если подставить это значение c_0 в уравнение (88) при $s \approx 0$, получим

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{k_d k'_d c'_0}{k_d \delta + k'_d h}. \quad (119)$$

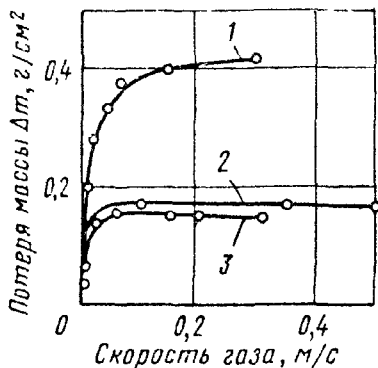


Рис. 38. Влияние скорости движения газовой среды на окисление углеродистой стали (0,15% С) при 1260° С за 40 мин:

1 — водяной пар; 2 — воздух, 3 — CO₂.

Интегрирование этого уравнения и последующее деление всех членов полученного уравнения на произведение $k_D k'_D$ дает *сложно-параболический закон окисления*, сходный с упомянутым выше (112):

$$\frac{h^2}{2k_D} + \frac{\delta h}{k'_D} = c'_0 \tau + \text{const}, \quad (120)$$

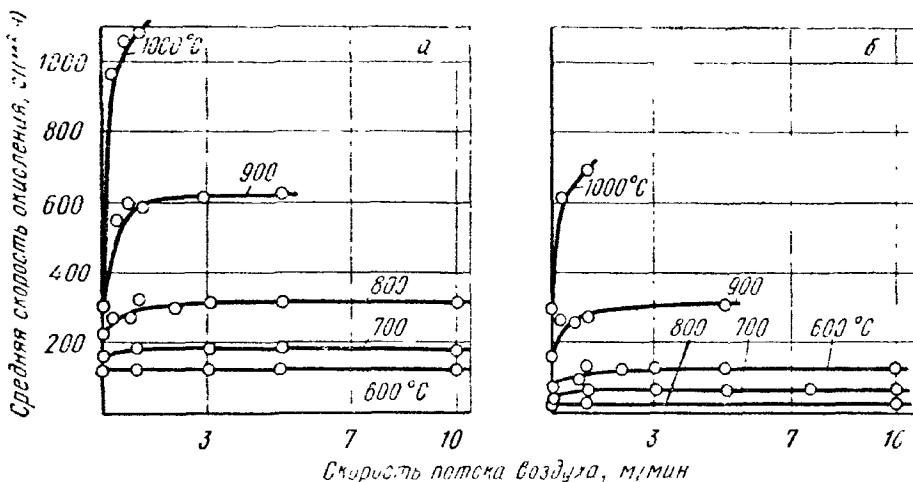


Рис. 39. Зависимость средней (за $\tau=2$ ч) скорости окисления меди (а) и железа (б) от скорости потока воздуха

который при $\text{const} = 0$ и введении обозначений $k'_D c'_0 = k'_1$, $2k_D c'_0 \delta = k'_2$ можно записать как

$$k'_1 h^2 + k'_2 \delta h = k'_1 k'_2 \tau, \quad (121)$$

характер которого существенно не изменится, если принять, что через пленку диффундирует металл.

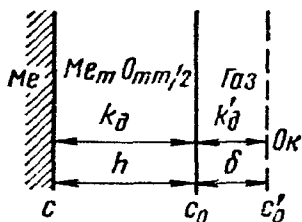


Рис. 40. Схема процесса окисления металла, контролируемого внешней (k'_D) и внутренней (k_D) диффузией окислителя (ок)

Для подтверждения внутренне-внешнедиффузионного происхождения сложно-параболического закона следует исследовать температурную зависимость скорости окисления металла, а следовательно, и постоянных k'_1 и k'_2 и определить значения соответствующих энергий активации Q_1 и Q_2 , которые должны быть более низкими (порядка нескольких килокалорий на моль) для внешней и более высокими (порядка десятков и сотен килокалорий на грамм-атом) для внутренней диффузии и могут быть сопоставлены с соответствующими литературными данными.

Диффузионный перенос через поверхность раздела фаз, сопровождающийся химической реакцией

Рассмотрим более общий случай диффузии окислителя из газовой фазы в окисную пленку, в которой протекает химическая реакция окисления металла, используя метод, предложенный Д. А. Франк-Каменецким. Пусть концентрация окислителя в объеме газовой фазы и на границе пленка—газ $c = c_0$.

Учет баланса вещества при диффузии приводит к уравнению

$$k_d \frac{\partial^2 c}{\partial h^2} = \frac{\partial c}{\partial \tau}. \quad (122)$$

Реакция создает дополнительный сток окислителя. Учитывая, что реакция в пленке имеет первый порядок, уравнение материального баланса можно представить следующим образом:

$$k_d \frac{\partial^2 c}{\partial h^2} = \frac{\partial c}{\partial \tau} + k_c c. \quad (123)$$

Вследствие диффузии первый член в правой части уравнения (123) должен увеличиваться со временем. Однако протекание химической реакции будет приводить к расходованию окислителя и замедлению роста концентрации. Через некоторое время наступает стационарное состояние, в котором $\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$.

Решение рассматриваемого дифференциального уравнения при этом имеет вид

$$c = A \exp(-h \sqrt{k_c/k_d}) + B \exp(h \sqrt{k_c/k_d}). \quad (124)$$

При $h = \infty$, очевидно, $c = 0$. Отсюда следует, что B должно быть равно нулю. Таким образом, $c = A \exp(-h \sqrt{k_c/k_d})$, и так как при $h = 0$ $c = c_0$, то

$$c = c_0 \exp(-h \sqrt{k_c/k_d}). \quad (125)$$

Это уравнение позволяет найти выражение для скорости процесса в целом, которая определяется величиной потока Π (или $\frac{dh}{d\tau}$) через единицу поверхности, т. е. в точках, где $h = 0$:

$$\Pi = -k_d \left(\frac{\partial c}{\partial h} \right)_0. \quad (126)$$

Дифференцирование уравнения (125) дает

$$\frac{\partial c}{\partial h} = - \sqrt{\frac{k_c}{k_d}} c_0 \exp(-h \sqrt{k_c/k_d}). \quad (127)$$

Подставляя величину этой производной в уравнение (126) и учитывая, что $h = 0$, находим

$$\Pi = c_0 \sqrt{k_d k_c}. \quad (128)$$

Пусть в стационарном состоянии на границе газ—пленка устанавливается концентрация окислителя c_0 . Тогда в силу стационарности процесса поток вещества к поверхности раздела фаз должен быть равен потоку в глубину второй фазы (окисной пленки), т. е.

$$\Pi = \frac{k'_d}{\delta} (c'_0 - c_0) = c_0 \sqrt{k_d k_c}. \quad (129)$$

Отсюда, обозначая $\frac{k'_d}{\delta}$ через коэффициент переноса β' , получим

$$c_0 = \frac{\beta' c'_0}{\beta' + \sqrt{k_d k_c}} \quad (130)$$

$$\Pi = \frac{\beta' c'_0 \sqrt{k_d k_c}}{\beta' + \sqrt{k_d k_c}}. \quad (131)$$

Уравнение (131) позволяет рассмотреть два случая:

1) $\beta' \ll \sqrt{k_d k_c}$. Поток определяется выражением $\Pi = \beta' c'_0$, что соответствует контролю скорости процесса внешней диффузией. Такое течение процесса должно наблюдаться при относительно малых скоростях потока и при высоких температурах, при которых произведение $k_d k_c$ достаточно велико;

2) $\beta' \gg \sqrt{k_d k_c}$. В этом случае $\Pi = c'_0 \sqrt{k_d k_c}$, что соответствует контролю скорости процесса внутренней диффузией и протеканием химической реакции. Если при этом $k_d \gg k_c$, то реакция будет протекать на границе раздела металл — окисная пленка, а если $k_d \ll k_c$, то зона реакции очень мала и реакция будет протекать на границе раздела окисная пленка — газ.

Процесс высокотемпературного окисления металлов является более сложным, чем рассмотренный выше случай, так как может включать внутреннюю диффузию не только окислителя, но и металла, а иногда только металла, но указывает, как показала Л. П. Емельяненко, на неоправданность полного игнорирования внешней массопередачи (диффузии) окислителя.

7. МНОГОСЛОЙНЫЕ ТОЛСТЫЕ ПЛЕНКИ

Если металл образует с окислительным компонентом внешней среды при заданном давлении несколько устойчивых соединений, то соединение, наиболее богатое металлом, располагается ближе всего к поверхности этого металла, а соединение, содержащее наименьшее количество металла, находится ближе всего к окисляющей газовой фазе. В идеальном случае всякое такое соединение образует отдельный слой, внутри которого концентрация металла убывает от внутренней границы к наружной, а концентрация окислителя — от наружной границы внутрь (рис. 41). Например: $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{O}_2$; $\text{Fe}/\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{O}_2$; $\text{Mn}/\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{O}_2$.

Рост толщины слоев происходит благодаря диффузии металла или окислителя или их обоих, движущей силой которой является **концентрационный** градиент, созданный разностью химических потенциалов.

Толщина каждого слоя зависит от разности химических потенциалов на его межфазовых границах, диффузионной проводимости и времени окисления металла, но относительная толщина когерентных (находящихся в связи) слоев, диффузия вещества через которые происходит вследствие ионной диффузии, не зависит от времени, т. е. $h_1 : h_2 : h_3$ и т. д. = $\cdot \text{const} \neq f(\tau)$, что неоднократно подтверждалось экспериментально.

Когда металл образует ряд окислов, то наивысший окисел обычно является проводником *n*-типа, а наинизший — проводником *p*-типа. Если диффузия осуществляется через вакансии, а не через междоузлия, то катионы диффундируют во внутреннем, а анионы в наружном слое по направлению к поверхности раздела между двумя слоями, где происходит во многих случаях образование нового окисла.

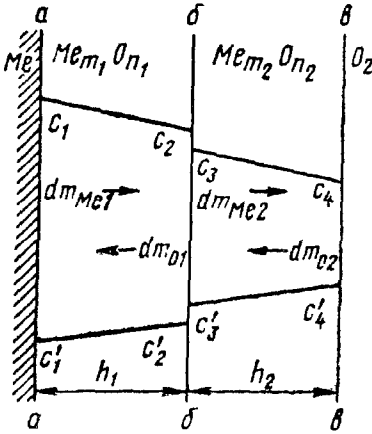


Рис. 41. Схема двухслойной окислины

Рассмотрим теорию В. И. Тихомирова.

Если окисина состоит из двух слоев $Me_{m_1}O_{n_1}$ и $Me_{m_2}O_{n_2}$, причем $\frac{n_2}{m_2} > \frac{n_1}{m_1}$ (см. рис. 41), то для толщин этих слоев можно написать следующие уравнения:

$$dh_1 = adm_{O1} + c(dm_{Me1} - dm_{Me2}) - f_1(dm_{O2} - dm_{O1}); \quad (132)$$

$$dh_2 = edm_{Me2} + f(dm_{O2} - dm_{O1}) - c_1(dm_{Me1} - dm_{Me2}), \quad (133)$$

где величины a, c, c_1, e, f и f_1 — множители, посредством которых количества масс металла и кислорода, скапливающиеся за время dt у граничных поверхностей *aa*, *bb* и *vv*, переводим в линейные изменения толщин окислов $Me_{m_1}O_{n_1}$ и $Me_{m_2}O_{n_2}$.

Значения этих величин ясны из уравнения (93)

$$1 \text{ г } O + Me = a \text{ сантиметров слоя } h_1 \quad (134)$$

$$1 \text{ г } Me + c_1 \text{ сантиметров слоя } h_2 = c \text{ сантиметров слоя } h_1; \quad (135)$$

$$1 \text{ г } Me + O = e \text{ сантиметров слоя } h_2; \quad (136)$$

$$1 \text{ г } O + f_1 \text{ сантиметров слоя } h_1 = f \text{ сантиметров слоя } h_2.$$

Сами значения могут быть представлены уравнением (95)

$$a = \frac{Am_1 + 16n_1}{16n_1\rho_1},$$

а также следующими:

$$c = \frac{m_2 (An_1 \div 16n_1)}{A\rho_1 (n_1m_2 - n_2m_1)}; \quad (137)$$

$$c_1 = \frac{m_1 (An_2 \div 16n_2)}{A\rho_2 (n_1m_2 - n_2m_1)}; \quad (138)$$

$$e = \frac{An_2 \div 16m_2}{An_2\rho_2}; \quad (139)$$

$$f = \frac{m_1 (Am_1 \div 16n_2)}{16\rho_2 (n_2m_1 - n_1m_2)}; \quad (140)$$

$$f_1 = \frac{m_2 (Am_1 \div 16n_1)}{16\rho_1 (n_2m_1 - n_1m_2)}. \quad (141)$$

Первый член правой части уравнения (132) соответствует росту толщины этого слоя за счет накопления кислорода на границе *аа*, второй член — за счет накопления металла на границе *бб*, а третий член — уменьшению толщины этого слоя за счет накопления кислорода на границе *бб*.

Первый член правой части уравнения (133) соответствует росту толщины этого слоя за счет накопления металла на границе *вв*, второй член — накопления кислорода на границе *бб*, а третий член — уменьшению толщины этого слоя за счет накопления металла на границе *бб*.

Величины dm_{Me1} , dm_{Me2} , dm_{O1} и dm_{O2} можно, согласно уравнению (98), представить в следующем виде.

$$dm_{Me1} = \frac{P_{Me1}}{h_1} d\tau; \quad (142)$$

$$dm_{Me2} = \frac{P_{Me2}}{h_2} d\tau; \quad (143)$$

$$dm_{O1} = \frac{P_{O1}}{h_1} d\tau; \quad (144)$$

$$dm_{O2} = \frac{P_{O2}}{h_2} d\tau. \quad (145)$$

Подставляя выражения (142)—(145) в уравнения (132) и (133), после небольшого преобразования получим

$$\frac{dh_1}{d\tau} = \frac{(a \div f_1) P_{O1} \div cP_{Me1}}{h_1} - \frac{cP_{Me2} \div f_1P_{O2}}{h_2}; \quad (146)$$

$$\frac{dh_2}{d\tau} = \frac{(e \div c_1) P_{Me2} \div fP_{O2}}{h_2} - \frac{fP_{O1} \div c_1P_{Me1}}{h_1}. \quad (147)$$

Пользуясь уравнениями (93), (137)—(141), можно показать, что

$$\frac{f}{f_1} = \frac{c + c_1}{c} \frac{m_1 \rho_1 (Am_2 - 16n_2)}{m_2 \rho_2 (Am_1 - 16n_1)}; \quad (148)$$

$$\frac{c_1}{c} = \frac{f}{a + f_1} \frac{n_1 \rho_1 (Am_2 - 16n_2)}{n_2 \rho_2 (Am_1 - 16n_1)}, \quad (149)$$

тогда

$$\{(a + f_1) P_{01} + c P_{Me1}\} \frac{c_1}{c} = f P_{01} + c_1 P_{Me1}, \quad (150)$$

$$\{(c + c_1) P_{Me2} + f P_{02}\} \frac{f_1}{f} = c P_{Me2} + f_1 P_{02} \quad (151)$$

Принимаем

$$(a + f_1) P_{01} + c P_{Me1} = A; \quad (152)$$

$$(c + c_1) P_{Me2} + f P_{02} = B \quad (153)$$

Учитывая уравнения (150) и (151), можно уравнения (146) и (147) написать в следующем виде

$$\frac{dh_1}{d\tau} = \frac{A}{h_1} - \frac{B \frac{f_1}{f}}{h_2}; \quad (154)$$

$$\frac{dh_2}{d\tau} = \frac{B}{h_2} - \frac{A \frac{c_1}{c}}{h_1}. \quad (155)$$

Система дифференциальных уравнений (154) и (155) выражает зависимость между скоростью роста отдельных слоев окалин и свойствами окислов, составляющих окалину, представленными величинами A , B , f_1/f и c_1/c . Эти величины без большой погрешности можно принять постоянными, зависящими только от температуры

Для решения системы уравнений (154) и (155) определим отношение толщины слоев h_2/h_1 как функцию толщины одного из слоев. Обозначим $h_2/h_1 = r$, тогда

$$\frac{h_2}{h_1} = r, \quad (156)$$

$$h_2 = r h_1; \quad (157)$$

$$h_1 = \frac{h_2}{r}. \quad (158)$$

Уравнения (154) и (155) можно записать следующим образом

$$\frac{d(h_1)^2}{d\tau} = 2 \left(A - \frac{B}{r} \cdot \frac{f_1}{f} \right); \quad (159)$$

$$\frac{d(h_2)^2}{d\tau} = 2 \left(B - r A \frac{c_1}{c} \right). \quad (160)$$

Принимая $h_1 = h_2 = h$ и учитывая равенства (156)—(158), имеем

$$h_1 = \frac{h}{1/r}; \quad (161)$$

$$h_2 = \frac{r h}{1/r}. \quad (162)$$

Подставляя значение h_1 из уравнения (161) в уравнение (159) и значение h_2 из уравнения (162) в уравнение (160), принимая, что $dh_1 + dh_2 = dh$, складываем почленно уравнения (159) и (160) и после преобразования получаем

$$\frac{d(h^2)}{d\tau} = 2(1+r) \left[A \left(1 - \frac{c_1}{c} \right) + \frac{B}{r} \left(1 - \frac{f_1}{f} \right) \right]. \quad (163)$$

Постоянство производной $\frac{d(h^2)}{d\tau}$ характеризует параболический закон роста окалины; в нашем случае эта производная зависит от r , т. е. от величины, которая, как показывает анализ, не является постоянной, а меняется во времени.

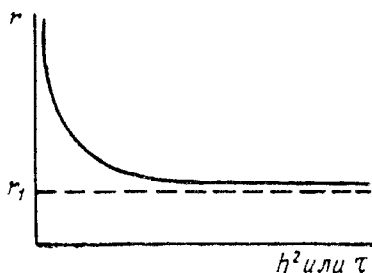


Рис. 42. Изменение величины r с ростом окалины

Остальные величины, входящие в правую часть уравнения (163): A , B , c , c_1 , f и f_1 — постоянны по условию. Таким образом, следует, что в случае диффузионного механизма роста двухслойной окалины параболический закон не должен соблюдаться. Рост окалины и отдельных ее слоев должен идти по какому-то более сложному закону.

Однако, как показывает соответствующий анализ, по истечении некоторого начального периода, во время которого происходит значительное изменение величины r , она асимптотически приближается к значению, равному r_1 (рис. 42). Практически без большой погрешности можно принять $r = r_1 = \text{const}$. В этом случае имеем параболический закон роста окалины в целом и ее отдельных слоев, так как производные $d(h_1^2)/d\tau$, $d(h_2^2)/d\tau$ и $d(h^2)/d\tau$ практически будут оставаться постоянными.

Таким образом, в случае образования двухслойной окалины по истечении некоторого начального периода можно ожидать выполнения параболического закона роста окалины при сохранении постоянства отношения между толщинами слоев, составляющих окалину.

В. И. Тихомировым показано, что

$$r = \frac{B}{A} \cdot \frac{r \frac{f_1}{f} + 1}{r + \frac{c_1}{c}} = \frac{B}{A} \eta, \quad (164)$$

где

$$\eta = \frac{r \frac{f_1}{f} + 1}{r + \frac{c_1}{c}}. \quad (165)$$

Из уравнения (165) видно, что значение величины η лежит в пределах от f_1/f до c/c_1 , так как величина r может иметь только положительные значения. Для окисления железа в водяном паре или углекислом газе с образованием оксидов FeO и Fe_3O_4 , например, $0,79 < \eta < 1,04$.

Приблизительно принимая $\eta = 1$, можно сформулировать уравнение (164) следующим образом: *отношение толщин слоев, составляющих окалину, равно отношению коэффициентов роста оксидов, из которых состоят эти слои*, т. е. $\frac{h_2}{h_1} = \frac{B}{A} \eta$.

Заменяя в уравнении (163) r его значением из уравнения (164), получим

$$\frac{d(h^2)}{d\tau} = 2(A + B\eta) \left[1 - \frac{c_1}{c} + \frac{1}{\eta} \left(1 - \frac{f_1}{f} \right) \right] = 2(A + B\eta)L, \quad (166)$$

где величина L определяется только объемно-стехиометрическими соотношениями и не зависит от величин, характеризующих про-

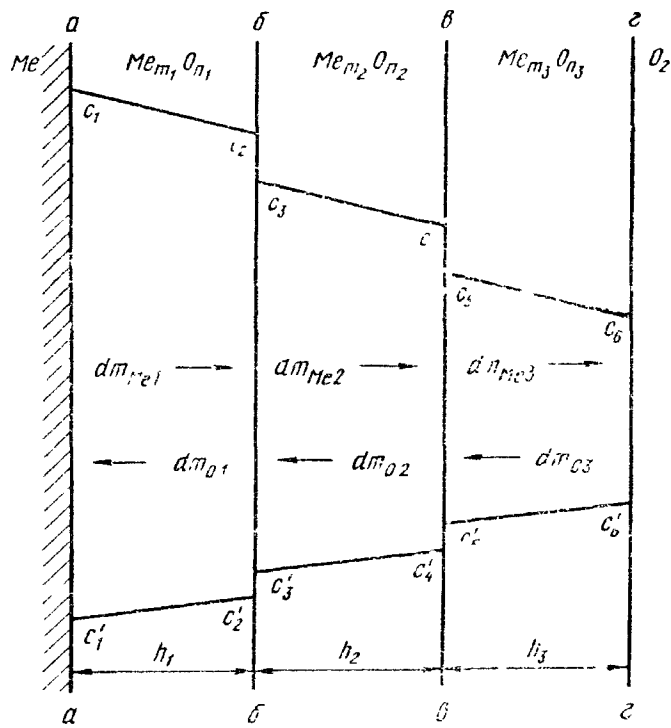


Рис. 43. Схема трехслойной окалины

ницаемость того или иного слоя для реагентов (металла и кислорода), так что *параболическая константа скорости роста окалины* $d(h^2)/d\tau$ пропорциональна сумме коэффициентов роста слоев, составляющих окалину.

Рассмотрение кинетики роста *трехслойной окалины* (рис. 43), аналогичное приведенному выше для *двухслойной окалины*, дает следующие закономерности:

$$h_1 : h_2 : h_3 = A : B\eta : C\eta_1; \quad (167)$$

$$\frac{d(h^2)}{d\tau} = 2(A + B\eta + C\eta_1)L, \quad (168)$$

где A , B и C — коэффициенты роста соответствующих слоев; η , η_1 и L — безразмерные постоянные, определяемые только *объемно-стехиометрическими соотношениями*; $h = h_1 + h_2 + h_3$.

Экспериментальные данные о кинетике окисления железа при высоких температурах в различных газовых смесях, а также экспериментальные данные Файткнехта о кинетике окисления меди находятся в соответствии с изложенной выше теорией образования многослойных пленок.

8. ДВУХСЛОЙНЫЕ ОДНОФАЗНЫЕ ПЛЕНКИ

В ряде работ, посвященных изучению механизма окисления чистых металлов, обнаружена двухслойность однофазной окалины, при этом металлы в окисле проявляют одну (низшую) валентность: Cu_2O , Cu_2S , NiO , CoO и др. Окалина, которая кристаллографически представляет собой один и тот же окисел, состоит из двух слоев: внутреннего пористого и наружного компактного.

Двухслойность однофазной окалины может быть объяснена одновременной встречной диффузией реагентов (металла и окислителя): наружный слой окалины образуется вследствие диффузии металла наружу, а внутренний — вследствие диффузии окислителя внутрь. Однако при окислении указанных выше металлов установлено, что скорость диффузии металла через окалину на несколько порядков выше, чем окислителя.

Мровец и Вербер выдвинули гипотезу, объясняющую формирование двухслойной однофазной окалины только путем односторонней диффузии ионов металла к наружной поверхности окалины при обязательном условии образования микропустот на границе раздела металл—окалина. При этом следует различать две стадии в образовании окалины.

На начальной стадии окисления чистого металла образуется компактная однослойная окалина, плотно прилегающая к окисляющемуся металлу. Этот процесс описывается во времени параболическим законом, что определяется диффузионным механизмом процесса. По мере протекания процесса толщина слоя окалины достигает определенной критической величины, при которой потеря металла на границе металл—окалина не компенсируется более пластической деформацией окалины.

Начинается вторая стадия окисления металла сопровождающаяся образованием микропустот между металлом и окалиной. При этом скорость процесса окисления металла снижается вследствие уменьшения эффективного поперечного сечения для диффузии катионов металла из металла в окалину. Однако существующий градиент химического потенциала окислителя в окалине и связанный с ним градиент концентрации дефектов в кристаллической решетке окисла обуславливают дальнейшую диффузию металла наружу. В результате процесса диффузии внутренняя поверхность окалины обогащается металлом и термодинамическое равновесие нарушается. Градиент концентрации дефектов в кристаллической решетке окалины начинает уменьшаться и система окалина—окислитель стремится к равновесию с окислителем.

Химический потенциал окислителя в районе микропустот возрастает (рис. 44), а в самой микрополости давление окислителя достигает значения, отвечающего равновесному давлению окислителя в тройной системе $Me—MeX—X_2$. Происходит диссоциация наружного компактного слоя окалины на поверхности раздела окалина—трещина. Образующиеся при этом ионы металла и электроны диффундируют к внешней поверхности окалины, где они взаимодействуют с окислителем, а окислитель диффундирует через газовую фазу в микрополости к металлу и образует с ним внутренний слой окалины (рис. 45), фазовый состав которого соответствует фазовому составу первоначально образовавшегося слоя окисла.

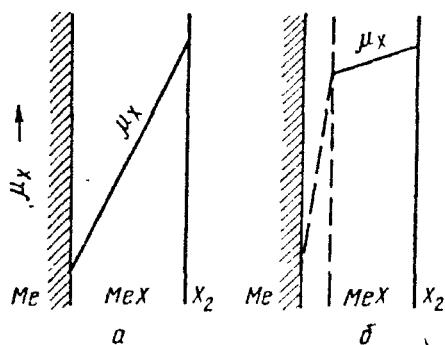


Рис. 44. Изменение химического потенциала μ_X окислителя X_2 в компактной окалине (а) и при образовании в компактной окалине микропустоты (б)

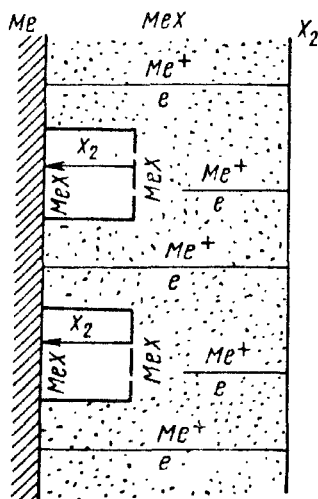


Рис. 45. Схема роста двухслойной однофазной окалины

Включения, присутствующие в чистом металле и нерастворимые в продуктах реакции, являются механическими препятствиями для пластической деформации окалины, что способствует потере контакта окалины с металлом и приводит к ее диссоциации в образовавшихся микропустотах.

В то время как общий закон роста двухслойной однофазной окалины описывается параболическим законом, относительно кинетики роста внутреннего слоя окалины данные противоречивы: по Мровцу и Верберу, образование внутреннего слоя идет по линейному закону, в то время как в других работах найдена параболическая зависимость.

9. НАПРЯЖЕНИЯ В ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНКАХ И РАЗРУШЕНИЕ ЭТИХ ПЛЕНОК

В образующихся на металлах защитных пленках могут возникать следующие напряжения:

1) внутренние сжимающие напряжения, появляющиеся при росте защитной пленки, который происходит с увеличением объема, так как $V_{ок} V_{Me} > 1$ (рис. 46, а);

2) внутренние напряжения сжатия на неровной поверхности металла, в результате которых образуются отрывающие усилия (рис. 46, б);

3) внутренние напряжения при изменении температуры в защитной пленке; они появляются вследствие различия линейного и объемного коэффициентов теплового расширения металла и материала пленки и особенно заметны при резком охлаждении металла, подвергнувшегося газовой коррозии (табл. 8);

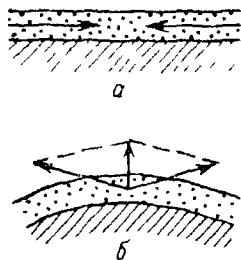


Рис. 46. Внутренние напряжения, возникающие при росте защитной пленки

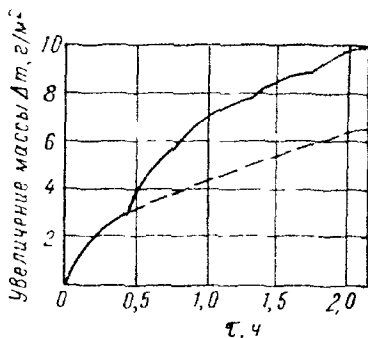


Рис. 47. Окисление меди на воздухе при 500° С (характерные изломы параболической кривой, вызванные периодическим разрушением хрупкой окисной пленки)

4) механические напряжения при работе детали в конструкциях (при ударах, переменных нагрузках и других механических воздействиях); эти напряжения ухудшают сохранность защитных пленок на металле.

Все эти напряжения могут вызывать механическое разрушение защитных пленок на металлах с соответствующим ухудшением или полной потерей их защитных свойств. Это вносит значительные осложнения в простейшие законы окисления металлов (рис. 47) и часто приводит к замене диффузионного контроля процесса окисления металла диффузионно-кинетическим или кинетическим контролем, т. е. к переходу от окисления металла по

Таблица 8

Линейные коэффициенты теплового расширения $\alpha_t = \frac{dl}{l dt}$

металлов и их окислов

Металл	$\alpha_t \cdot 10^6$, град ⁻¹	Окисел	$\alpha_t \cdot 10^6$, град ⁻¹	Металл	$\alpha_t \cdot 10^6$, град ⁻¹	Окисел	$\alpha_t \cdot 10^6$, град ⁻¹
Al	22,9	Al ₂ O ₃	8,0	Ni	12,4	NiO	12,6
Be	16,8	BeO	9,5	Si	3,6	SiO ₂	43—3
Ca	22	CaO	13,7	Sn	20,3	SnO ₂	4
Cr	8,1	Cr ₂ O ₃	9,6	Th	12,3	ThO ₂	9,7
Fe	11,2	FeO	13,4	Ti	8,4	TiO ₂	8,2
Mg	25,1	MgO	15,7	U	14,5	UO ₂	10,0
Mn	21,6	MnO	11,0	Zr	5	ZrO ₂	8,0

параболическому закону (91) к окислению по сложнопараболическому (113) или линейному закону (73). Если образующаяся при окислении металла защитная пленка продукта коррозии, растущая по параболическому закону, превращается с постоянной скоростью (т. е. по линейному закону) в наружный пористый слой, не обладающий защитными свойствами, окисление металла может быть выражено *паралинейным* (параболическим, переходящим в линейный) *законом*:

$$\Delta m = \frac{0,5k_2 l}{k_1} 2,303 \lg \frac{0,5k_2}{0,5k_2 - k_1(\Delta m - k_1\tau)l} + k_1(l-1)\tau/l, \quad (169)$$

где Δm — удельное увеличение массы; k_1 и k_2 — константы линейного (73) и параболического (91) законов соответственно, ко-

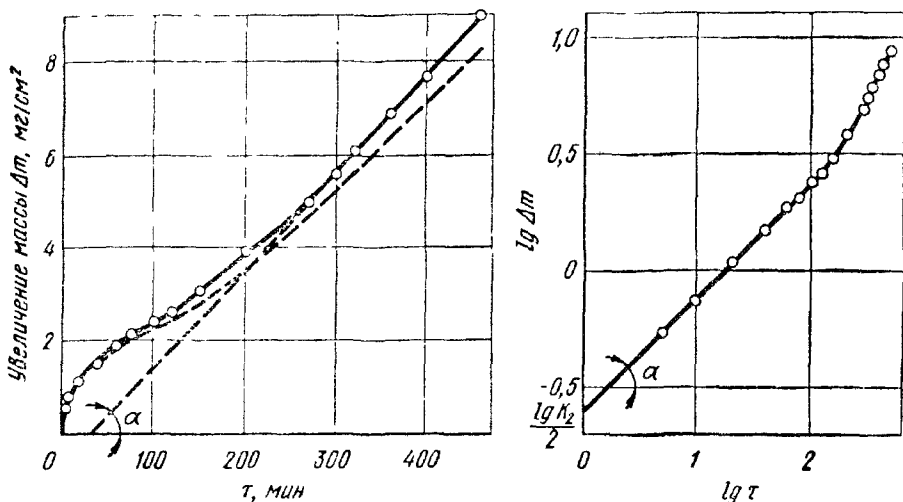


Рис. 48. Окисление титана в кислороде при $p = 1$ атм и 900°C (паралинейный закон роста пленки)

торые могут быть определены из линейных участков графиков $\Delta m - f(\tau)$ и $\lg \Delta m = f(\lg \tau)$ (рис. 48); l — отношение содержания окислителя (например, кислорода) на 1 г-атом металла в наружном слое к тому же его содержанию во внутреннем, плотном слое продуктов коррозии металла.

Таким образом, при эксплуатации металлических изделий и конструкций при высоких температурах большое практическое значение имеет сохранность защитной пленки.

На сохранность защитных пленок на металлах влияет целый ряд факторов: 1) величина и характер внутренних напряжений и внешних механических нагрузок; 2) механические свойства защитной пленки, в первую очередь ее прочность и пластичность; 3) сцепление защитной пленки с металлом; 4) разность линейных и объемных коэффициентов теплового расширения металла и защитной пленки.

На рис. 49 приведены различные типы разрушений окисных пленок при их росте на металлах. Пузыри (рис. 49, а) образуются

в тех случаях, когда прочность пленки на разрыв велика, а адгезия к поверхности металла мала. При недостаточной прочности пленки появляются пузыри с разрывом (рис. 49, б), что делает пленку газопроницаемой, незащитной, а под пузырьком образуется новая окисная пленка. Такой вид разрушения заметно снижает защитные свойства окисной пленки, о чем свидетельствуют резкие изломы кривой окисления (см. рис. 47). Это может привести также к изменению закона роста пленки: к переходу от параболического закона к сложно-параболическому или линейному закону (см., например, табл. 9).

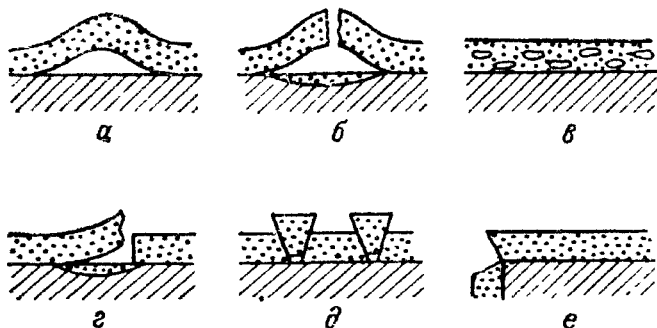


Рис. 49. Типы разрушений окисных пленок при их росте на металлах

В некоторых случаях в окисной пленке возникают газонепроницаемые микропузыри (рис. 49, в), которые препятствуют диффузии ионов металла и тормозят процесс окисления металла, контролируемый этой диффузией, что может привести к переходу от роста окисной пленки по параболическому закону к ее росту по степенному закону (116) с показателем $n > 2$ или, согласно теории Эванса, по логарифмическому закону (76).

Если вероятность того, что микропузырь попадает в элемент толщиной dh определить через $k_1 dh$, то вероятность того, что над той или иной точкой металлической поверхности во всей пленке толщиной h микропузыря не окажется, должна быть равна $e^{-k_1 h}$ при условии, что величина коэффициента пропорциональности k_1 не зависит от h . По теории Эванса, скорость среднего утолщения окисной пленки пропорциональна этой величине:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_2 e^{-k_1 h}, \quad (170)$$

где k_2 — коэффициент пропорциональности.

Разделив переменные, получаем

$$e^{k_1 h} dh = k_2 d\tau.$$

Интегрируя это уравнение

$$\int e^{k_1 h} dh = k_2 \int d\tau,$$

находим

$$e^{k_1 h} = k_1 (k_2 \tau + C), \quad (171)$$

где C — константа интегрирования.

После логарифмирования получаем уравнение

$$h = \frac{1}{k_1} \ln (k_1 k_2 \tau + k_1 C),$$

которое можно написать следующим образом:

$$h = k \lg (a\tau + b),$$

где k , a и b — постоянные.

Таким образом, эта теория обосновывает возможность логарифмического закона роста толстых пленок, т. е. когда перенос электронов через окисный слой путем туннельного эффекта (см. гл. 3, § 5) исключен.

Разрушение пленки отслаиванием (рис. 49, *з*) более вероятно на неровностях поверхности металла и приводит к ускорению окисления металла, о чем свидетельствуют изломы кривых окисления, подобные приведенным на рис. 47.

Растрескивание при сдвиге (рис. 49, *д*) характерно для пленок, обладающих большой адгезией к металлу и сравнительно малой прочностью. Этот вид разрушения, не ведущий к удалению пленки на большом участке поверхности, обычно не вызывает резкого увеличения скорости окисления металла, но способствует переходу от чисто диффузионного контроля процесса (параболический закон роста окисной пленки) к диффузионно-кинетическому контролю (сложно-параболический закон роста пленки).

Растрескивание на углах (рис. 49, *е*) и крутых изгибах поверхности приводит к более быстрому окислению острых выступов и часто служит началом разрушения окисной пленки с отслаиванием.

Лучше всего сохраняются защитные пленки средней толщины (достаточно тонкие, чтобы не иметь больших внутренних напряжений, но достаточно толстые, чтобы затормозить диффузию), возникающие на гладкой поверхности металла, прочные и эластичные, обладающие хорошим сцеплением с металлом и с минимальной разницей в линейном коэффициенте теплового расширения по сравнению с металлом.

10. СВОДНЫЕ ДАННЫЕ О МЕХАНИЗМАХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Следует указать, что окисление целого ряда металлов (Fe, Ni, Cu, Al, Zn, Ti, Ta и др.) с изменением условий (температуры и длительности окисления, состава газа) происходит по разным законам (табл. 9).

Законы роста окисных пленок на металлах (по Кубашевскому и Гопкинсу)

		Температура, °С						
		100	300	500	700	900	1100	
Металл	Mg	Лог	Пар	Паралин	Лин			
	Ca	(Лог)	Пар	Лин	Лин			
	Se	Лог	Лог-лин	Лин	Уск			
	Tp		Пар	Лин	Лин			
	U	Пар	Паралин	Лин	Уск			
	Ti		Лог	Куб	Куб	Пара-лин	Паралин	
	Zr		Лог	Куб	Куб		Куб	Куб
	Nb		Пар	Пар	Паралин	Лин	Лин	Уск
	Ta	Лог	Обр-лог	Пар	Паралин	Лин	Лин	Замедл
	Mo		Пар	Паралин	Паралин	Лин	Лин	
	W			Пар	Пар	Паралин	Пара-лин	Паралин
	Fe	Лог	Лог	Пар	Пар	Пар	Пар	Пар
	Ni		Лог	Лог	Куб	Пар	Пар	Пар
	Cu	Лог	Куб	(Пар)	Пар	Пар	Пар	
Zn		Лог	Лог	Пар	Пар			
Al	Лог	Обр-лог	(Лог)	Пар	(Асимп)	(Лин)		
Be			Пар	Паралин				

Лин — линейный закон (73), Пар — параболический закон (91) Куб — кубический закон (84), Лог — логарифмический закон (76) или (80) Обр-лог. — обратный логарифмический закон (77), Лог-лин. — логарифмический закон, переходящий в линейный, Асимпт — асимптотический закон быстрого окисления вначале, затем установление низкой скорости, Паралин. — параболический закон, переходящий в линейный, т. е. паралинейный закон (169); Уск — окисление с ускорением во времени, Лин-уск. — линейный закон, переходящий в окисление с ускорением; Замедл — окисление с замедлением.

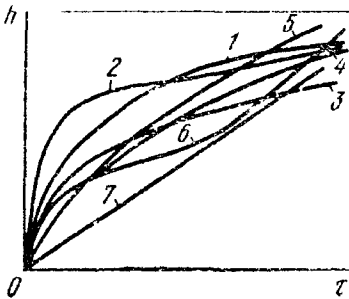


Рис. 50 Типичные кривые законов роста пленок на металлах

1 — логарифмического, 2 — обратного логарифмического, 3 — кубического, 4 — параболического, 5 — сложно-параболического, 6 — паралинейного, 7 — линейного

Можно отметить общую тенденцию к снижению самоторможения окисления металлов во времени с ростом температуры: логарифмический закон → обратный логарифмический закон → степенной закон с $n > 2$ (в том числе кубический закон) → параболический закон → сложно-параболический закон → линейный закон.

На рис. 50 приведены для сопоставления типичные кривые роста пленок на металлах.

Известно довольно много механизмов окисления металлов, большинство которых описано выше. Они обобщены в табл. 10

Сводка механизмов окисления и соответствующих закономерностей
(по Кубашевскому и Гопкинсу)

Модель	Реакция, определяющая скорость окисления	Закономерность					
		логарифмическая	обратно-логарифмическая	параболическая	кубическая	пара-линейная	линейная
Кабреры—Мотта	Перенос ионов в электрическом поле	—	Пленки тоньше 80 Å	Оксиды <i>n</i> -типа (1000 Å)	Оксиды <i>n</i> -типа (1000 Å)	—	Оксиды <i>n</i> -типа
Мотта—Хауффе—Ильшнера	Туннельный эффект (электронный)	Пленки тоньше 50 Å	—	—	—	—	—
Гримли-Трапнелла	Перенос ионов в электрическом поле	Оксиды <i>p</i> -типа	—	—	Оксиды <i>p</i> -типа	—	Оксиды <i>n</i> -типа
	Поверхностная реакция	—	—	—	—	—	Оксиды <i>n</i> - и <i>p</i> -типов
Ландсберга	Хемосорбция	Тонкие пленки	—	—	—	—	—

Модель	Реакция, определяющая скорость окисления	Закономерность					
		логарифмическая	обратно-логарифмическая	параболическая	кубическая	пара-линейная	линейная
Уилга	Перенос электронов у поверхности	Пленки тоньше 10 000 Å	—	—	Пленки тоньше 1000 Å	—	—
Энгелла—Хауффе	Диффузия вакансий (пространственные заряды)	—	—	—	Оксиды л-типа (100—1000 Å)	—	—
Вагнера	Диффузия под действием концентрационного градиента	—	—	Окалина	—	—	—
Мафферинга—Верхейке	Диффузия и старение окислы	—	—	—	Окалина	—	—
Лорье	Диффузия через барьерную пленку	—	—	—	—	Двухслойная окислы	—
Эванса	Диффузия и образование пустот	Окалина	—	—	—	—	—

по признаку закономерностей объясняемого ими роста. Большое число механизмов окисления металлов обусловлено сложностью и разнообразием этих процессов, которые требуют дальнейшего экспериментального исследования и теоретического истолкования.

Глава 4

ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ

Если сплав состоит из двух компонентов — менее благородного Me и более благородного Mt , то более склонен к окислению компонент сплава менее благородный, т. е. менее термодинамически устойчивый, что может быть оценено по значениям изменения изобарно-изотермического потенциала соответствующих реакций, отнесенным к 1 г-экв металла, т. е. $\Delta G_{T'_{m}}$ (см. гл. 1, с 27).

При рассмотрении окисления сплавов $xMe + yMt$ полезно подразделить эту двойную систему на три области концентраций:

1) $y \gg x$. На поверхности этой системы образуется только окисное соединение более благородного металла Mt , но в нем может находиться в растворе и соединение менее благородного металла Me ;

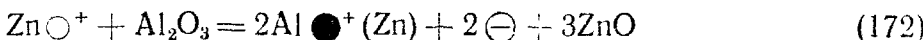
2) $x \gg y$. На поверхности этой системы образуется только соединение менее благородного металла Me либо в чистом виде, либо же в виде, содержащем в растворе соединение металла Mt ;

3) $x \approx y$ (средняя область концентраций). На поверхности этой системы могут образовываться: а) отдельные слои соединений двух металлов; б) слой смеси оксидов; в) слой двойного соединения типа шпинели, например $MtMe_2O_4$. Поведение сплавов при образовании на них однородных слоев (области концентраций 1 и 2), когда ионы легирующего металла растворимы в поверхностном соединении основного металла, может быть описано для диффузионного механизма процесса теориями Вагнера Хауффе и Смирнова.

1. ТЕОРИЯ ВАГНЕРА — ХАУФФЕ

Эта теория относится к областям концентраций 1 и 2. Скорость окисления основного металла при добавлении легирующего компонента изменяется, если при легировании изменяется концентрация дефектов образующегося оксида, что наблюдается при неодинаковой валентности ионов компонентов сплава. Характер изменения (увеличение или уменьшение) скорости окисления основного металла при его легировании другим металлом зависит от характера дефектности его оксида и валентности ионов легирующего металла.

В полупроводниковых окислах с избытком металла (например, в ZnO) три иона Me^{2+} в узлах решетки окисла заменяются двумя ионами Me^{3+} (например, Al^{3+}), поскольку должна сохраниться электронейтральность. Эти два иона Me^{3+} займут места двух ионов Me^{2+} , а на место третьего иона Me^{2+} перейдет этот же ион из межузельного пространства, что уменьшит концентрацию межузельных катионов:



и приведет к снижению скорости диффузии катионов (рис. 51) и скорости окисления основного металла, которая контролируется диффузией. Чем больше избыток металла в окисле, который при-

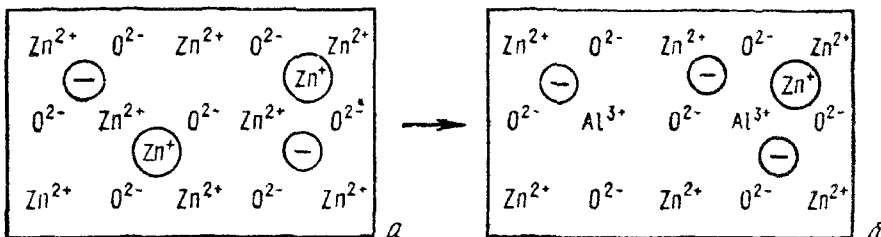
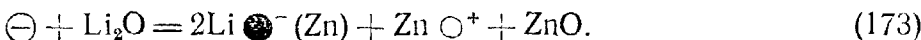


Рис. 51. Схема изменения концентрации дефектов в кристалле ZnO до (а) и после (б) добавления Al_2O_3 .

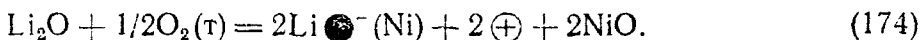
существует в виде межузельных катионов, тем больше должна быть добавка металла с большей валентностью для изменения скорости окисления металла.

Используя те же доводы, можно показать, что введение малой добавки металла, образующего ионы меньшей валентности, т. е. Me^+ (например, Li^+), повысит концентрацию межузельных катионов, а следовательно, их диффузию и скорость окисления основного металла: два иона Me^+ занимают два места ионов Me^{2+} , замещая только один ион Me^{2+} для соблюдения электронейтральности, а второй ион Me^{2+} переходит в межузельное пространство, увеличивая дефектность кристаллической решетки (рис. 52):



Действительно, добавление к цинку от 0,1 до 1,0% атомн. Al уменьшает скорость его окисления при 390° С в 100 раз, а добавление 0,4% атомн. Li увеличивает скорость окисления.

В полупроводниковых окислах с недостатком металла (например, в NiO) один ион Me^{2+} в узлах решетки окисла заменяется двумя ионами Me^+ (например, Li^+). Из двух ионов Me^+ только один может занять место иона Me^{2+} , а другой займет место, бывшее прежде вакантным (рис. 53):



Число катионных вакансий при этом уменьшится, снизится скорость диффузии катионов через окисную пленку, что приведет

к уменьшению скорости окисления основного металла, контролируемой диффузией катионов.

Аналогичные рассуждения показывают, что введение малой добавки металла, образующего ионы большей валентности, т. е. Me^{3+} (например, Cr^{3+}), должно повысить скорость окисления основного металла: три иона Me^{2+} в узлах решетки окисла заме-

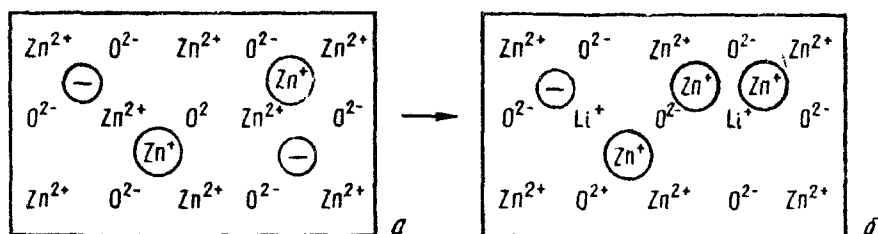


Рис. 52. Схема изменения концентрации дефектов в кристалле ZnO до (а) и после (б) добавления Li_2O

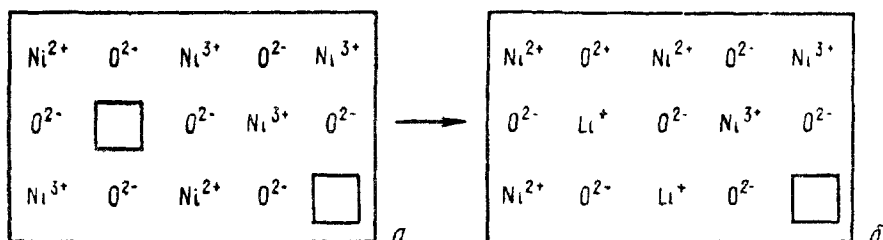


Рис. 53. Схема изменения концентрации дефектов в кристалле NiO до (а) и после (б) добавления Li_2O

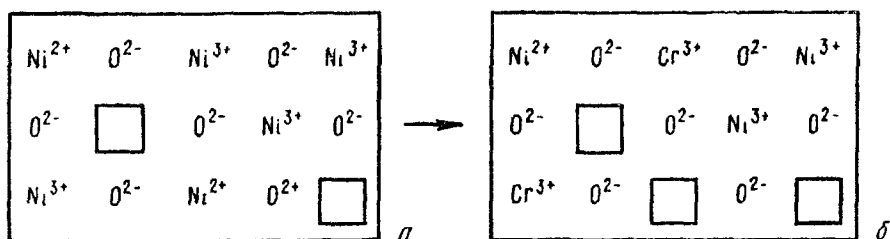
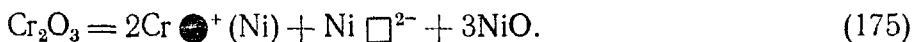


Рис. 54. Схема изменения концентрации дефектов в кристалле NiO до (а) и после (б) добавления Cr_2O_3

щаются двумя ионами Me^{3+} , которые займут места двух ионов Me^{2+} , а третье место иона Me^{2+} останется вакантным (рис. 54):



Действительно, окисление никеля в атмосфере воздуха при $1100^\circ C$ замедляется в присутствии паров Li_2O , которые действуют аналогично добавке лития к металлу, и ускоряется при добавлении к никелю до 3% Cr.

Замена в окисле катионов основного металла катионами добавки с той же валентностью, по теории Вагнера—Хауффе, не может изменить дефектность окисла, а следовательно, и скорость окисления основного металла, контролируемую диффузией.

Однако эта теория игнорирует возможность занятия ионами добавки катионных вакансий в полупроводниковых оксидах с недостатком металла до тех пор, пока эти вакансии не будут замещены полностью; это более вероятно, если радиус иона добавки r_i^+ меньше радиуса иона основного металла r_1 , например при введении магния ($r_i = 0,78 \text{ \AA}$) в железо, окисляющееся до FeO ($r_1 = 0,83 \text{ \AA}$). В подобных случаях возможно существенное уменьше-

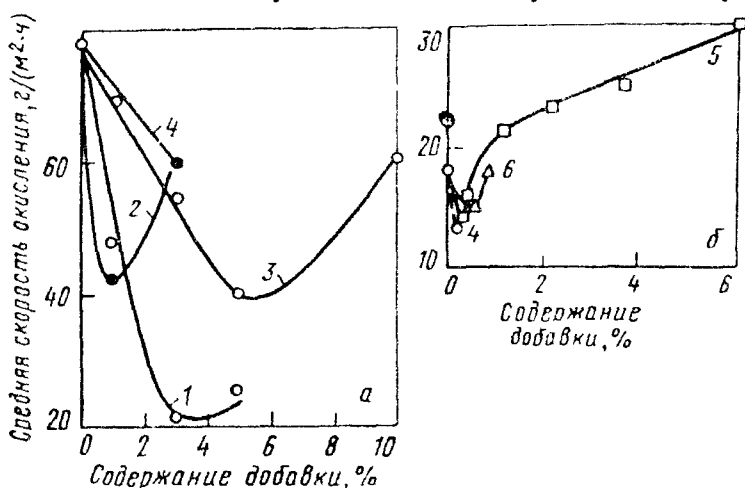
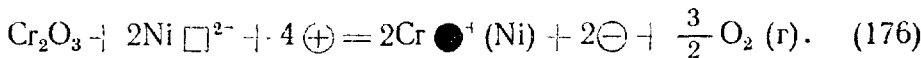


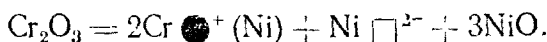
Рис. 55 Влияние содержания добавок на среднюю скорость окисления ($\tau = 1$ ч) в воздухе меди (а) и никеля (б)
 1 — BN, 2 — ZrO₂; 3 — MgO; 4 — N₂O₃; 5 — Cr₂O₃; 6 — TiO₂

ние скорости окисления основного металла, несмотря на одинаковую валентность ионов основного и добавляемого металла (например, Fe + Mg).

Последний эффект повышения жаростойкости металлов очень малыми добавками легирующих элементов может иметь место при любой валентности их ионов, в том числе и при $n^* > n$ (рис. 55), и может быть объяснен протеканием реакции заполнения вакансий катионами легирующей добавки, которое, очевидно, преобладает при концентрациях легирующих элементов в окисле, близких к концентрации дефектов в чистом окисле основного металла:



При существенно большей концентрации легирующего элемента с $n^* > n$ преобладает процесс образования вакансий по вагнеровскому механизму с соответствующим ростом скорости окисления (175):



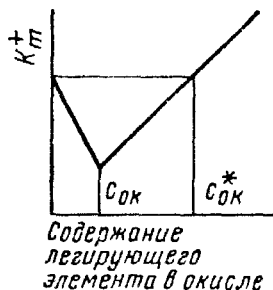
Если предположить, что последний процесс начнет протекать только при концентрации легирующего элемента в окисле $c_{\text{ок.}}$, большей, чем концентрация вакансий в окисле нелегированного

металла $c_{ок}^{\circ}$ (рис. 56), то можно, по Т. Г. Кравченко, написать следующее уравнение (для $n^* > n$):

$$(c_{ок} - c_{ок}^{\circ}) \frac{n^* - n}{n} = c_{ок}^{\circ}, \quad (177)$$

где n^* и n — валентность катионов легирующего и основного металлов в окисле; $\frac{n^* - n}{n}$ — количество вакансий, образуя-

Рис. 56. Характер изменения скорости окисления при легировании металла, дающего полупроводниковый окисел с недостатком металла, элементами большей валентности



щихся по вагнеровскому механизму на один атом легирующего элемента.

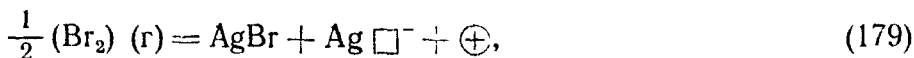
Отсюда

$$c_{ок}^* = c_{ок}^{\circ} \frac{1}{1 - \frac{n}{n^*}}. \quad (178)$$

Таким образом, область концентраций легирующего элемента, в которой наблюдается снижение скорости окисления металла, тем шире, чем ниже валентность катиона легирующей добавки. Одновременное протекание процессов образования вакансий по вагнеровскому механизму и заполнения этих вакансий катионами легирующей добавки во всем интервале концентраций малых добавок легирующих элементов должно несколько уменьшить величину максимального снижения скорости окисления металла и расширить область концентраций, в которой это снижение наблюдается.

Скорость образования ионных соединений в отличие от полупроводников (скорость образования которых определяется перемещением ионов) определяется величиной электронной проводимости, которая зависит от концентрации электронных дефектов.

Так, в $AgBr$, помимо (49), устанавливается следующее равновесие:



для которого закон действующих масс записывается следующим образом:

$$c_{\oplus} c_{Ag \square^-} = \text{const } p_{Br_2}^{1/2}. \quad (180)$$

Введение двухвалентных ионов в бромистое серебро приводит к увеличению числа катионных дефектов (рис. 57), и в соответствии с уравнением (180), к уменьшению электронных дефектов, а следовательно, к замедлению окисления.

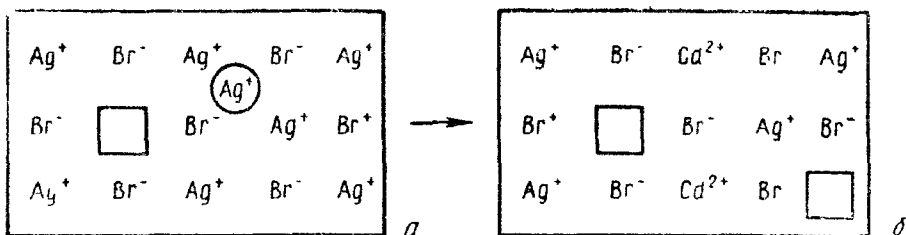


Рис. 57. Схема изменения концентрации дефектов в кристалле AgBr до (а) и после (б) добавления CdCl_2 .

Добавки к серебру цинка, кадмия и свинца всегда замедляют образование бромида (рис. 58).

Приведенные выше положения теории окисления сплавов не применимы в следующих случаях:

1. Скорость окисления металла определяется не диффузией ионов через образующееся соединение. Так, сульфидирование никеля $\text{Ni} + \text{S} \rightarrow \text{NiS}$ приводит к образованию пористой, незащитной пленки, скорость роста которой определяется диссоциацией S_2 . Поэтому добавки Cr и Ag к Ni оказывают влияние, обратное предсказываемому теорией Вагнера—Хауффе.

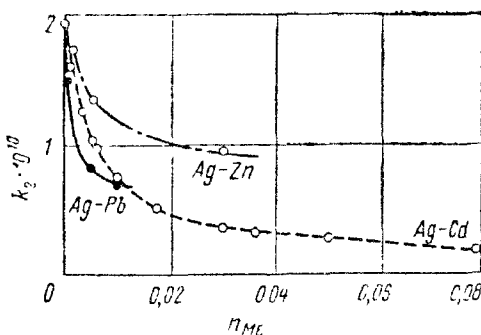


Рис 58 Изменение константы скорости k_2 бромирования сплавов $\text{Ag}-\text{Cd}$, $\text{Ag}-\text{Pb}$ и $\text{Ag}-\text{Zn}$ при повышении содержания легирующего компонента n_{Me} (в атомных долях) при 330°C и $p_{\text{Br}_2} = 10^{-3}$ мм рт. ст.

2. Легирующий элемент, окисляясь, образует новую фазу. Так, большие добавки хрома к никелю сильно повышают его жаростойкость в результате образования защитного слоя из двойного оксида NiCr_2O_4 типа шпинели.

2. ТЕОРИЯ А. А. СМЕРНОВА¹

Эта теория относится к области концентраций 1 и 2. Рассматривается упрощенная модель окисления бинарного сплава $\text{Me} + \text{Mt}$ с содержанием металлов в нем c и $(1 - c)$ соответственно, образующих непрерывный ряд твердых растворов при всех значениях c . При окислении сплава образуется окисел Me_rO_m или Mt_rO_m , в кристаллической решетке которого на местах атомов

¹ Смирнов А. — ЖЭТФ, 1944, т. 14, вып. 1—2, с 46—59.

металла располагаются компоненты сплава Me и Mt в любых соотношениях.

Химическая реакция сплава с кислородом приводит к образованию первого слоя окисла толщиной δ порядка мономолекулярного слоя с содержанием в нем Me и Mt в соотношении $c : (1 - c)$. Дальнейший рост окислы происходит в результате проникновения атомов металлов (это положение теории не совпадает с общепринятой ионной диффузией) через слой наружу и атомов кислорода внутрь. В ряде случаев диффузия металлов значительно больше диффузии кислорода. Данной теорией рассматривается случай, когда диффузия кислорода через окисел равна нулю, т. е. рост окисной пленки идет только снаружи.

Компоненты сплава Me и Mt переходят из сплава в окисел, растворяясь в нем в количествах, избыточных по отношению к стехиометрическому составу. Энергии, требуемые для перевода атомов Me и Mt из сплава в растворенное состояние (энергии растворения W), изменяются линейно с концентрацией Me в слое сплава под окислом и в решетке слоя окисла у металла.

Приблизительно концентрации Me и Mt в сплаве под окислом постоянны и равны c и $(1 - c)$, т. е. диффузия металлов в сплаве при высоких температурах идет достаточно быстро.

Атомы, образующие решетку окисла, сильно связаны со своими положениями равновесий и не могут покидать их (это не совпадает с общепринятым «эстафетным» механизмом диффузионных процессов). Соотношение концентраций Me и Mt в решетке вновь образующихся на поверхности слоев окисла зависит от соотношения диффузионных потоков атомов Me и Mt . Состав окисла непостоянен по толщине окисной пленки, но в каждом слое постоянен во времени.

Коэффициенты диффузии атомов Me и Mt зависят от состава окисла; работы разрыхления Q при диффузии атомов Me и Mt линейно зависят от концентрации атомов Me в решетке окисла.

Скорость химической реакции окисления не лимитирует процесса роста пленки.

Таким образом, помимо того, что в модели допущен ряд упрощений, в ней не учитываются усложняющиеся факторы: перекристаллизация окисла, диффузия по границам зерен, вторичные реакции восстановления $Me + MeO$, растрескивание пленки окисла, влияние примесей посторонних газов к кислороду и т. п.

Скорость роста толщины h пленки окисла в данный момент времени τ составляет

$$\frac{dh}{d\tau} (P_{Me} + P_{Mt}) \omega, \quad (181)$$

где P_{Me} и P_{Mt} — число атомов Me и Mt , проходящих в 1 с через 1 см² поверхности; ω — средний объем окисла, приходящийся на один атом металла.

Потоки в данный момент τ и в данном месте h можно представить уравнениями

$$P_{Me} = (k_d)_{Me} \frac{dn'_{Me}}{dh}; \quad P_{Mt} = (k_d)_{Mt} \frac{dn'_{Mt}}{dh}, \quad (182)$$

где n'_{Me} и n'_{Mt} — абсолютные концентрации растворенных (избыточных по отношению к стехиометрическому составу) в окисле атомов Me и Mt ; $(k_d)_{Me}$ и $(k_d)_{Mt}$ — коэффициенты диффузии этих атомов в окисле.

Относительные концентрации атомов Me и Mt в решетке окисла можно выразить следующим образом.

$$n_{Me} = \frac{n''_{Me}}{n'_{Me} + n''_{Me}} = n; \quad (183)$$

$$n_{Mt} = \frac{n''_{Mt}}{n'_{Mt} + n''_{Mt}} = 1 - n,$$

где n''_{Me} и n''_{Mt} — число находящихся в 1 см^3 атомов Me и Mt , образующих решетку окисла при стехиометрическом составе.

Энергии разрыхления Q_{Me} и Q_{Mt} при диффузии атомов Me и Mt в окисле состава $n_{Me} = n$; $n_{Mt} = 1 - n$ являются линейными функциями n ; т. е.

$$\left. \begin{aligned} Q_{Me} &= Q_{0Me} + n(Q_{1Me} - Q_{0Me}), \\ Q_{Mt} &= Q_{0Mt} + n(Q_{1Mt} - Q_{0Mt}), \end{aligned} \right\} \quad (184)$$

где Q_{0Me} и Q_{0Mt} — энергии разрыхления при диффузии атомов Me и Mt в окисле Mt_rO_m ($n = 0$); Q_{1Me} и Q_{1Mt} — то же, в окисле Me_rO_m ($n = 1$).

Принимая во внимание (184), находим выражения для $(k_d)_{Me}$ и $(k_d)_{Mt}$:

$$\left. \begin{aligned} (k_d)_{Me} &= A \exp(-Q_{Me}/kT) = (k_d^0)_{Me} \exp(-an); \\ (k_d)_{Mt} &= B \exp(-Q_{Mt}/kT) = (k_d^0)_{Mt} \exp(-bn), \end{aligned} \right\} \quad (185)$$

где

$$(k_d^0)_{Me} = A \exp(-Q_{0Me}/kT);$$

$$(k_d^0)_{Mt} = B \exp(-Q_{0Mt}/kT);$$

$$a = \frac{Q_{1Me} - Q_{0Me}}{kT};$$

$$b = \frac{Q_{1Mt} - Q_{0Mt}}{kT}.$$

Подставляя (185) в (182), получаем

$$P_{Me} = (k_d^c)_{Me} \exp(-an) \frac{dn'_{Me}}{dh}; \quad P_{Mt} = (k_d^c)_{Mt} \exp(-bn) \frac{dn'_{Mt}}{dh}. \quad (186)$$

Расстояние h отсчитываем от граничной поверхности металл—окисел наружу; на этой поверхности $h = 0$. На наружной поверхности окисла ($h = h_0$)

$$n'_{Me}(h_0) - n'_{Mt}(h_0) = 0. \quad (187)$$

На внутренней поверхности окисла ($h = 0$) имеем

$$n'_{Me}(0) = Nc \exp(-W_{Me}(c)/kT); \quad n'_{Mt}(0) = N(1 - c) \exp(-W_{Mt}(c)/kT), \quad (188)$$

где N — число мест для растворенных атомов в 1 см^3 окисла; $W_{Me}(c)$ и $W_{Mt}(c)$ — энергии растворения атомов Me и Mt в окисле.

По условию

$$W_{Me}(c) = U_{Me} + c\omega_{Me}; \quad W_{Mt}(c) = U_{Mt} + c\omega_{Mt}. \quad (189)$$

Подставляя (189) в (188), получаем

$$n'_{Me}(0) = \nu_{Me} c \exp(-\lambda_{Me}c); \quad n'_{Mt}(0) = \nu_{Mt} (1-c) \exp(-\lambda_{Mt}c); \quad (190)$$

$$\nu_{Me} = N \exp(-U_{Me}/kT); \quad \nu_{Mt} = N \exp(-U_{Mt}/kT); \quad (191)$$

$$\lambda_{Me} = \frac{\omega_{Me}}{kT}; \quad \lambda_{Mt} = \frac{\omega_{Mt}}{kT}. \quad (192)$$

Здесь ν — частота колебаний атомов.

Рассматривая стационарный случай, считаем P_{Me} и P_{Mt} постоянными по отношению к h величинами и, принимая во внимание граничные условия (187) и (190), получаем из уравнений (186) интегрированием от 0 до h

$$P_{Me}(h_0) = \frac{\sigma_{Me}(c)}{\int_0^{h_0} \exp[an(h)] dh}; \quad P_{Mt}(h_0) = \frac{\sigma_{Mt}(c)}{\int_0^{h_0} \exp[bm(h)] dh}, \quad (193)$$

где

$$\sigma_{Me}(c) = \nu_{Me} (k_d)_{Me} c \exp(-\lambda_{Me}c);$$

$$\sigma_{Mt}(c) = \nu_{Mt} (k_d)_{Mt} (1-c) \exp(-\lambda_{Mt}c); \quad (194)$$

$n(h)$ — неизвестная функция h , дающая распределение по толщине окисла концентрации атомов Me , образующих решетку окисла.

Функцию $n(h)$ можно найти, приняв толщину пленки равной h . В данный момент относительные концентрации атомов Me и Mt в образующемся на поверхности окисла новом слое решетки могут быть представлены уравнениями

$$n(h) = \frac{P_{Me}(h)}{P_{Me}(h) + P_{Mt}(h)}; \quad 1 - n(h) = \frac{P_{Mt}(h)}{P_{Me}(h) + P_{Mt}(h)}; \quad (195)$$

где h — уже не текущая координата, а толщина пленки, а текущую координату обозначим h' .

Формулы (193) дают выражение для $P_{Me}(h)$ и $P_{Mt}(h)$ при интегрировании в пределах от 0 до h . Подставляем эти значения в (195):

$$n(h) \left\{ \int_0^h \exp[bn(h')] dh' + \gamma \int_0^h \exp[an(h')] dh' \right\} = \int_0^h \exp[bm(h')] dh', \quad (196)$$

где

$$\gamma = \frac{\sigma_{Mt}}{\sigma_{Me}} = \frac{\nu_{Mt} (k_d)_{Mt}}{\nu_{Me} (k_d)_{Me}} \cdot \frac{1-c}{c} \exp(\lambda c); \quad \lambda = \lambda_{Me} - \lambda_{Mt}. \quad (197)$$

Решение нелинейного интегрального уравнения (196) дает состав окисла в различных слоях.

Скорость роста толщины пленки dh'/dt можно определить: 1) подстановкой $n(h)$ в (193) и полученных P_{Me} и P_{Mt} в (181) или 2) вычислением интегралов, входящих в P_{Me} и P_{Mt} , и подстановкой P_{Me} и P_{Mt} в (181).

Уравнение (196) может быть сведено к дифференциальному уравнению второго порядка. Квадратуры, к которым это дифференциальное уравнение в свою очередь сводится, не берутся, а вычисления графическим методом весьма про-

моздки. Поэтому автором теории рассмотрен лишь частный случай, когда один из коэффициентов, а именно $a = 0$, т. е. $Q_{0Me} = Q_{1Me}$. Это означает, что энергия разрыхления при диффузии атомов Me не зависит от концентрации атомов Me в решетке окисла, т. е. когда $(k_n)_{Me}$ слабо меняется с составом окисла, тогда как $(k_n)_{Mt}$ может меняться сколь угодно сильно.

Формулы (193) для случая $a = 0$ принимают вид

$$P_{Me}(h_0) = \frac{\sigma_{Me}(c)}{h_0}; \quad P_{Mt}(h_0) = \frac{\sigma_{Mt}(c)}{F(h_0)}, \quad (198)$$

где

$$F(h_0) = \int_0^h \exp[bn(h)] dh. \quad (199)$$

Уравнение (196) может быть записано следующим образом

$$n(h) [F(h) + \gamma h] = F(h); \quad (200)$$

$$F = \gamma \frac{nh}{1-n}. \quad (201)$$

Дифференцируем (201) по h . Поскольку $F(h) = \int_0^h \exp[bn(h')] dh'$,

то

$$\frac{dF(h)}{dh} = \exp[bn(h)], \quad (202)$$

$$\frac{dh}{h} = \gamma \varphi(n) dn, \quad (203)$$

где

$$\varphi(n) = \frac{1}{(1-n^2) \exp(bn) - \gamma n(1-n)}. \quad (204)$$

Неопределенный интеграл $\int \varphi(n) dn$ не удается найти. Поэтому приходится прибегать к графическому решению, приняв граничное условие

$$h = \delta; \quad n = c. \quad (205)$$

Из (203) и (205) имеем

$$\frac{h}{\delta} \exp \left[\gamma \int_c^n \varphi(n) dn \right]. \quad (206)$$

Из (204) следует, что $\varphi(n) = 1$ при $n = 0$. Внутри промежутка $0 < n < 1$ несколько точек, в которых $\varphi(n) = \infty$, и значения n удовлетворяют уравнению

$$\psi(n) = \gamma(c), \quad (207)$$

где

$$\psi(n) = \frac{1-n}{n} \exp(bn) \quad (208)$$

Исследуем форму кривой $\psi(n)$ в зависимости от значения b . Экстремальными точками являются

$$d\psi(n)/dn = 0; \quad n^2 - n + \frac{1}{b} = 0. \quad (209)$$

Корни уравнения (209) $\bar{n}_{1,2} = 1/2 \pm \sqrt{1/4 - 1/b}$. Ход кривой $\psi(n)$ в интервале $0 < n < 1$ существенно зависит от b :

1. При $b < 4$ кривая $\psi(n)$ не имеет в указанном выше интервале экстремальных точек. Она монотонно убывает с ростом n и всегда имеет только одну

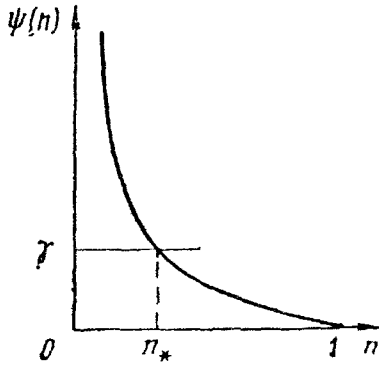


Рис. 59. Примерный ход функции $\psi(n)$ для случая $b < 4$

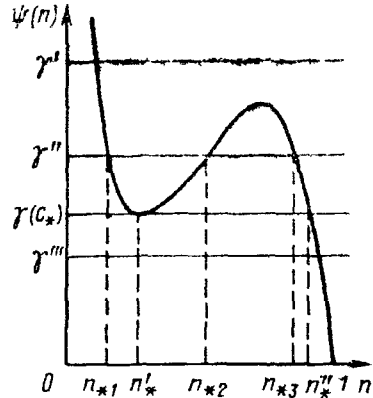


Рис. 60. Примерный ход функции $\psi(n)$ для случая $b > 4$

точку пересечения с прямой γ (рис. 59), а следовательно, кривая $\varphi(n)$ имеет лишь одну точку $n = n_*$, где она становится неограниченной.

2. При $b > 4$ кривая $\psi(n)$ имеет в интервале $0 < n < 1$ один минимум и один максимум. В зависимости от значения γ , т. е. с, кривая $\psi(n)$ может иметь одну, две или три общих точки с прямой γ (рис. 60), причем $b = 4$ — это точка

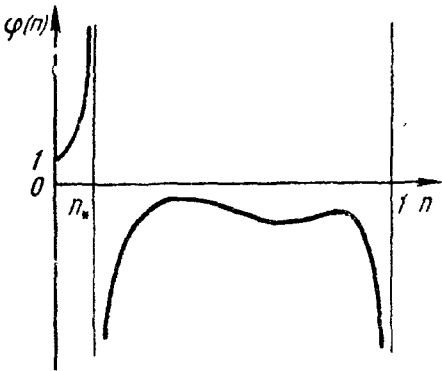


Рис. 61. Примерный вид функции $\varphi(n)$, соответствующий случаю пересечения кривой $\psi(n)$ с прямой γ' на рис. 60

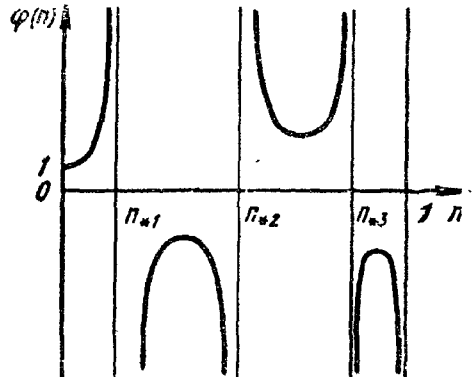


Рис. 62. Примерный вид функции $\varphi(n)$, соответствующий случаю пересечения кривой $\psi(n)$ с прямой γ'' на рис. 60

перегиба, а следовательно, кривая $\varphi(n)$ внутри указанного интервала может иметь одну, две или три точки (n_{*1}, n_{*2}, n_{*3}), в которых она стремится к бесконечности.

Примерный вид функций $\varphi(n)$, соответствующих изображенным на рис. 60 трем случаям пересечения кривой $\psi(n)$ с прямыми γ', γ'' и γ''' , приведен на рис. 61—63. Кривые $\varphi(n)$, имеющие две точки, в которых они становятся неограниченными, не приведены из-за малой вероятности появления таких случаев. Вид кривой $\varphi(n)$ для случая, соответствующего рис. 59, аналогичен изображенному на рис. 61, но без минимума между n_* и 1.

Определим направление изменения $n(h)$ [см. уравнение (206)]. С ростом h показатель правой части уравнения (206), т. е. $\int_0^n \varphi(n) dn$, также должен расти.

Если $\varphi(n) > 0$, то n увеличивается с ростом h , если $\varphi(n) < 0$, то n убывает с ростом h .

$\int \varphi(n) dn$ расходится в точках $n = n_*$. Очевидно следует, что при $h \rightarrow \infty$ n стремится к ближайшему к c значению n_* , лежащему в направлении изменения n . Таким образом, если $\varphi(c) > 0$, то $n_* > c$, если $\varphi(c) < 0$, то $n_* < c$, так что $n_* = f(c)$ [см. уравнения (196) и (197)].

$\gamma(c)$ имеет тот же характер изменения с c , что и $\psi(n)$ с n , т. е. тоже меняется монотонно при $\lambda < 4$ и имеет минимум и максимум при $\lambda > 4$.

Следовательно, большое влияние оказывают коэффициенты b и λ : при больших значениях b работа разрыхления в процессе диффузии атомов M_1 в окисел сильно растет с ростом концентрации n атомов M_1 в его решетке, а при боль-

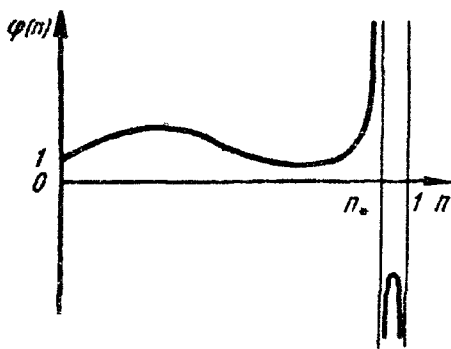


Рис. 63. Примерный вид функции $\varphi(n)$, соответствующий случаю пересечения кривой $\psi(n)$ с прямой γ'' на рис. 60

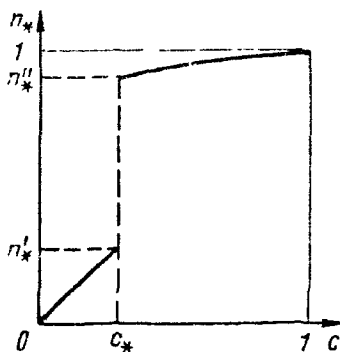


Рис. 64. Примерный вид зависимости n_* от c при $\lambda < 4$; $b > 4$

ших значениях λ энергия W_{Me} при растворении атомов M_1 повышается быстрее с ростом концентрации c атомов M_1 в сплаве по сравнению с W_{M_1} (которая может расти медленно или даже убывать).

Возможны четыре случая значений этих коэффициентов:

1. $\lambda < 4$; $b < 4$. $\gamma(c)$ монотонно убывает с ростом c ; $\psi(n)$ тоже монотонно убывает с ростом n (см. рис. 59). При увеличении c от 0 до 1 n_* будет также возрастать от 0 до 1.

2. $\lambda < 4$; $b > 4$. $\gamma(c)$ монотонно убывает с ростом c от 0 до 1; $\psi(n)$ имеет минимум и максимум (см. рис. 60). С ростом c n_* будет сначала непрерывно увеличиваться до значения n'_* , соответствующего минимуму на кривой $\psi(n)$. При дальнейшем увеличении c , т. е. при опускании прямой γ ниже минимума, точка пересечения этой прямой с $\psi(n)$ скачком переходит к значению n''_* , большему, чем n'_* . С дальнейшим ростом c n_* опять непрерывно растет от n''_* до 1 (рис. 64). При достаточно большом разрыве ($n''_* - n'_*$) для сплавов с $c < c_*$ после длительной выдержки их при высокой температуре снаружи получается окисел почти чистого металла M_1 , а при $c > c_*$ — окисел почти чистого металла Me .

3. $\lambda > 4$; $b < 4$. С ростом c от 0 до 1 n_* сначала возрастает, затем убывает и потом снова растет до 1. На кривой $n_*(c)$ имеем аномальный участок, лежащий между максимумом и минимумом. Для сплавов с концентрациями, находящимися на этом участке, с ростом c уменьшается предельная концентрация n_* атомов Me в окиселе.

4. $\lambda > 4$; $b > 4$. На кривой $n_*(c)$ имеются максимум и минимум с разрывом при $c = c_*$ или даже с несколькими разрывами. Возможно существование интервала концентрации c , для которого на поверхности образуется почти чистый окисел металла M , а для больших или меньших c — почти чистый окисел металла M_1 .

Осуществление одного из этих четырех случаев определяется значениями констант b и λ . Однако эти величины зависят от температуры и сплавы при разных температурах могут отвечать разным случаям. Наибольший практический интерес с точки зрения повышения жаростойкости путем легирования представляют случаи 4 и особенно 2, приводящие к такому образованию защитного слоя, когда с ростом его толщины диффузионный поток одного из металлов делается малым по сравнению с потоком другого. Если при этом в образующемся на поверхности почти чистом окисле второго металла $(k_d)_{Me}$ и $(k_d)_{Ml}$ станут достаточно малыми, то рост пленки окисла сильно замедлится и она будет обладать хорошими защитными свойствами. Это достигается, если концентрация c атомов Me в сплаве превосходит критическую концентрацию c_* и если b достаточно велико, т. е. $(k_d)_{Ml}$ в окисле сильно убывает с ростом концентрации атомов Me в его решетке.

При $b = 0$, по мнению А. А. Смирнова, также можно получить защитный окисел на сплаве с небольшой концентрацией одного из металлов.

Сплавы железа с 6% Al дают окалину черного цвета, подобную окалине на чистом железе, а на сплавах с 14% Al образуется окисел белого цвета, обладающий высокими защитными свойствами и являющийся окислом Al_2O_3 . Таким образом, для этих сплавов $c_* \approx 8 \div 10\%$ Al.

Латуни (сплавы Cu + Zn), в которых количество Zn не превышает 14%, при окислении образуют окислы, содержащие Cu и Zn в соотношениях, соответствующих составу сплава, а латуни с количеством Zn > 20% образуют окислы, состоящие практически из ZnO и обладающие лучшими защитными свойствами: сплавы, содержащие 20—40% Zn, окисляются в восемь раз медленнее меди почти независимо от содержания Zn. Таким образом, для этих сплавов $c_* \approx 14 \div 20\%$ Zn.

Сплавы Cu + Al при концентрации алюминия > 3% образуют защитный окисел из Al_2O_3 .

Сплавы Cu + Be при концентрации бериллия > 1% образуют защитный окисел из BeO, максимальные защитные свойства которого наблюдаются при $c_{Be} \approx 2\%$.

Автором теории предложены два метода графического интегрирования:

1. Графическое интегрирование выражения, стоящего в показателе правой части уравнения (206): находим графически $n(h)$ для выбранных значений констант и концентрации c атомов Me в сплаве; графическим интегрированием (199) находим $F(h_0)$; подставляя значение $F(h_0)$ в (198), а (198) в (181), получим $\frac{dh}{dt}$.

Производя также вычисления для ряда значений c и находя dh/dt для чистых компонентов Me и Ml , строим ряд кривых, дающих скорость роста пленки окисла в зависимости от ее толщины при разных концентрациях c .

Соответствующие расчеты показывают, что в ряде случаев скорость dh/dt для сплава начиная с некоторого значения h_0 оказывается меньше, чем для обоих чистых его компонентов, т. е. сплав может окисляться медленнее, чем даже чистый, более благородный (медленнее окисляющийся) его компонент Ml . Таким

образом, здесь имеет место максимум защитных свойств при определенном составе сплава.

2. Когда $n(h)$ нас не интересует, для вычисления скорости $dh/d\tau$ предлагается следующий путь: пользуясь (202), исключаем из (200) $n(h)$ и получаем однородное дифференциальное уравнение для $F(h)$:

$$\frac{dF}{dh} = \exp[(bF, h) \cdot (F/h + \gamma)]. \quad (210)$$

Вводя новую функцию

$$U(h) = \frac{F(h)}{h} \quad (211)$$

и замечая, что $dF/dh = U + h dU/dh$, находим уравнение для $U(h)$:

$$\frac{dh}{h} = \frac{dU}{\exp[bU/(U + \gamma)]}; \quad (212)$$

пользуясь (201) и (205), получаем граничное условие

$$U(\delta) = \frac{F(\delta)}{\delta} = \gamma \frac{c}{1-c}. \quad (213)$$

Дифференциальное уравнение (212) с граничным условием (213) приводит к следующему:

$$\frac{h}{\delta} = \exp \left[\int_{U(\delta)}^U f(U) dU \right]; \quad (214)$$

$$f(U) = \frac{1}{\exp[bU/(U + \gamma)] - U}. \quad (215)$$

Графическое интегрирование (214) сразу дает нам $U(h)$, после чего (211), (198) и (181) приводят к искомому виду $dh/d\tau$. Зная $dh/d\tau$, нетрудно найти также и закон роста толщины пленки окисла h со временем τ , т. е. вид $h(\tau)$.

Вычисления показывают, что закон роста пленки окисла на сплавах, вообще говоря, может сильно отличаться от параболического закона $h^2 \approx kt$, который получается в предположении независимости коэффициентов диффузии от состава окисла и экспериментально подтверждается при высокотемпературном окислении чистых металлов. Это проявилось бы еще более резко при рассмотрении общей задачи, где $a \neq 0$ и $b \neq 0$.

Наблюдаемая с повышением температуры потеря защитных свойств объясняется: 1) ростом k_d и растворимости металлов в окисле с ростом температуры, 2) изменением самого характера окисления сплавов: при $a = 0$ защитные свойства возможны при больших b , т. е. при сильном убывании $(k_d)Mt$ с ростом h , так как $b = \frac{Q_{1Mt} - Q_{0Mt}}{kT}$; с ростом T убывает b , и характер образования защитного окисла (случай 2 и 4) может утратить свою типичность.

Несмотря на некоторые несовершенства выбранной модели, изложенная выше теория представляет интерес, как обоснование высоких защитных свойств, создающихся малыми добавками легирующего компонента сплава, и непараболического окисления.

Поведение сплавов при образовании на них отдельных слоев соединений двух металлов (окислов Me и Mt) или слоя смеси этих соединений может быть описано для диффузионного механизма процесса окалинообразования на железной основе теорией В. И. Тихомирова¹. Эта теория относится к области окисления 3 а) и б).

Окисление бинарных сплавов железа имеет ряд особенностей:

1) чередование слоев окалины и их микроструктура не могут однозначно характеризоваться на основе данных о термодинамике системы металлы сплава — кислород, в значительной степени они определяются скоростью диффузии различных компонентов сплава через окалину;

2) возможно появление гетерогенных слоев окалины, а для характеристики проницаемости того или иного гетерогенного слоя окалины необходимо знать его структуру — фазовый состав и распределение фаз по глубине слоя;

3) возможно изменение состава сплава у границы с окалиной вследствие преимущественного выгорания того или иного компонента сплава.

В. И. Тихомиров рассматривает четыре случая.

1. *Оба компонента сплава в условиях окисления образуют твердый раствор.* Причиной избирательного выгорания одного из компонентов сплава может быть или большая термодинамическая возможность образования окислов, содержащих в своем составе данный компонент, или большая кинетическая обусловленность образования окислов одного из компонентов сплава.

Изменение состава сплава и окалины на границе раздела сплав—окалина во времени показано на рис. 65: содержание металлов Me и Mt в сплаве на границе с окалиной обозначено x , а в образующейся на этой границе окалине y . При этом всегда $y > x$, т. е. металл Me выгорает в относительно большем количестве, чем то, которое бы отвечало окисляемому сплаву, а x и y связаны таким образом между собой, что с уменьшением x уменьшается и y , и наоборот (что вытекает из природы химических процессов независимо от причины избирательного окисления одного из компонентов — термодинамической или кинетической характеристики процесса).

На рис. 66 представлено распределение концентрации компонентов сплава, выраженное отношением $Me : Mt$, в диффузионном слое.

Вследствие уменьшения разности ($y - a$) обеднение прилегающего к окалине слоя сплава замедляется, т. е. нижняя кривая на рис. 65, а следовательно, и связанная с ней верхняя будут стано-

¹ Тихомиров В. И. — В кн.: Скорость окалинообразования на металлах и сплавах. ЛГУ. Ч. 1. 1954, с. 168—226. Ч. 2. 1957, с. 192—238.

виться все время более и более пологими, стремясь к своим асимптотам a и x_k , а толщина диффузионного слоя в сплаве (см. рис. 66) к l_k .

По истечении некоторого времени τ_k практически без большой погрешности во все время дальнейшего окисления можно считать $y = \text{const} = a$, $x = \text{const} = x_k$ и $l = \text{const} = l_k$. Таким образом, по истечении времени τ_k процесс окисления стабилизируется: оба компонента сплава переходят в окалину практически в том же отношении, в котором они находятся в сплаве,

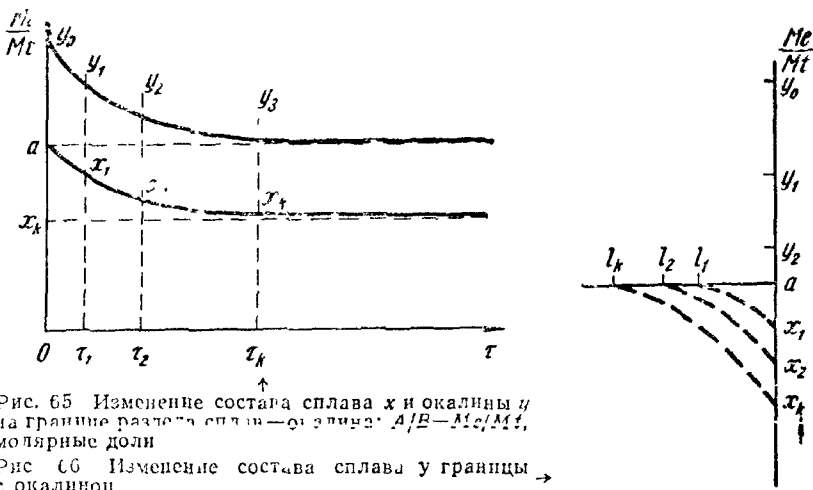


Рис. 65 Изменение состава сплава x и окислы y на границе раздела сплав—окислы $A/B = Me_c/Mt_c$, мольные доли

Рис. 66 Изменение состава сплава у границы с окислом

вследствие этого толщина диффузионного слоя в сплаве и распределение в нем концентрации компонентов практически также не меняются. Если первоначальный период стабилизации (до момента τ_k) несомненно мал по сравнению с периодом окисления, прошедшим после стабилизации процесса, средний состав всей окислы отвечает отношению $Me : Mt$, равному таковому для окисляемого сплава, т. е. a .

2. Один из компонентов сплава, например Mt , практически не окисляется, а остается в окисле в виде неокисленной металлической фазы, сильно обогащенной этим компонентом.

В этом случае кривая состава образующейся окислы (см. рис. 65) никогда не достигнет координаты, отвечающей составу окисляемого сплава, т. е. величины a . Вследствие этого окисляемый образец сплава будет все время обедняться компонентом Me и процесс никогда не придет к состоянию стабилизации. Окисление и обеднение образца компонентом Me происходит до тех пор, пока в окисляемом образце сплава не останется почти один компонент Mt и состав окисляемого образца не сравняется по всей его толщине. Эта схема процесса может иметь место только в том случае, если диффузия компонента Me из глубинных слоев сплава к поверхности или диффузия кислорода в обратном направлении не имеют каких-либо других, более удобных, путей и происходят с одинаковой скоростью по всему сечению окисляемого образца (окисление монокристаллов сплавов или окисление сплавов при разгнетстве скоростей диффузии реагентов через кристаллы сплава и по границам зерен).

Если скорость диффузии металла Me и кислорода по границам зерен значительно превышает скорость диффузии через кристаллиты, диффузионный слой

Окалины на границе с окалиной станет достаточно широким и процесс диффузии этого слоя в силу этого будет значительно замедлен, границы зерен сплава послужат каналом, по которому к поверхности раздела сплав—окалина будет доставляться металл Me из глубинных слоев сплава, а также каналом проникновения кислорода, а следовательно, и окалины в глубь окисляемого образца. Это приведет к образованию отдельных изолированных зерен сплава, окруженных окалиной.

Окалина при этом будет содержать в себе неокисленную металлическую фазу, сильно обогащенную металлом Mt , а граница раздела сплав—окалина будет нелинейной и нечеткой. Отдельные оторванные зерна сплава по мере углубления в окалину с ростом последней будут все время изменять свой состав, обогащаясь металлом Mt , т. е. каждый отдельный кусочек сплава, заключенный в окалину, будет вести себя как самостоятельный образец и окисляться по схеме, рассмотренной выше.

С некоторым приближением этот процесс окисления сплава может быть уподоблен процессу окисления сплава, описанному на с. 97, при котором оба компонента переходят в окалину в виде окислов (принимая, что разрозненные неокисленные зерна сплава, обогащенные металлом Mt , являются составной частью окалины, а границей раздела сплав—окалина считается граница сплошной металлической фазы). Верхняя кривая рис. 65 будет при этом относиться к окалине вместе с неокисленными зернами сплава, которую называют «подокалиной». Здесь также можно ожидать некоторой стабилизации процесса, характеризуемой постоянством состава образующейся «подокалины».

3. Поскольку в диффузионной области процесса окисления на границах раздела фаз практически устанавливается состояние, весьма близкое к равновесному, для определения состава фаз на границах раздела можно без большой погрешности непосредственно пользоваться диаграммами состояния. В соответствии с этим на границе раздела сплав—окалина практически должно установиться в диффузионной области процесса состояние, весьма близкое к равновесному. Таким образом, значение величины x_k (см. рис. 65 и 66) в диффузионной области процесса будет определяться значением величины a , если считать, что окалина, по составу отвечающая отношению $Me : Mt = x_k$, практически находится в равновесии со сплавом, в котором отношение $Me : Mt = x_k$. Вероятно, следует также отметить, что чем больше разница в изменении изобарно-изотермического потенциала при окислении металла Me и металла Mt , тем больше должна быть и разница ($a - x_k$).

Толщина диффузионного слоя в сплаве l_k в диффузионной области процесса, очевидно, будет определяться скоростью диффузии металлов Me и Mt в сплаве. Если принять, что в диффузионной области процесса окисления сплава скорость процесса окисления определяется скоростью диффузии реагентов через слой окалины, а скорость диффузии компонентов сплава через диффузионный слой окалины является подчиненным фактором, то большей относительной скорости диффузии компонента Me в сравнении со скоростью диффузии компонента Mt в сплаве должна отвечать и большая толщина диффузионного слоя l_k . И, наоборот, меньшей относительной скорости компонента Me должна отвечать и меньшая толщина диффузионного слоя.

4. Уравнения роста трехслойной окалины на чистом металле (167) и (168) были получены на основе предположения, что величина коэффициентов диффузии компонентов окалины в различных слоях не зависит от небольшого изменения состава этих слоев, какое имеет место по их глубине, и остается постоянной на протяжении роста окалины, а также что средний состав различных слоев окалины и концентрация компонентов окалины тоже остаются постоянными на протяжении окисления. Нельзя доказать, что эти условия должны выполняться во всех случаях окисления бинарных сплавов. Это не позволяет независимо от кон-

кретных особенностей процессов применения уравнения для скорости окалинообразования на чистых металлах к скорости окалинообразования на сплавах. Однако в ряде случаев условия роста окалинны на бинарных сплавах таковы, что с некоторым приближением можно воспользоваться для анализа этих процессов уравнением, выведенным для чистых металлов.

В случае бинарных сплавов коэффициент роста отдельных слоев определяется разностью граничных концентраций ($c_0 - c_1$) и коэффициента диффузии k_d не двух, а трех компонентов — двух компонентов сплава и кислорода. Это выражается в том, что коэффициент роста того или иного слоя является суммой не двух, а трех слагаемых.

Скорость диффузии компонентов при окислении бинарных сплавов также не всегда может быть выражена с помощью уравнения (97):

$$\frac{dm}{d\tau} = k_d \frac{(c_0 - c)}{h};$$

при наличии гетерогенных слоев окалинны скорость диффузии в значительной степени зависит от состава и микроструктуры слоев окалинны.

Для выражения скорости диффузии компонентов через гетерогенные слои сложного строения, образующиеся при окислении бинарных сплавов, можно применять уравнение, по форме аналогичное уравнению (97), но в котором вместо значения коэффициента диффузии k_d будет стоять величина эффективного коэффициента диффузии $(k_d)_\Sigma$. Значение этого коэффициента является сложной функцией истинных коэффициентов диффузии и величин, определяющих структуру слоя. Таким образом, уравнение для скорости диффузии компонентов через слои окалинны сложного строения будет иметь вид

$$\frac{dm}{d\tau} = (k_d)_\Sigma \frac{(c_0 - c)}{h}. \quad (216)$$

Уравнения (167) и (168) могут служить для сравнения процессов окалинообразования, протекающих на различных металлах и сплавах, и для выявления роли различных легирующих добавок, если и в том и в другом случае образуется трехслойная окалина. Если имеется ряд сплавов, на которых образуется окалина качественно одинакового состава и строения, но сходные слои окалинны отличаются друг от друга главным образом величинами эффективных коэффициентов диффузии и разностей граничных концентраций отдельных компонентов, то уравнения (167) и (168) для этих сплавов будут отличаться друг от друга только величинами коэффициентов роста слоев окалинны, значения же величин η , η_1 и L будут различаться значительно меньше.

Если окисление двух сплавов одних и тех же металлов, несколько различающихся по составу, идет при одинаковой температуре, то константа скорости окалинообразования на первом сплаве будет выражаться уравнением

$$k_1 = (A_1 + B_1\eta + C_1\eta_1) L, \quad (217)$$

а константа скорости окалинообразования на втором сплаве — уравнением

$$k_2 = (A_2 + B_2\eta + C_2\eta_1) L; \quad (218)$$

величины η , η_1 и L принимаем практически одинаковыми.

Пользуясь уравнением (167), выразим B и C через A , h_1 , h_2 и h_3 . При этом вместо толщины слоев h_1 , h_2 и h_3 подставим в уравнение (167) значения показывающие, какой процент от толщины всей окалины составляет тот или иной слой, т. е. соответственно величины $(\% h_1)$, $(\% h_2)$ и $(\% h_3)$. Получим следующие уравнения:

$$B = A \frac{1}{\eta} \cdot \frac{(\% h_2)}{(\% h_3)}; \quad (219)$$

$$C = A \frac{1}{\eta_1} \cdot \frac{(\% h_3)}{(\% h_1)}. \quad (220)$$

Теперь для обоих процессов в уравнения (217) и (218) вместо B_1 , B_2 , C_1 и C_2 подставим их значения из уравнений (219) и (220); принимая при этом, что $(\% h_1) + (\% h_2) + (\% h_3) = 100$, получим

$$k_1 = A_1 \frac{100}{(\% h_1)_1}; \quad (221)$$

$$k_2 = A_2 \frac{100}{(\% h_1)_2}. \quad (222)$$

Деля левую и правую части уравнения (222) на левую и правую части уравнения (221), определим

$$k_2 : k_1 = \frac{A_2 (\% h_1)_1}{A_1 (\% h_1)_2}. \quad (223)$$

Таким же образом можно получить уравнения

$$k_2 : k_1 = \frac{B_2 (\% h_2)_1}{B_1 (\% h_2)_2}, \quad (224)$$

$$k_2 : k_1 = \frac{C_2 (\% h_3)_1}{C_1 (\% h_3)_2}. \quad (225)$$

При сравнении окалины, образованной на двух сплавах, может оказаться, что отдельные слои в этих окалинах не только качественно сходны, но и заключены между фазами, имеющими на этих границах одинаковый состав. Другими словами, в окалине на обоих сплавах слои находятся в одинаковых условиях роста. В силу этого и коэффициенты роста этих слоев одинаковы в обоих окалинах. Тогда уравнения (223)—(225) можно упростить:

$$\text{для случая } A_2 = A_1 \quad k_2 : k_1 = \frac{(\% h_1)_1}{(\% h_1)_2};$$

$$\text{для случая } B_2 = B_1 \quad k_2 : k_1 = \frac{(\% h_2)_1}{(\% h_2)_2};$$

$$\text{для случая } C_2 = C_1 \quad k_2 : k_1 = \frac{(\% h_3)_1}{(\% h_3)_2}.$$

Последние три уравнения можно представить в виде одного общего уравнения

$$k_2 : k_1 = \frac{(\% h_x)_1}{(\% h_x)_2}, \quad (226)$$

где h_x обозначает толщину того слоя окалины, для которого коэффициент роста одинаков в обоих случаях. Поскольку уравнение (226) выведено из предположения, что процесс окалинообразования на сплавах подчиняется уравнениям (167) и (168), оно может служить критерием для определения применимости уравнений (167) и (168) для анализа процесса окисления сплавов.

Анализ имеющихся в литературе данных о скорости окалинобразования на сплавах железа показал, что для сплавов с хромом при высоких температурах в воздухе и в водяном паре они удовлетворительны, для кремнистого железа и стали, содержащей одновременно хром и кремний, хорошо согласуются с теоретическими выводами, а для сплавов железа с никелем имеется качественное согласование.

4. ДВОЙНЫЕ ОКСИДЫ В ОКАЛИНЕ

Этот случай относится к области окисления 3 в).

Часто образующиеся при окислении сплавов двойные оксиды Me_2O_4 бывают устойчивее простых оксидов компонентов сплава и благодаря этому появляются в окалине. Так, при окислении

легированных сталей возникают двойные оксиды типа шпинели¹: $FeCr_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $NiCr_2O_4$ и др., что обычно повышает жаростойкость сплава и обусловлено слабой диффузией металлов и кислорода через решетку шпинели.

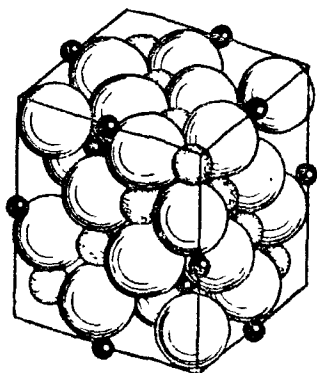


Рис. 67 Структура решетки шпинели:

большие белые шары — ионы O^{2-} , шары меньших размеров — ионы металла в октаэдрических узлах; маленькие черные шарики — ионы металла в тетраэдрических узлах

В элементарной ячейке шпинели с 32 ионами O^{2-} имеются 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты, причем октаэдрические пустоты больше тетраэдрических. В нормальных шпинелях (рис. 67) 16 октаэдрических пустот замещены ионами Me^{3+} и 8 тетраэдрических пустот — ионами Me^{2+} . Эти ионы могут быть ионами одного и того же металла с валентностью 2 и 3 (например, в магнетите Fe_3O_4 или $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$) и ионами двух разных металлов, образующих, таким образом, двойной оксид.

Диффузия ионов, обуславливающая рост окалины при окислении сплава, осуществляется по вакантным окта- и тетраэдрическим междуузлиям.

Двойные оксиды, по-видимому, появляются, когда потоки диффундирующих сквозь образующуюся окалину ионов металлов доставляют эти ионы в какую-либо зону (слой) окалины в количествах, соответствующих стехиометрическому составу данного двойного оксида.

Высокие защитные свойства двойных оксидов со шпинельной структурой В. И. Архаров связывает с плотностью упаковки этих структур, защитные свойства которых тем выше, чем меньше параметр решетки. Высокие защитные свойства шпинели $NiCr_2O_4$, образующейся при окислении Ni-сплавов с высоким (>10%) содержанием хрома, Хауффс объясняет практическим отсутствием

¹ Шпинели — группа минералов с кристаллической решеткой, аналогичной решетке металамината магния $MgAl_2O_4$.

диффузии ионов никеля ($r_i = 0,78 \text{ \AA}$) через эту шпинель, в то время как испарение Cr_2O_3 с поверхности окалины создает градиент концентрации ионов Cr^{3+} , что приводит к их диффузии ($r_i = 0,64 \text{ \AA}$) через шпинель, но с очень малой скоростью.

А. Н. Мень и А. Н. Орлов оценивали энергию связи ионов в октаэдрических (о) и тетраэдрических (т) узлах в шпинельных оксидах переходных металлов. Какой узел занимает ион в решетке окисла, определяется знаком разности соответствующих энергий связи $\Delta = U_T - U_o$ (рис. 68). Для образования окисла со структурой шпинели состава $Mt_{3-c}Me_cO_4$, где ионы основного металла Mt могут иметь валентность 2 и 3, а примеси Me (концентрации c) — только двухвалентные ионы, сформулированы следующие положения:

1) с ростом c равновесное число вакансий x^0 уменьшается;

2) если число вакансий $x \neq x^0$, присадка примесей Me влияет в том же направлении, т. е. уменьшает число вакансий;

3) если Me дает ионы двух валентностей (2 и 3), то тенденция к уменьшению числа вакансий проявляется, если у Me меньшая склонность к образованию трехвалентных ионов, чем у Mt ;

4) при диффузионном механизме процесса введение Me в сплав приводит к уменьшению скорости окисления.

В табл. 11 приведены известные двойные соединения со структурой шпинели.

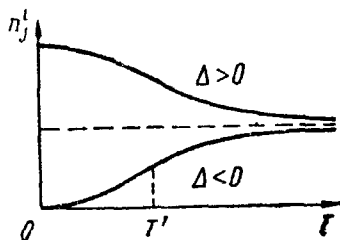


Рис. 68 Зависимость от температуры равновесного числа ионов n сорта; в междуузлиях сорта 1

6. ВНУТРЕННЕЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ

При окислении сплавов более термодинамически устойчивого металла Mt с менее устойчивым металлом Me часто наблюдается образование *подокалины* — слоя, обогащенного металлом Mt и содержащего растворенный кислород и частицы окисла металла Me (рис. 69). Это явление, получившее название *внутреннего окисления*, наблюдалось у меди при легировании ее Si , B_j , As , Mn , Ni , Sn , Ti , Zn , у серебра — при легировании его многими другими металлами, у никеля — при легировании его Al , Cr или Fe .

Образование зоны внутреннего окисления обусловлено диффузией кислорода внутрь сплава, а легирующего элемента в обратном направлении, т. е. в сторону поверхности сплава, до встречи с кислородом, с которым он соединяется; градиенты концентрации кислорода и легирующей добавки линейны и окисел внутреннего слоя (подокалины) не создает существенного препятствия диффузии.

Райнс, исходя из диффузионного механизма внутреннего окисления сплавов и предполагая, что на внутренней границе зоны

Двойные соединения со структурой шпиннели и параметры решеток a и c (по Бляссе)

Условное обозначение шпиннели	Соединения	$a, \text{Å}$	Условное обозначение шпиннели	Соединение	$a, \text{Å}$	Условное обозначение шпиннели	Соединение	$a, \text{Å}$
□-3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	2-3	MgAl_2O_4	8,086	2-3	FeCr_2O_4	8,377
	$\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$	—		MgTi_2O_4	8,474		FeCr_2S_4	9,998
	$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$	—		MgV_2O_4	8,413		FeMn_2O_4	8,31
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8,33, $c=3a$		MgCr_2O_4	8,333		Fe_3O_4	8,394
	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	7,61, $c=32,32$		MgMn_2O_4	8,07 $c=9,28$		FeGa_2O_4	8,360
1-2	Li_2NiF_4	8,32	MgFe_2O_4	8,36	FeIn_2S_4	10,598		
	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	12,54	MgGa_2O_4	8,28	CoAl_2O_4	8,105		
	$\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$	12,84	MgRh_2O_4	8,530	CoV_2O_8	8,407		
	$\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	12,76	MgIn_2O_4	8,81	CoCr_2O_4	8,332		
	Cu_2Cl_4	8,265	MgIn_2S_4	10,687	CoCr_2S_4	9,934		
1-3	$\text{Li}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{O}_4$	7,94	CaIn_2O_4	—	CoMn_2O_4	8,1, $c=9,3$		
	$\text{Li}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{S}_4$	9,996	CaIn_2SO_4	10,774	CoFe_2O_4	8,38		
	$\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_4$	8,33	CrAl_2S_4	9,914	Co_2O_4	8,083		
	$\text{Li}_{1/2}\text{Ge}_{1/2}\text{O}_4$	8,21	CrGa_2SO_4	9,95	Co_2S_4	9,416		
	$\text{Cu}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{S}_4$	9,955	CrIn_2S_4	10,59	CoCr_2O	8,367		
	$\text{Cu}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_4$	8,413	MnAl_2O_4	8,241	CoPb_2O_4	8,495		
	$\text{Cu}_{1/2}\text{In}_{1/2}\text{S}_4$	10,698	MnTi_2O_4	8,660	CoIn_2S_4	10,599		
	$\text{Ag}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{S}_4$	10,052	MnV_2O_4	3,622	NiAl_2O_4	8,016		
	$\text{Ag}_{1/2}\text{In}_{1/2}\text{S}_4$	10,621	MnCr_2O_4	8,17	NiCr_2O_4	8,21, $c=9,404$		
				MnCr_2S_4	10,129			

1-1	$Ti_3Ti_3O_4$ $Ti_3Mn_3O_4$	8,36 8,19
1-6	Li_2MoO_4 Li_2WO_4 Ni_2MoO_4 Ni_2WO_4 Ag_2MoO_4	— — 8,99 8,97 9,26
2-3	$NiCr_2O_4$ $NiIn_2S_4$ $CuAl_2O_4$ $CuFe_2S_4$ CuV_2S_4 $CuCr_2O_4$ $CuCr_2S_4$ $CuCr_2Se_4$ $CuCr_2Te_4$ $CuMn_2O_4$ $CuFe_2O_4$ $CuCo_2O_4$ $CuCo_2S_4$ $CuGa_2O_4$ $CuRh_2O_4$ $CuRh_2S_4$ $ZnAl_2O_4$ $ZnAl_2S_4$ ZnV_2O_4 $ZnCr_2O_4$	8,258 10,464 8,086 9,880 9,824 8,532 c=7,788 9,629 10,356 11,049 8,33 8,22, c=8,71 8,054 9,482 8,39 8,702, c=7,914 9,72 8,086 9,988 8,410 8,327

2 3

$MnFe_2O_4$	8,597
$MnCo_2O_4$	8,153
$MnCr_2O_4$	8,435
$MnRh_2O_4$	8,615
$MnIn_2S_4$	10,191
$FeAl_2O_4$,10
FeV_2O_4	8,454
$ZnCr_2S_4$	9,983
$ZnCr_2Se_4$	10,443
$ZnMn_2O_4$	8,087, c=9,274

2 3

$NiMn_2O_4$	8,325
$NiFe_2O_4$	8,121
$NiCo_2O_4$	8,121
$NiCr_2O_4$	8,121
NiS_2	8,15
$NiRh_2O_4$	8,15

c=8,57

2-3

$ZnFe_2O_4$	8,416
$ZnCo_2O_4$	8,047
$ZnCr_2O_4$	8,37
$ZnRh_2O_4$	8,54
$SrIn_2O_4$	8,68
CdV_2O_4	8,517
$CdCr_2O_4$	—
$CdCr_2S_4$	—
$CdCr_2Se_4$	10,721
$CdMn_2O_4$	8,22, c=9,87
$CdFe_2O_4$	8,69
$CdGa_2O_4$	8,39
$CdRh_2O_4$	8,781
$CdIn_2O_4$	9,167
$CdIn_2S_4$	10,797
$SnAl_2O_4$	8,12
$BaIn_2O_4$	—
$HgCr_2S_4$	10,206
$HgIn_2S_4$	10,812

2 4

Mg_2TiO_4	8,445
Mg_2VO_4	8,17
Mg_2GeO_4	8,27
Mg_2SnO_4	8,04
Mn_2TiO_4	8,07
Mn_2VO_4	8,575
Fe_2SiO_4	—
Fe_2TiO_4	8,50
Fe_2VO_4	8,121
Fe_2GeO_4	8,411
$CoSiO_3$	8,17
$CoTiO_4$	8,465
$CoVO_4$	8,379
$CoGeO_4$	8,317
Co_2SnO_4	8,644
Ni_2SiO_4	8,014
Ni_2GeO_4	8,221
Zn_2TiO_4	8,445
Zn_2VO_4	8,38
Zn_2SnO_4	8,665

2 4

2 5

$Zn_{7/3}Nb_{2/3}O_4$	8,589
$Co_{7/3}Sb_{4/3}O_4$	8,523
$Zn_{7/3}Sb_{2/3}O_4$	8,511

внутреннего окисления (на границе сплав — подокалина) концентрация кислорода и легирующего металла незначительна (рис. 70), получил следующее уравнение скорости проникновения фронта

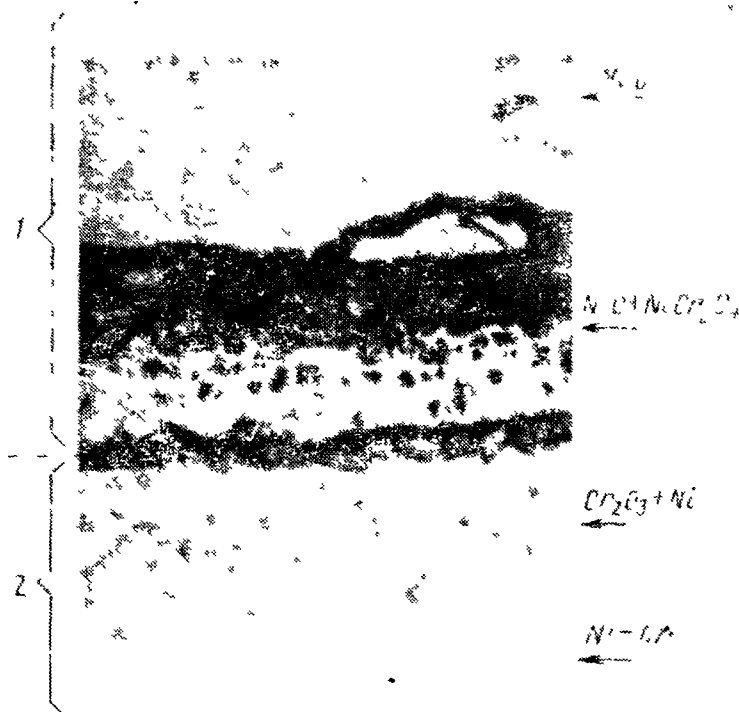


Рис. 69 Микрофотография шлифа сплава Ni + 4% Cr, окисленного в течение 2 ч при 1200° С

1 — внешнее окисление, 2 — внутреннее окисление, × 600

внутреннего окисления для медных сплавов:

$$\frac{h_i^2}{\tau} = \frac{2(k_d)_{O_2} c_{O_2}'' - 1,68 c_{Me}^{\infty} (k_d)_{Me} \frac{O}{Me}}{c_{Me}^{\infty} \frac{O}{Me} + \frac{c'_O}{3}}, \quad (227)$$

где h_i — толщина слоя внутреннего окисления; τ — время окисления; $(k_d)_O$ и $(k_d)_{Me}$ — коэффициенты диффузии кислорода и металла-добавки в меди соответственно; c_{O_2}'' — концентрация кислорода на границе окалина — подокалина; c_{Me}^{∞} — концентрация металла-добавки до начала реакции окисления; $\frac{O}{Me}$ — отношение кислорода к металлу в выделившемся окисле.

Рост внешнего слоя окалины тормозит развитие слоя внутреннего окисления, т. е. подокалина. Если дополнительно предположить, что посторонние ионы во внешнем слое Si_2O не влияют на скорость его роста и что концентрации металла Me на поверх-

ности окалины на границе раздела окалина-подокалина и кислорода на границе подокалина-сплав равны нулю, то получим следующие выражения: для внутреннего окисления, протяженность

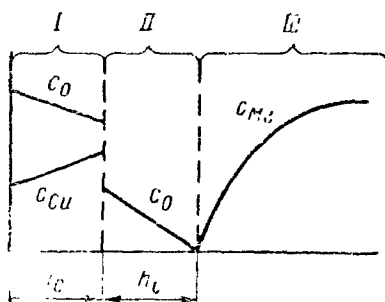


Рис. 70. Схема изменения концентрации легирующего металла c_{Me} в области $l \rightarrow \infty$

$c_{Me} = c_{Me}^{\infty}$; кислорода c_O и меди c_{Cu} в неокисленном сплаве III, а также во внутренней II (подокалине) и внешней I (окалине) зонах окисления

зоны которого следует измерять от поверхности раздела сплав-подокалина:

$$\frac{h_i^2}{\tau} = \frac{2c''_O (k_d)_O}{\alpha}, \quad (228)$$

и для внешнего окисления

$$\frac{h_c^2}{\tau} = \frac{2(c''_{Cu} - c'_{Cu})}{\beta}, \quad (229)$$

где

$$\alpha = \frac{O}{Me} c_{Me}^{\infty} (1 + \delta \sqrt{k_e k_i}) \left(1 + 1,68 \frac{(k_d)_{Me}}{k} \right);$$

$$\beta = 1 - c_{Me}^{\infty} + 2 \frac{O}{Mc} \alpha \sqrt{k_i/k_e};$$

$$k = \delta (\sqrt{k_e} + \sqrt{k_i})^2;$$

δ — отношение произведения плотности окисла на удвоенную атомную массу меди к произведению плотности меди на молекулярную массу Cu_2O ; k_e и k_i — константы внешнего и внутреннего окисления соответственно; c'_{Cu} и c''_{Cu} — концентрация меди на поверхности окалины и на границе раздела окалина-подокалина.

Соответствие между результатами опытов и расчетными значениями приемлемо (табл. 12). На рис. 71 приведена зависимость относительных скоростей внешнего k_e и внутреннего k_i окисления от концентрации кремния в сплавах $Cu + Si$.

Выделение тонких частиц окисла в металлической фазе при внутреннем окислении приводит к поверхностному упрочнению сплава, затрудняет рекристаллизацию и рост кристаллов металла.

Подокалина улучшает сцепление окалины со сплавом, так как окалина укореняется или заклинивается (рис. 72), и, таким образом, улучшается сохранность сплава при теплосменах, т. е. термо-

стойкость. Таково, в частности, как показал Б. К. Опара, действие редкоземельных элементов (например иттрия), добавляемых к жаростойкой хромистой стали X25 (рис. 73).

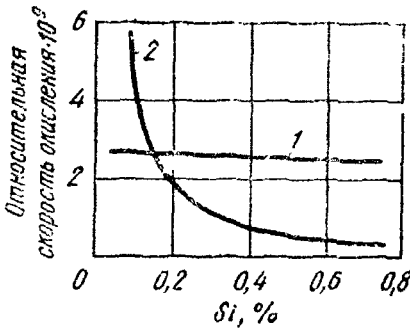


Рис. 71. Изменение относительных скоростей внешнего k_e и внутреннего окисления k_i в зависимости от концентрации Si в сплавах Cu—Si:

$$1 - k_e = \frac{\Delta h_e^2}{\tau}; \quad 2 - k_i = \frac{\Delta h_i^2}{\tau}$$

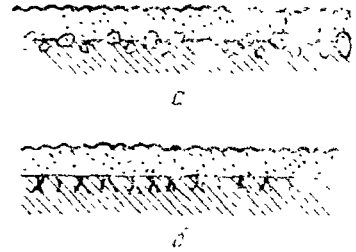


Рис. 72. Схематическое изображение укорочения окисления на сплавах в результате образования подокалины: а — островковой; б — маскристаллитной

Для ряда сплавов было установлено, что менее благородные металлы Me (Ca, Cr, Si, Ti, Li и Mn в меди) образуют легко различимые отдельные слои (прилегающие к поверхности сплава), на которых образуется окисел более благородного легируемого металла Mt (закиси меди Cu_2O).

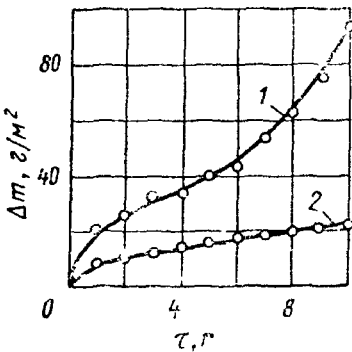


Рис. 73. Кинетика окисления в воздухе стали X25 без добавки (1) и с добавкой 0,9% Y (2) при циклическом нагреве (1 ч при 1200° С, охлаждение до комнатной температуры, 1 ч при 1200° С и т. д.)

Для того чтобы эти промежуточные слои оказывали защитное действие, необходимо выполнение следующих условий: 1) промежуточный слой должен образовывать когерентное (сцепленное) покрытие на металле без образования таких дополнительных каналов диффузии, как трещины или проницаемые межзеренные границы; 2) скорости диффузии катионов (Me^{n+} и Mt^n) и анионов в этом слое должны быть малы; 3) поверхностные окислы не должны образовывать легкоплавких эвтектик.

Для удовлетворения первого требования иногда прибегают к особой операции обработки, называемой *избирательным окислением*, в условиях, когда металл Mt не окисляется, сплав подвергают очень медленному предварительному окислению, что обеспечивает диффузию малой добавки Me к поверхности сплава и образование защитного слоя. Повышения жаростойкости сплава иногда добиваются и без избирательного окисления ($Ag + Vc$; $Cu + Vc$), но требующиеся при этом добавки Me бывают довольно большими.

Толщина слоев внутреннего h_1 и внешнего h_2 окисления некоторых сплавов на основе меди и серебра (по Райнсу, Джонсону и Андерсону)

Сплав	$c_{Me}, \%$	Условия окисления		$h_1, \text{мкм}$		$h_2, \text{мкм}$	
		$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	измеренная	расчетная	измеренная	расчетная
Cu — Al	0,45 Al	750	100	129	170	470	410
	0,45 Al	875	100	970	720	1070	1260
	0,45 Al	1000	100	2600	2350	2170	3140
Cu — Si	0,18 Si	750	100	280	280	320	410
	0,18 Si	875	100	1260	1100	1100	1280
	0,59 Si	750	100	142	120	290	400
	0,59 Si	875	100	680	480	800	1240
Ag + Cd	2,48 Cd	850	3	270	139	—	—
Ag + Cu	1,10 Cu	850	3	945	242	—	—
Ag + In	0,73 In	850	3	809	414	—	—
Ag + Sn	2,89 Sn	850	3	294	180	—	—
Ag + Sb	2,79 Sb	850	3	235	106	—	—

6. ОКИСЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Жаропрочность ряда металлов можно повысить, упрочнив металлическую основу введением в нее мелкодисперсных частиц тугоплавких соединений, главным образом различных окислов (материалы типа САП, т. е. спеченного алюминиевого порошка). Жаростойкость этих материалов, являющихся перспективными для применения в различных областях техники, и механизм их окисления исследованы автором, Б. К. Опарой, Т. Г. Кравченко и О. А. Пашковой на кафедре коррозии металлов МИСиС.

Окисление дисперсноупрочненных материалов на воздухе протекает во времени по степенному закону (116), близкому к параболическому ($n \approx 2$), и соответствует контролю процесса окисления диффузией реагентов через окалину. Отклонения от этого закона могут быть как в сторону уменьшения самоторможения процесса окисления во времени ($n < 2$), что обусловлено частичным растрескиванием (Cu + 5—10% MgO и др.) или испарением образующейся окалины (Mo + Ок при 1000°C и др.), так и в сторону увеличения самоторможения процесса окисления ($n > 2$ или логарифмический закон) в связи с установлением иного контроля процесса, в частности образованием микрополостей на границе раздела материал — окалина, эффект которого находится в соответ-

ствии с теорией Эванса логарифмического окисления металлов (см. с. 78).

Упрочняющие окислы влияют на жаростойкость упрочняемых металлов, находясь в исходном или растворенном виде в окалине, образующейся на композиции при ее окислении. Иногда они присутствуют на границе материал — окалина и препятствуют стоку катионных вакансий из окатины в материал, способствуют скоплению вакансий, возникновению микропустот на границе раздела материал — окалина и росту окатины внутрь по механизму Мровеца — Вербера (см. с. 74), что приводит к образованию двухслойной окатины.

Основными механизмами попадания упрочняющих окислов в окалину, образующуюся на дисперсноупрочненных материалах, являются следующие:

1) рост окатины внутрь окисляющегося материала в результате диффузии кислорода через окалину по анионным вакансиям ($W + Ok$, $Mo + Ok$) и по механизму Мровеца — Вербера ($Ni + + Ok$, $Co + Al_2O_3$, $Co + ZrO_2$);

2) растворение упрочняющих окислов в металлической матрице и диффузия их элементов из твердого раствора матрицы в окалину ($Ni + Ok$, $Cu + Ok$ при $800^\circ C$);

3) оба указанные выше механизма одновременно ($Cu + Cr_2O_3$, $Ni + Y_2O_3$).

Механизм попадания упрочняющих окислов в окалину существенно зависит от природы окислов — их стабильности против растворения — и с уменьшением последней (с повышением температуры) может изменяться.

Механизмы изменения жаростойкости металлической матрицы упрочняющими ее окислами:

1) барьерный эффект фазовых окислов в окалине, затрудняющих протекание в окалине диффузионных процессов из-за уменьшения эффективного поперечного сечения потока диффузии ($Cu + + ThO_2$ и $Cu + ZnO_2$ при $600-700^\circ C$, $Ni + Y_2O_3$, $Ni + ThO_2$);

2) облегчение скопления вакансий и образование микропустот на границе раздела материал — окалина, также уменьшающих эффективное поперечное сечение потока диффузии и усиливающих барьерный эффект ($Cu + Ok$ при 600 и $700^\circ C$, $Ni + Ok$ до $900-1000^\circ C$);

3) изменение степени дефектности окатины растворенными в ней катионами упрочняющих окислов в соответствии с теорией окисления сплавов Вагнера — Хауффе ($W + Ok$, $Ni + Ok$, $Co + + Ok$, $Mo + Ok$);

4) заполнение катионных вакансий в окалине растворенными в ней катионами упрочняющих окислов ($Cu +$ малые добавки BN , ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 ; $Ni +$ малые добавки Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3) по реакции (176) и



Первые два механизма, сопровождающиеся повышением жаростойкости, наблюдаются у стабильных против растворения в металлической матрице окислов, присутствующих в окалине или на границе материал — окалина в виде самостоятельных фаз.

Два последних механизма наблюдаются у нестабильных против растворения в металлической матрице окислов, присутствующих в окалине в виде твердого раствора. При низких концентрациях упрочняющих окислов в металлической матрице и их элементов в окалине с катионными вакансиями преобладает механизм 4, сопровождающийся повышением жаростойкости, при более высоких концентрациях — механизм 3, приводящий к понижению жаростойкости (см. рис. 55).

Жаростойкость дисперсноупрочненных композиций зависит также от метода их получения (повышают жаростойкость методы получения композиций, обеспечивающие меньшую степень коагуляции частиц упрочняющих окислов в металлической матрице), пористости композиций (которая снижает жаростойкость), температуры (которая не только повышает скорость окисления, но и изменяет стабильность упрочняющих окислов в металлической матрице, механизм их попадания в окалину, а также механизм и характер контроля процесса окисления), температуры спекания композиций, изменения летучести окалины, отслаивания окалины и др.

Глава 5

ТЕОРИИ ЖАРОСТОЙКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Следует указать на три наиболее обоснованные теории жаростойкости легирования в зависимости от предполагаемого механизма действия легирующей добавки:

1) ионы легирующего компонента входят в решетку окисла основного металла, уменьшая его дефектность и соответственно скорость диффузии в решетке;

2) легирующий компонент образует на поверхности сплава свой защитный окисел, препятствующий окислению основного металла;

3) легирующий компонент с основным металлом образует двойные окислы типа шпинелей, обладающие повышенными защитными свойствами.

1. ТЕОРИЯ УМЕНЬШЕНИЯ ДЕФЕКТНОСТИ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ОКАЛИНЫ

Согласно теории (Вагнер, Хауффе и др.), малая добавка легирующего элемента должна окисляться с образованием ионов определенной валентности и, растворяясь в окисле основного металла,

уменьшать в нем концентрацию дефектов решетки. Это приводит к уменьшению скорости окисления, контролируемой диффузией катионов. Скорость диффузии зависит от концентрации дефектов решетки окисла — междуузельных катионов в окислах с избытком металла или катионных вакансий в окислах с недостатком металла.

По теории концентрация дефектов в решетке окислов изменяется только при введении ионов другой валентности. Согласно работам кафедры коррозии металлов МИСиС, замена в окисле катионов основного металла катионами добавки с той же валентностью может изменить концентрацию катионных вакансий, а следовательно, и скорость окисления основного металла в случае замещения катионных вакансий ионами добавки; это более вероятно, если радиус иона добавки r_{ii} меньше радиуса иона основного металла r_{in} , например при введении магния ($r_{ii} = 0,78\text{Å}$) в железо, окисляющееся до FeO ($r_{in} = 0,83\text{Å}$).

Таким образом, изложенную выше теорию жаростойкого легирования металлов можно представить в виде следующих требований, предъявляемых к легирующему элементу Me^* :

а) необходимость большего сродства к кислороду, чем у основного металла, т. е.

$$(\Delta G_T)_{Me^*O_{r_i n_i, 2}} < (\Delta G_T)_{Me_m O_{m n_i, 2}}; \quad (231)$$

б) необходимость растворимости его окисла $Me_m O_{m n_i, 2}$ в окисле основного металла $Me_n O_{n n_i, 2}$;

в) при легировании металлов, образующих окислы с избытком металла, валентность ионов легирующего элемента n^* должна удовлетворять неравенству

$$n^* > n, \quad (232)$$

где n — валентность ионов основного металла;

г) при легировании металлов, образующих окислы с недостатком металла, необходимо соблюдение неравенства

$$n < n^*, \quad (233)$$

а при $n^* = n$ желательно соблюдение неравенства

$$r_{ii} < r_{in}. \quad (234)$$

Легирующий элемент для металлов, образующих ионные соединения (например, AgBr), скорость возникновения которых определяется величиной электронной проводимости, зависящей от концентрации электронных дефектов (дырок), должен удовлетворять неравенству (232).

Данная теория позволяет предсказать влияние низкого легирования различными элементами на жаростойкость основного металла.

Если скорость окисления металлов определяется не диффузионными, а другими процессами или при легировании в окисной пленке образуется новая фаза, изложенные выше принципы жаростойкого легирования неприменимы.

2. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАЩИТНОГО ОКИСЛА ЛЕГИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА

Согласно данной теории (А. А. Смирнов, Н. Д. Томашов и др.), на поверхности сплава образуется защитный окисел легирующего элемента, затрудняющий диффузию реагентов и окисление основного металла. По этой теории, к легирующему элементу Me предъявляются следующие основные требования:

а) для того чтобы быть защитным, окисел легирующего элемента должен удовлетворять условию сплошности, т. е.

$$V_{\text{окс}} V_{Me} \sim 1;$$

б) так как легирующий элемент защищает сплав своим окислом, он должен иметь большее сродство к кислороду, чем основной металл, т. е.

$$(\Delta G_T)_{Me^m O_{mn/2}} < (\Delta G_T)_{Me_m O_{mn/2}};$$

в) размер ионов легирующего элемента должен быть меньше, чем размер иона основного металла, т. е.

$$r_{II} < r_{II'};$$

это облегчает диффузию легирующего элемента к поверхности сплава, на которой образуется защитный окисел, и меньшие параметры кристаллической решетки этого окисла, обуславливающие низкую скорость диффузии в нем;

г) легирующий элемент должен образовывать окисел с высоким электрическим сопротивлением, затрудняющим движение в нем ионов и электронов;

д) окисел легирующего элемента должен иметь высокие температуры плавления и возгонки, а также не образовывать низкоплавких эвтектик в смеси с другими окислами; переход твердого окисла в жидкую фазу резко облегчает протекание диффузионных процессов, а частичная возгонка окисла делает его пористым и ухудшает защитные свойства;

е) легирующий и основной компоненты должны образовывать твердый раствор, что обеспечит образование сплошной и равномерной пленки окисла легирующего элемента на всей поверхности сплава.

Эта теория жаростойкого легирования находится в хорошем соответствии с целым рядом случаев окисления сплавов, когда действительно образуется защитный окисел легирующего элемента (см. с. 95), и позволяет на основании некоторых свойств элементов и их окислов качественно оценить пригодность различ-

ных элементов для среднего и высокого легирования металлов в целях повышения жаростойкости.

Пренебрегая при малых концентрациях Me^* перемещением поверхности металла вследствие окисления и полагая, что образуется прочно сцепленная с основой пленка чистого окисла Me^* , Вагнер получил следующее уравнение для определения минимальной концентрации Me^* в сплавах, при которой образуется

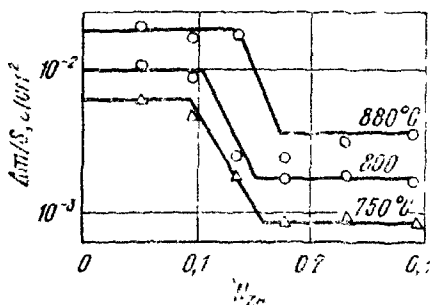


Рис. 74. Зависимость удельного увеличения массы сплавов Cu + Zn после 5-ч окисления в кислороде от атомной доли цинка в сплаве

только защитная пленка окисла этого легирующего металла Me^* (это возможно при условии, что растворимостью окисла Me в окисле Me^* можно пренебречь):

$$(N_{Me^*})_{\min} = \frac{1}{16n_{Me^*}c} \left(\frac{\pi k_2}{k_d} \right)^{1/2}, \quad (235)$$

где $(N_{Me^*})_{\min}$ — минимальная атомная доля Me^* в сплаве; 16 — атомная масса кислорода; n_{Me^*} — валентность металла Me^* ; c — количество грамм-атомов металла Me^* на единицу объема; k_2 — скорость окисления в единицах приращения массы ($\Delta m^2/\tau$); k_d — коэффициент диффузии Me^* в сплаве.

Это уравнение рассматривается его автором как необходимое, но недостаточное условие для образования защитного окисла металла Me^* на основном металле. Для случая окисления латуни (сплавов Cu + Zn), когда нужно учесть зависимость коэффициента диффузии k_d от концентрации каждого элемента в сплавах Cu + Zn, Вагнер видоизменил уравнение (235) следующим образом:

$$(N_{Zn})_{\min} = \frac{2}{16n_{Zn}c} \left(\frac{k_2}{k_d} \right)^{1/2} \frac{1 - 0,177\beta (N_{Zn})_{\min}}{1,128}, \quad (236)$$

где $\beta = d \ln (k_d) / dN_{Zn}$.

Результаты расчетов по этому уравнению (табл. 13) находятся в согласии с опытными данными (рис. 74).

Таблица 13

Вычисление $(N_{Zn})_{\min}$ из уравнения (236) для окисления сплавов Cu + Zn (по Вагнеру)

$t, ^\circ\text{C}$	$k_2, \text{г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$	$k_d, \text{см}^2/\text{с}$	β	$(N_{Zn})_{\min}$
725	$0,35 \cdot 10^{-10}$	$0,8 \cdot 10^{-10}$	7,4	0,14
800	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	6,5	0,15
880	$6,4 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	5,5	0,16

8. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОЗАЩИТНЫХ ДВОЙНЫХ ОКИСЛОВ

Согласно теории (П. Д. Данков, В. И. Архаров, И. И. Корнилов, Гульбрансен и др.), наиболее полно сформулированной В. И. Архаровым для сплавов на железной основе, легирующий элемент может образовывать с основным металлом двойные окислы

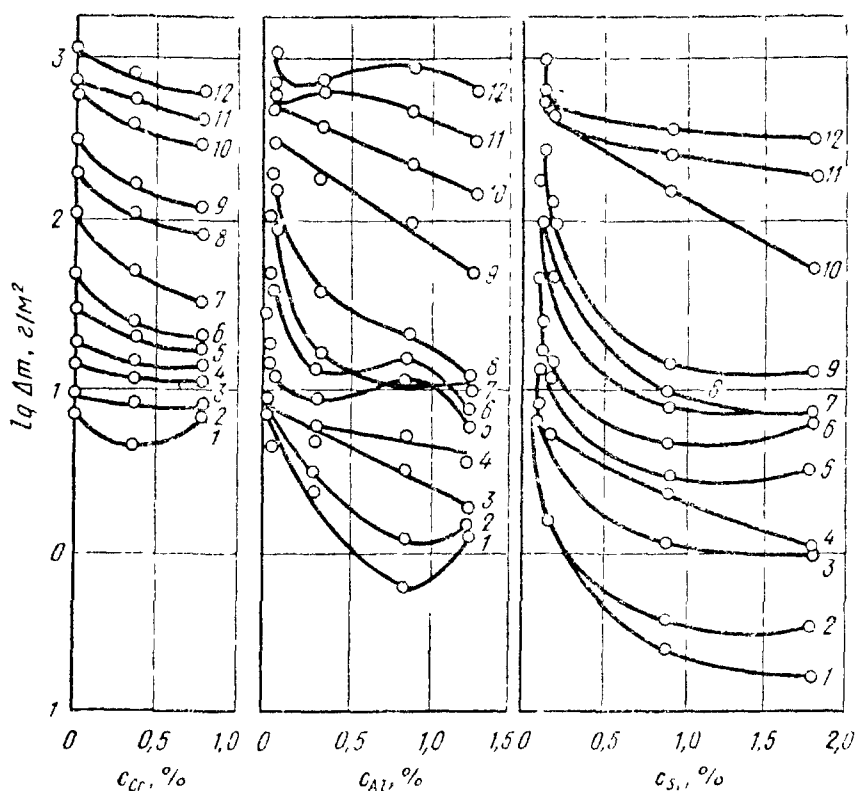


Рис 75. Зависимость удельного увеличения массы низкоуглеродистой стали после 1-4 окисления в воздухе от содержания хрома, алюминия и кремния при разных температурах, °С:

1 — 500; 2 — 550; 3 — 600; 4 — 750; 5 — 700; 6 — 750; 7 — 800; 8 — 850; 9 — 900; 10 — 950; 11 — 1000; 12 — 1050

типа шпинели, например $Me'Me''O_4$, обладающие более повышенными свойствами по сравнению с оксидами компонентов сплава.

Оптимальными по этой теории являются такие легирующие элементы, которые уменьшают возможность образования вюститной фазы, наименее защитной в окалине на стали при высоких температурах, и благоприятствуют образованию двойных окислов шпинельной структуры с малым параметром решетки: $FeCr_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $NiCr_2O_4$ и др. (см. табл. 11).

При низком легировании хромом, кобальтом, кремнием и алюминием (рис. 75), которые повышают температуру появления в окалине вюстита, возрастает жаростойкость стали. Ниже приведены

данные о смещении нижней температурной границы устойчивости вюстита при легировании железа (по В. И. Архарову), т. е. о температуре, °С, при которой рентгенографически замечены первые следы FeO в окисле ¹:

Чистое железо	575
Fe - 1,03% Cr	600
Fe - 1,5% Cr	650
Fe - 1,0% Co	650
Fe - 10,0% Co	700
Fe - 1,14% Si	750
Fe - 0,4% Si - 1,1% Al	800
Fe - 0,5% Si - 2,2% Al	850

А. Н. Мень и А. Н. Орлов дополняют эту теорию жаростойкого легирования металлов некоторыми рекомендациями (см. с. 103):

а) при образовании окисла со структурой шпинели $Mt_{3-c}Me_3O_4$, где ионы основного металла Mt могут иметь валентность 2 и 3, а примеси (концентрации c) содержат только двухвалентные ионы, равновесное число вакансий x уменьшается с ростом c ;

б) если число вакансий $x = x^0$, число вакансий может быть уменьшено присадкой примеси Me ;

в) если Me дает ионы двух валентностей (2 и 3), то тенденция к уменьшению числа вакансий при легировании металла Mt металлом Me появляется только в том случае, если у Me меньшая склонность к образованию трехвалентных ионов, чем у основного металла Mt .

Изложенная выше третья теория позволяет предсказывать влияние легирования различных элементов на жаростойкость стали.

Рассмотренные три теории жаростойкого легирования металлов не исключают, а дополняют друг друга и дают возможность не только теоретически обосновать существующие сплавы, но и более рационально подойти к разработке рецептуры новых жаростойких сплавов.

Естественно, что при жаростойком легировании должно быть обращено внимание на доступность легирующего элемента и экономичность легирования, а также на обеспечение требуемых свойств сплава, в том числе технологичности (обрабатываемости) и необходимой жаропрочности.

4. ЖАРСТОЙКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Тугоплавкие металлы, в первую очередь Nb, Ta, Mo, W, к которым можно присоединить также Hf и Re, являются главным резервом новой техники (атомной, реактивной и ракетной). В пер-

¹ По В. И. Архарову, устойчивость вюстита смещают в область более низких температур Mn, Ca, Si, Pb.

вом приближении прочность металлов при высоких температурах увеличивается с повышением их температуры плавления. Это связано с тем, что ползучесть металлов при высоких температурах совершается путем восходящего движения дислокаций, которое может осуществляться при наличии термической активации и диффузии атомов. Энергия активации процесса ползучести при высоких температурах ($T > 1/2 T_{пл}$), по Дорну, равна энергии активации

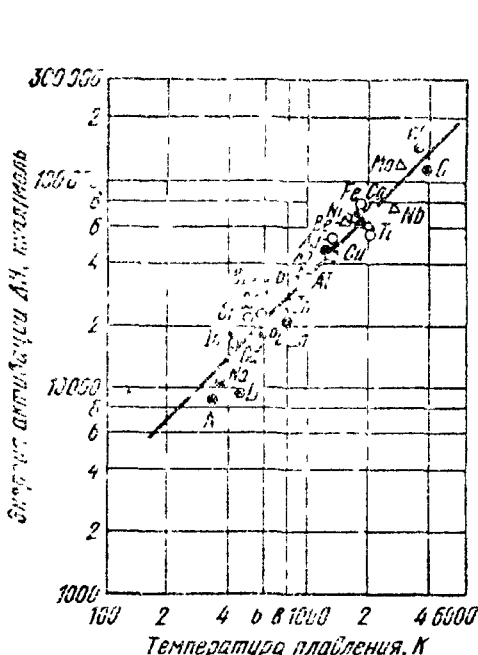


Рис. 76. Корреляция между энергией активации для ползучести (O), длительной прочности (Δ) самодиффузии (+) и температурой плавления

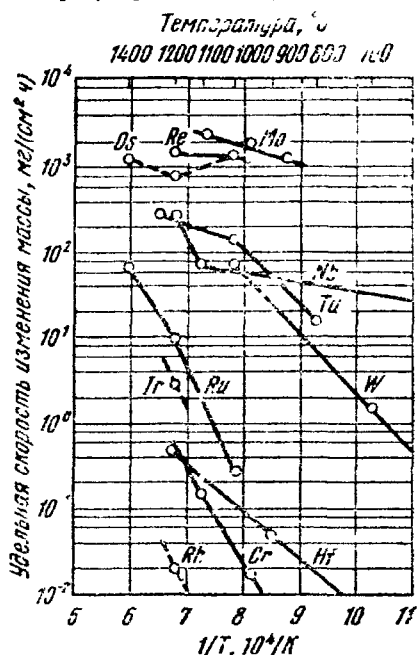


Рис. 77. Окисление тугоплавких металлов, для Mo, Re, Os, Ru, Ir и Rh — потеря массы, для остальных металлов — увеличение массы

вации процесса самодиффузии. Обе энергии активации хорошо коррелируют с температурой плавления металлов (рис. 76). Металлы, у которых энергия активации процесса самодиффузии велика, имеют также и высокую температуру рекристаллизации.

Наиболее перспективными сплавами для работы в интервале 1000—1400° С являются, по-видимому, сплавы на основе молибдена и ниобия, а для работы при более высоких температурах — сплавы тантала и вольфрама. При температурах выше 600° С тугоплавкие металлы, за исключением хрома и некоторых металлов платиновой группы, интенсивно окисляются (рис. 77) и охрупчиваются растворяющимся кислородом.

Легирование является наиболее желательным способом повышения сопротивления окислению этих металлов. Их низкая жаростойкость обусловлена легкоплавкостью и летучестью окислов (Mo, V, Re), неблагоприятным отношением объемов оксида и металла (Ta, Nb, W — см. табл. 4), летучестью окислов, обладающих относительно низким давлением диссоциации (Ir, Ru, Os), и испаре-

нием самих металлов. В связи с этим можно указать на следующие основные направления жаростойкого легирования тугоплавких металлов:

1) легирование для получения сложных нелетучих оксидов ($Nb + Ti \rightarrow TiO_2 \cdot 3Nb_2O_5$; $Mo + Ni$; $Mo + Ni + Mn$);

2) легирование для приближения отношения V_o/V_M к единице ($Nb + V$ или Mo);

3) легирование элементами, окислы которых термодинамически устойчивее основного металла ($Nb + Ti$ или Zr ; $Ta + Ni$ или Y);

4) легирование окислами для получения дисперсноупрочненных материалов типа $Me + Ok$ ($W + ThO_2$; $Mo + Al_2O_3$, Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 и др.).

Несмотря на то что для службы при очень высоких температурах или весьма агрессивных средах все большее значение приобретают различные виды неметаллических материалов, металлические материалы будут по-прежнему широко применяться благодаря их значительной прочности и пластичности, высокой технологичности (обрабатываемости) и ряду других ценных свойств.

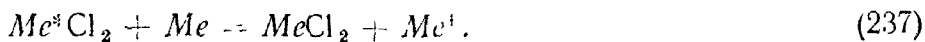
5. ПОВЕРХНОСТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ

Термодиффузионный метод позволяет получать поверхностный слой сплава в результате диффузии атомов наносимого элемента в основной металл при высоких температурах и тем самым существенно понизить расход легирующих элементов при повышении жаростойкости металла.

Термодиффузионный метод был разработан в 193 г. Н. А. Изгарышевым и Э. С. Саркисовым и благодаря последующим работам Н. С. Горбунова, И. Д. Юдина, а также Н. А. Минкевича, О. П. Вера, Н. В. Агеева, А. Н. Минкевича и целого ряда других исследователей получил практическое применение в ряде отраслей народного хозяйства.

Диффузионное насыщение поверхности металлов производят из твердой фазы (при непосредственном контакте твердых защитных элементов с поверхностью насыщаемого металла), паровой фазы (при переносе защитных элементов в виде паров), газообразной фазы (при взаимодействии газовой фазы, содержащей наносимый элемент в виде химического соединения, с поверхностью насыщаемого металла) и жидкой фазы (при взаимодействии расплава соли, содержащей наносимый элемент, с поверхностью насыщаемого металла или при непосредственном контакте с ней расплавленного наносимого металла).

Первой стадией взаимодействия паровой и газообразной фаз с поверхностью насыщаемого металла является их *хемосорбция*. Химическая реакция взаимодействия газовой и жидкой фаз, содержащих наносимый элемент Me^* в виде химического соединения, с поверхностью насыщаемого металла Me протекает по типу (для случая хлоридов)



Атомы наносимого элемента после хемосорбции или химической реакции растворяются и *диффундируют* в глубь основного металла. Различают два вида диффузии: *атомную*, при которой не образуются новые фазы, а максимальная концентрация внедряемого элемента ограничена его предельной растворимостью в твердом растворе при данной температуре и плавно понижается по мере удаления от поверхности в глубь металла (рис. 78, а), например Cr в Fe, и *реактивную*, при которой в поверхностном слое возникает одна или несколько новых фаз, отличных от твердого раствора, через которые и идет диффузия, а распределение концентрации внедряемого элемента характеризуется наличием скачков концентраций на границах фаз (рис. 78, б), например Al или Si в Fe.

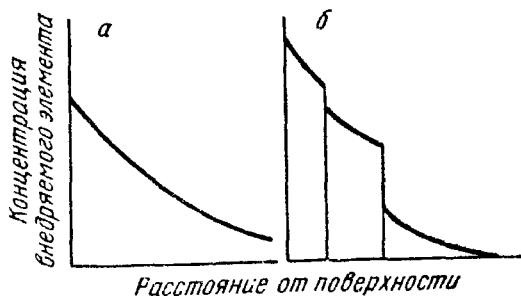


Рис. 78. Схема распределения концентрации внедряемого элемента по сечению диффузионной зоны:
а — при атомной диффузии; б — при реактивной диффузии

Для получения термодиффузионного покрытия необходимо, чтобы скорость взаимодействия поверхности с насыщающей средой $dm_n/d\tau$ была больше скорости диффузии насыщенного элемента в глубь металла $dm_d/d\tau$, т. е. необходимо соблюдение неравенства

$$\frac{dm_n}{d\tau} > \frac{dm_d}{d\tau}. \quad (238)$$

Количество диффундирующего элемента m , поступающего из насыщающей среды к поверхности металла, пропорционально: разности предельной концентрации на поверхности $c_{\text{пред}}$ и поверхностной концентрации в данный момент времени $(c_0)_\tau$, площади поверхности S и времени τ , т. е.

$$m = \alpha [c_{\text{пред}} - (c_0)_\tau] S \tau, \quad (239)$$

где α — коэффициент пропорциональности, характеризующий скорость передачи элемента от окружающей среды к поверхности металла.

При допущении, что поверхностная концентрация внедряемого элемента не превышает предела его растворимости в пограничном твердом растворе (т. е. образование новой фазы не имеет места), относительная концентрация диффундирующего элемента при атомной его диффузии в основном металле может быть описана

взаимодействии окружающей среды с поверхностью металла;

$$\frac{c_{П, \tau} - c_0}{c_{пред} - c_0} = 1 - \Phi \left(\frac{\Pi}{2V \sqrt{k_d \tau}} \right) - \exp(h^2 k_d \tau + h\Pi) \left[1 - \Phi \left(\frac{\Pi}{2V \sqrt{k_d \tau}} + h \sqrt{k_d \tau} \right) \right] \quad (240)$$

где $c_{П, \tau}$ — концентрация диффундирующего элемента на глубине Π через время τ ; c_0 — начальная концентрация диффундирующего элемента в обрабатываемом металле; $c_{пред}$ — предельная концентрация диффундирующего элемента, устанавливающаяся на поверхности металла с момента начала насыще-

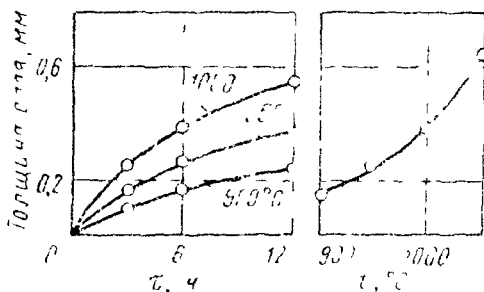


Рис. 79. Влияние продолжительности и температуры азотирования (в течение 6 ч) смеси 99,5% железоалюминиевого сплава с 0,5% NH_4Cl на толщину азотированного слоя стали марки 10

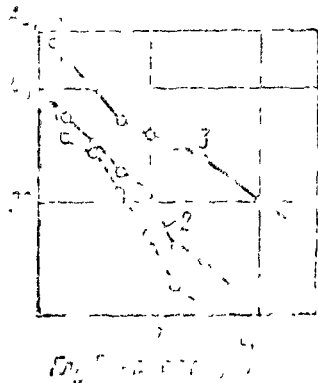


Рис. 80. Распределение концентрации алюминия по глубине слоя при разных режимах азотирования стали 10 в порошкообразной смеси: 1 — 6 ч, 900° С, 2 — 6 ч, 1000° С, 3 — 12 ч, 1000° С.

ния; Φ — трансцендентная функция (интеграл вероятности); k_d — коэффициент диффузии элемента в металле; τ — время диффузии; $h = \frac{\alpha}{k_d}$ — относительный эффект передачи.

Если

$$\exp(h^2 k_d \tau + h\Pi) \left[1 - \Phi \left(\frac{\Pi}{2V \sqrt{k_d \tau}} + h \sqrt{k_d \tau} \right) \right] = 0,$$

т. е. когда

$$1 - \Phi \left(\frac{\Pi}{2V \sqrt{k_d \tau}} + h \sqrt{k_d \tau} \right) = 0,$$

или

$$\frac{\Pi}{2V \sqrt{k_d \tau}} + h \sqrt{k_d \tau} > 2,8,$$

уравнение (240) переходит в уравнение

$$\frac{c_{П, \tau} - c_0}{c_{пред} - c_0} = 1 - \Phi \left(\frac{\Pi}{2V \sqrt{k_d \tau}} \right). \quad (241)$$

Для практического использования решение уравнения (240) представляет иногда в виде специальных номограмм, в которых используются безразмерные величины, распространенные в теории теплотеносадач¹. Расчет термодиффузионных покрытий, образующихся в процессе реактивной диффузии (т. е. в условиях образования новых фаз), также может быть произведен, но является более сложным².

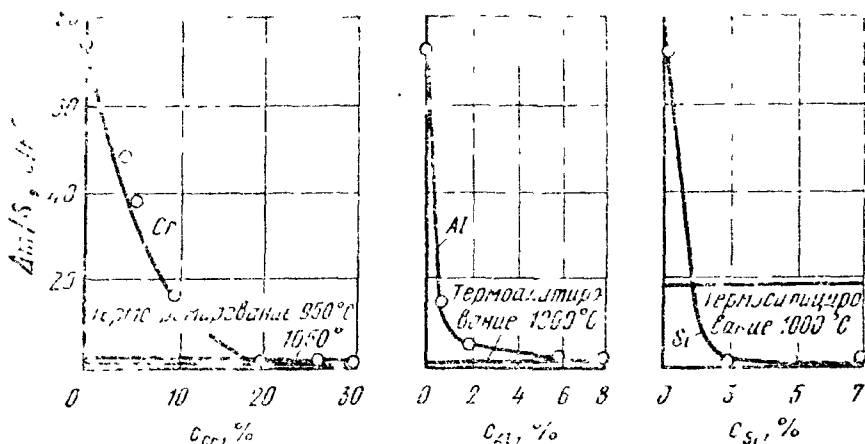


Рис. 81 Влияние легирования и термодиффузионного насыщения на жаростойкость (удельное увеличение массы) низкоуглеродистой стали в воздухе ($\tau = 10$ ч) при 900° С

На рис. 79 показано влияние продолжительности и температуры алитирования на толщину алитированного слоя стали марки 10, а на рис. 80 — распределение концентрации алюминия в железе по глубине слоя после алитирования в порошкообразной смеси.

Наблюдаемое значительное повышение жаростойкости изделий с термодиффузионными покрытиями (рис. 81) обусловлено образованием на поверхности сплавов окислов Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 или двойных окислов $FeAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, Fe_2SiO_4 , обладающих повышенными защитными свойствами и препятствующих дальнейшему окислению сплава.

Глава 6

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ФАКТОРОВ НА ХИМИЧЕСКУЮ КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ

Скорость и характер процесса химической коррозии металлов зависят от многих факторов. *Внешними* называют факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии

¹ Попов А. А. — В кн.: Теоретические основы химико-термической обработки сталей. Свердловск, Металлургиздат, 1962, с. 33—37.

² Попов А. А. — В кн.: Теоретические основы химико-термической обработки сталей. Свердловск, Металлургиздат, 1962, с. 68—117.

(температура, давление, скорость движения среды и др.). *Внутренними* называют факторы, связанные с составом и структурой сплава, внутренними напряжениями в металле, характером обработки поверхности и др.

1. ТЕМПЕРАТУРА

Температура очень сильно влияет на скорость процессов химической коррозии металлов. С повышением температуры процессы окисления металлов протекают значительно быстрее, не-

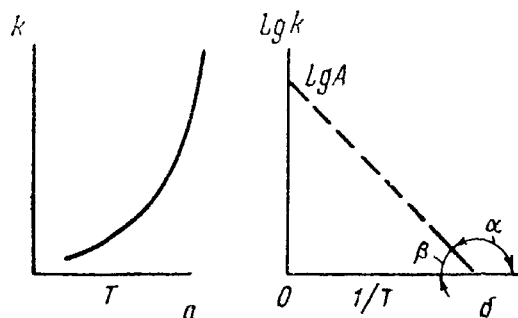


Рис. 82. Температурная зависимость константы скорости химической реакции и коэффициента диффузии

смотря на уменьшение их термодинамической возможности. Характер влияния температуры на скорость окисления металлов определяется температурной зависимостью константы скорости химической реакции k_c (при кинетическом контроле процесса окисления металлов) или коэффициента диффузии k_d (при диффузионном контроле процесса), которая выражается одним и тем же экспоненциальным законом (уравнение Аррениуса), связывающим температуру с относительной долей частиц, обладающих энергией выше некоторого порогового значения (рис. 82, а):

$$k = Ae^{-Q/RT}, \quad (242)$$

где k — константа скорости химической реакции или коэффициент диффузии; A — постоянная, формально равная k при $1/T = 0$; Q — энергия (теплота) активации химической реакции или диффузии; $R = 1,987$ кал/моль или кал/г-атом Me — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Прологарифмировав уравнение (242), получим

$$\lg k = \lg A - \frac{Q}{2,303RT}. \quad (243)$$

График в координатах $1/T - \lg k$ выражается прямой, для которой $Q/(2,303R) = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta$; $\lg A = \lg k$ при $1/T = 0$ (рис. 82, б).

Величину Q , определенную из опытных данных зависимости $\lg k = f(1/T)$ (рис. 83), принято называть *кажущейся или эффективной энергией (теплотой) активации процесса*, которая для гетерогенных химических реакций меньше их истинной энергии активации Q^\ddagger на величину теплоты адсорбции реагирующего вещества, т. е.

$$Q = Q^* - \lambda, \quad (244)$$

где λ — теплота адсорбции реагирующего вещества на металле.

Это справедливо для процессов химической коррозии металлов, контролируемых полностью или частично протеканием химической реакции.

Скорость диффузии реагентов в пленках продуктов коррозии в значительной степени определяется экспоненциальным членом уравнения (244). Для постоянной Q этого члена имеет место следующая общая зависимость:

$$Q_{\text{поверхн}} < Q_{\text{гр. зерен}} < Q_{\text{объемн}}$$

т. е. энергия (теплота) активации (разрыхления) растет в ряду: поверхностная диффузия, диффузия по границам зерен, объемная диффузия. Например, для диффузии тория в вольфраме $Q_{\text{поверхн}} = 62,4$ ккал/г-атом, $Q_{\text{гр. зерен}} = 86$ ккал/г-атом и $Q_{\text{объемн}} = 116$ ккал/г-атом.

Характер опытной зависимости k от t в ряде процессов бывает обусловлен соизмеримостью торможений двух или более элементарных их стадий с разными величинами энергий активации (например, смешанным диффузионно-кинетическим контролем или контролем диффузией через двухслойную окалину). Так, для процессов окисления металлов, описываемых во времени уравнением (113), значения кажущейся энергии активации процесса, вычисленные из наклона прямых $\lg k_2 = f(1/T)$ и $\lg k_1 = f(1/T)$, отвечают энергии активации коэффициента диффузии k_d и константы скорости химической реакции k_c соответственно.

Если с изменением температуры изменяется кинетический закон окисления металла (например, для $h^n = k_d \tau$ показатель изменяется с температурой, т. е. $n \neq \text{const}$), использование зависимости (242) затруднено или исключено. В этом случае для ряда целей, в частности для обнаружения качественных изменений в протекании процесса с изменением температуры, применимо эмпирическое уравнение температурной зависимости показателя коррозии y за $\tau = 1$, аналогичное уравнению (242):

$$y = A'e^{-Q'/RT},$$

где y — показатель коррозии металла (показатель изменения массы K_m , глубинный показатель K_d , показатель изменения толщины образующейся на металле пленки K_h и др.) за $\tau = 1$.

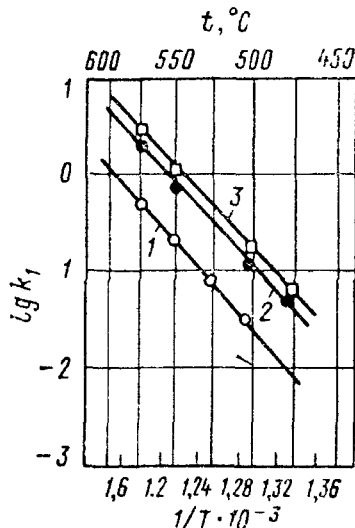


Рис 83. Зависимость $\lg k_1 = f(1/T)$ для окисления магния: 1 — прокатанного магния в кислороде, 2 — литого магния в сухом воздухе (начальная стадия) и прокатанного магния в сухом воздухе; 3 — литого магния в сухом воздухе (конечная стадия)

При этом $A' = A$ и $Q' = Q$ только для процессов, описываемых во времени линейным законом (73). Так, для процессов, описываемых во времени параболическим законом (91), $\lg A' = \frac{15,7}{T}$; $Q' = \frac{Q}{2}$.

График температурной зависимости скорости химической коррозии металла (см. рис. 82, б) удобен для нахождения соответствующих значений скорости при каких-либо интересующих нас температурах. Он же может быть использован для определения постоянных A и Q уравнений (242) и (243) из опытных данных. Однако графический метод не дает достаточной точности, особенно при определении постоянной A , ввиду того, что опытные точки лежат на большом расстоянии от оси ординат $1/T = 0$. Поэтому для определения значений постоянных уравнения (243) опытные данные охватывают прямой $y = a + bx$ методом наименьших квадратов.

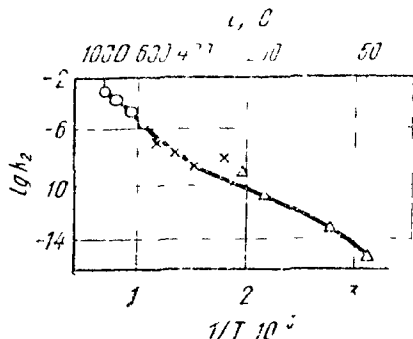


Рис. 81. Зависимость $\lg I$ ($1/T$) для окисления меди в кислороде

Описанное выше соотношение между скоростью химической коррозии металлов и температурой может быть осложнено или нарушено, если с изменением температуры изменяется структура или другие свойства металла или образующейся на нем пленки продуктов коррозии. Довольно часто прямая $\lg I$ (или $\lg y$) $= f(1/T)$ имеет изломы (рис. 84 и 85) и ее отдельным участкам соответствуют разные значения эффективной энергии активации Q , характеризующие зависимость скорости процесса от температуры и обусловленные качественными изменениями в металле, в образующейся пленке продуктов коррозии и в механизме протекания процесса.

Так, на прямой рис. 84, соответствующей двучленному выражению

$$k_2 = A_1 e^{-Q_1/RT} + A_2 e^{-Q_2/RT}, \quad (245)$$

существует явно выраженный излом, причем, по Валенси, энергии активации, вычисленные для высокотемпературного и низкотемпературного участков графика, равны соответственно 37,7 и 20,1 ккал/г-атом. В условиях высокотемпературного окисления окись меди неустойчива, так что закись меди Cu_2O остается единственным присутствующим окислом. Найденное Кастелланом и Моором значение теплоты активации для диффузии одновалентных ионов меди в Cu_2O , равное 37,8 ккал/г-атом, является убедительным доказательством того, что этот диффузионный процесс определяет скорость высокотемпературного окисления меди. При

низких температурах скорость окисления меди должна определяться иным процессом, по-видимому, связанным с окисью меди CuO .

С повышением температуры скорость окисления K_m железа и стали очень сильно возрастает по закону, близкому к экспоненциальному (рис. 85, а), который в координатах $1/T - \lg K_m$ выражается, по данным Н. П. Жука и Б. В. Линчевского, ломаной линией (рис. 85, б), каждый излом которой соответствует изменениям, происходящим в металле (эвтектондное, магнитное и и

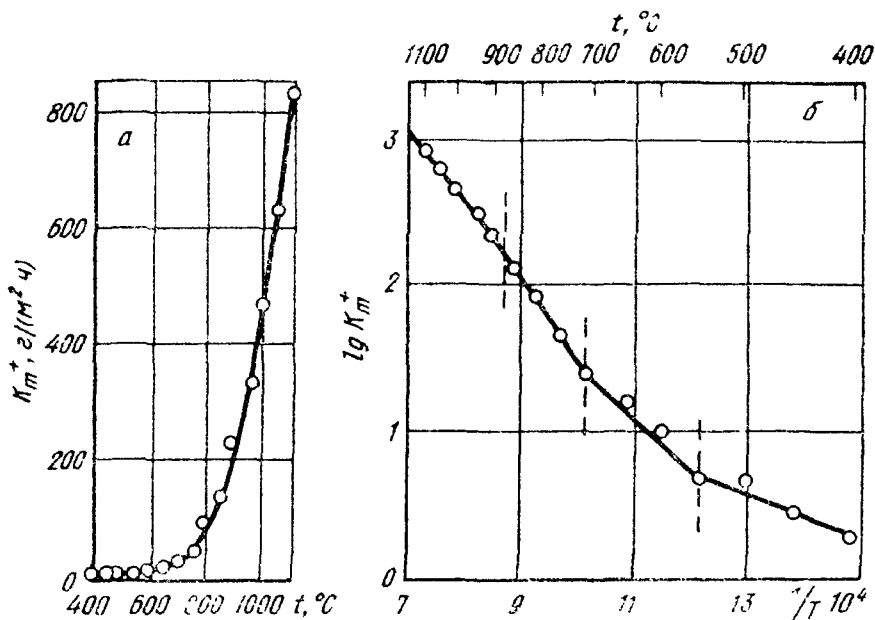


Рис 85 Температурная зависимость скорости окисления железа во воздухе

аллотропическое превращения) и в прилегающем к нему слое окалина (появление подслоя FeO). С изменением температуры изменяются строение окалина и закон ее роста во времени (табл. 14).

Размерность постоянной A в уравнении (242) изменяется в зависимости от того, какой временной закон окисления (линейный, параболический и др.) соблюдается.

Гульбрансен, исходя из теории абсолютных скоростей реакций Эйринга¹, получил следующее уравнение для константы k_2 окисления металлов по параболическому закону (91):

$$k_2 = \frac{2kT}{h'} \cdot d^2 \cdot AS \cdot R \cdot e^{-\Delta H / RT}, \quad (246)$$

где k — постоянная Больцмана; h' — постоянная Планка; d — наименьшее расстояние между катионами в предположении, что скорость реакции окисления

¹ Применительно к диффузионным процессам эта теория предполагает наличие переходного состояния в верхней точке энергетического барьера между начальным и конечным состоянием процесса диффузии, причем переходные состояния находятся в равновесии с начальным

Схема процесса образования окалины при окислении стали

Интервал температуры, °С	Стадия процесса и превращения в окалине (по В. П. Архарову) и металле	Закон роста окалины (по Н. П. Жуку)
От комнатной до 200 От 200—400	Образование пленки, состоящей из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Возникновение наружного слоя $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на внешней стороне окалины	Логарифмический (76) То же
400—575	Возникновение подслоя Fe_3O_4 на внутренней стороне окалины	Степенной (116) с $n > 2$
575—730	Возникновение подслоя FeO на внутренней стороне окалины	То же
730—780	Магнитное ($\alpha\text{-Fe} \rightarrow \beta\text{-Fe}$) и эвтектическое (перлит \rightarrow аустенит эвтектической концентрации) превращение в стали	Параболический (91)
730—1150	Аллотропическое превращение в стали ($\beta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$)	То же
Выше 1100	Частичная диссоциация Fe_2O_3	Сложно-параболический (113)

Таблица 15

Энтропия и теплота активации при окислении некоторых металлов в кислороде при $p_{\text{O}_2} = 76 \div 100$ мм рт. ст.
(по Кубашевскому и Гопкинсу)

Система	Температурный интервал, °С	ΔS^* , кал/град	ΔH^* , ккал/г-атом
$\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$	800—1000	+0,4	33,8
$\text{Ni}-\text{NiO}$	400—1000	-17,3	34,7
$\text{Fe}-\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$	700—900	+8,6	22,4
$\text{W}-\text{WO}_3$	400—500	+8,7	44,0
$\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$	700—900	+6,1	59,4
$\text{Ti}-\text{TiO}_2$	400—600	-22,8	24,3
$\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$	350—450	+8,9	50,7
$\text{Be}-\text{BeO}$	750—950	-4,5	55,0
$\text{Zn}-\text{ZnO}$	360—400	-22,6	28,5

определяется скоростью диффузии катионов в образующейся пленке продуктов окисления; ΔS^* — изменение энтропии активации (переходного состояния); ΔH^* — теплота (энергия) активации;

Согласно этому уравнению, постоянная A слабо зависит от температуры. В табл. 15 приведены значения ΔS^* и ΔH^* для окисления некоторых чистых металлов, а в табл. 16 — постоянные уравнения Аррениуса (242) при окислении металлов на воздухе и в кислороде.

Колебания температуры, особенно попеременные нагрев и охлаждение, увеличивают скорость окисления металлов, например железа и сталей, так как в защитной окисной пленке вследствие возникновения в ней термических напряжений образуются трещины и она может отслаиваться от металла.

Постоянные A и Q уравнения Аррениуса (242)
при окислении металлов на воздухе и в кислороде
(по Кубашевскому и Гопкинсу)

Металл	Степень чистоты металла, % (по массе)	Газ	Давление мм рт. ст.	t окисления, мин	Температурный интервал, °C	A , г/(см ² ·с)	Q , ккал/моль
--------	---------------------------------------	-----	---------------------	--------------------	----------------------------	------------------------------	-----------------

Линейный закон окисления $\Delta t = k_1 t$

Mg	99,95	Кислород	760	4000	475—575	$1,7 \cdot 10^6$	50,5
Ca	97,16	Воздух	—	3200	300	$8,7 \cdot 10^{-8}$	—
Ca	97,16	»	—	1450	500	$5,3 \cdot 10^{-7}$	—
Th	98	Кислород	210	30	350—450	0,78	22,0
Ti	99,5	»	760	1400	650—830	400	40,0

Параболический закон окисления $\Delta t^2 = k_2 t$

Be	96,2	Кислород	100	100	840—970	0,22	62,0
Th	98	»	450	80	250—350	0,073	31,0
Zr	—	»	74	—	600—920	$2,4 \cdot 10^{-3}$	32,0
W	—	Воздух	76	120	400—840	$5,1 \cdot 10^3$	51,0
Mn	Электротроллитический	Воздух	—	—	400—1000	$1,95 \cdot 10^{-3}$	28,3
Fe		»	—	—	500—1100	0,37	33,0
Co	99,0	»	—	—	400—625	$3 \cdot 10^{-6}$	22,2
Co	99,0	»	—	—	625—1100	0,56	44,1
Ni	99,7	»	—	3000	750—1240	$3,2 \cdot 10^{-2}$	45,0
Cu	99,95	»	—	—	300—550	$1,5 \cdot 10^{-5}$	20,1
Cu	99,95	»	—	—	550—900	0,366	37,7
Al	99,98	Кислород	76	120	350—475	$2,75 \cdot 10^{-8}$	22,8
Pb	99,58	Воздух	—	13 000	100—300	$0,9 \cdot 10^{-2}$	24,2

Параболический закон окисления $\Delta t^2 = k_2 t - C$

Be	98,4	Кислород	76	120	300—700	$1,8 \cdot 10^{-12}$	8,5
Be	98,4	»	76	120	750—950	$3,5 \cdot 10^{-3}$	50,3
Ti	99,9	»	76	120	400—600	$2,0 \cdot 10^{-5}$	29,3
Ti	99	»	76	120	350—600	$5,3 \cdot 10^{-6}$	26,0
Zr	—	»	76	120	200—225	$2,9 \cdot 10^{-7}$	18,2
V	99,7	»	76	120	400—600	$1,3 \cdot 10^{-3}$	30,7
Nb	—	»	76	120	200—375	$2,6 \cdot 10^{-5}$	27,4
Ta	99,9	»	76	120	250—450	$3,5 \cdot 10^{-4}$	27,4
Cr	—	»	76	120	700—900	31,5	66,3
Mo	99,9	»	76	120	350—475	$3,55 \cdot 10^{-2}$	36,5
Co	99,0	»	76	120	200—400	$2,0 \cdot 10^{-5}$	23,4
Co	99,0	»	76	120	300—600	$3,0 \cdot 10^{-6}$	22,6

2. СОСТАВ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ

Влияние состава газовой среды на скорость коррозии металлов велико, специфично для разных металлов и изменяется с температурой, как это видно, например, из данных рис. 86. Никель, относительно устойчивый в среде O_2 , H_2O , CO_2 , очень сильно корродирует в атмосфере SO_2 . Медь наиболее быстро корродирует в атмосфере кислорода, но устойчива в атмосфере SO_2 . Хром же обладает высокой жаростойкостью во всех четырех атмосферах.

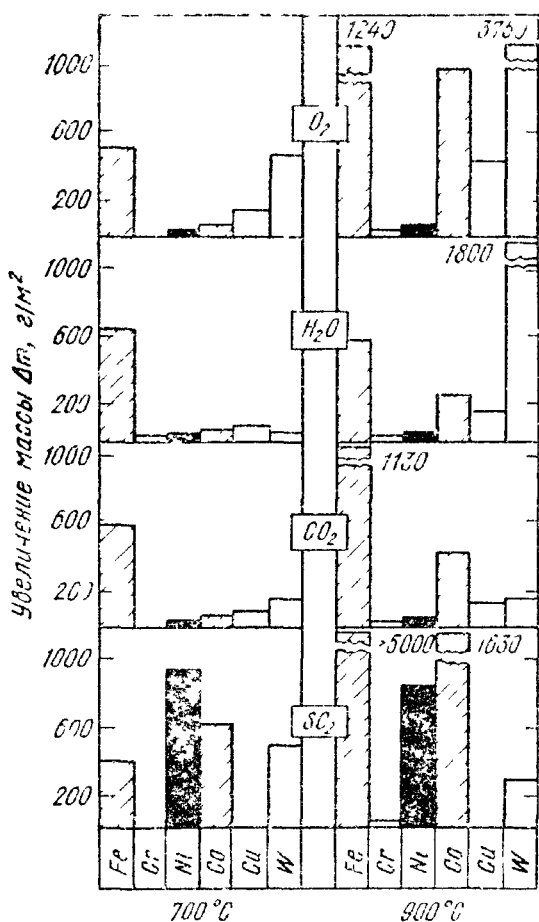


Рис. 86. Газовая коррозия некоторых металлов в O_2 , H_2O , CO_2 и SO_2 при 700 и 900°С за 2 ч

Состав газовой среды оказывает большое влияние на скорость окисления железа и стали. Особенно сильно влияют кислород, соединения серы и водяные пары, о чем свидетельствуют приведенные ниже данные о зависимости относительной скорости коррозии (%) стали с 0,17% С от состава газовой среды при 900°С (по Гатфилду).

Чистый воздух	100
Чистый воздух + 2% SO_2	118
Чистый воздух + 5% H_2O	134
Кислород	200
Воздух + 5% SO_2 + 5% H_2O	276

Насыщение воздуха парами воды увеличивает скорость коррозии стали в два-три раза. При наличии в газовой среде соединений серы железо и сталь часто подвергаются межкристаллитной коррозии, особенно при температурах выше 1000°С.

Если газовой средой являются продукты горения топлива, то газовая коррозия углеродистых и низколегированных сталей тем сильнее, чем выше коэффициент расхода воздуха, с которым сжигается топливо (рис. 87). Присутствие в газовой среде SO_2 значительно увеличивает коррозию углеродистых сталей (рис. 88).

Значительное влияние на коррозию сталей и сплавов оказывают продукты горения топлива, содержащие ванадий. При сжигании дешевого загрязненного ванадием жидкого топлива (мазута, поганов нефти) образуется большое количество золы, содержа-

щей V_2O_5 . Зола, налипая на металл, увеличивает скорость его окисления (в несколько раз или даже в десятки раз) и вызывает межкристаллитную коррозию при температуре выше температуры

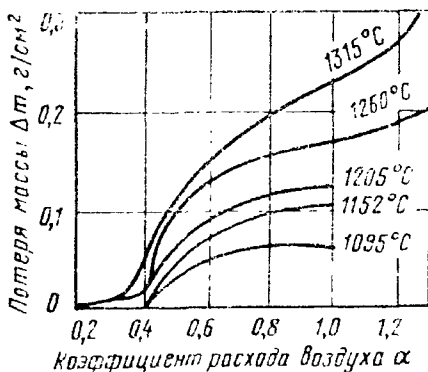


Рис. 87. Влияние коэффициента расхода воздуха на окисление углеродистой стали (0,15% C) в продуктах горения светильного газа при различных температурах за 40 мин

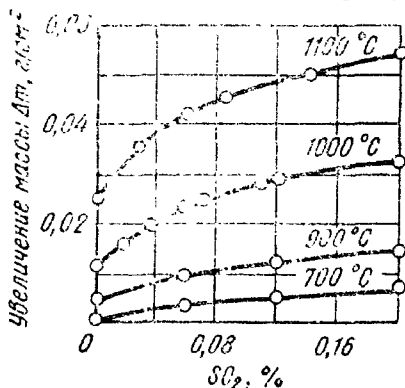
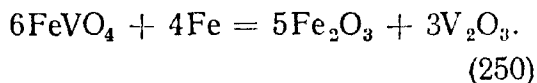
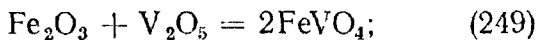
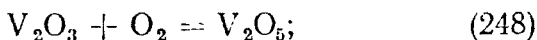
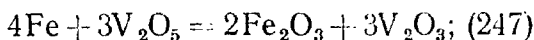


Рис. 88. Влияние содержания CO_2 в атмосфере, состоящей из 10% CO_2 , 20% H_2O и 70% N_2 , на окисление углеродистой стали при различных температурах за 1 ч

плавления золы. Причинами *ванадиевой коррозии* сталей и сплавов являются легкоплавкость V_2O_5 (особенно при наличии в золе натрия и других щелочных металлов), ее способность флюсовать (переводить в жидкое состояние) химические соединения золы и окалины, что снижает защитные свойства последней, и активное участие V_2O_5 в процессе окисления по реакциям



Таким образом, V_2O_5 , участвуя в процессе окисления металлов, на образование их окислов почти не расходует. Взаимодействуя с различными окислами железа, никеля и хрома, V_2O_5 разрушает защитную пленку, образуя в ней поры, по которым относительно легко проникают кислород газовой фазы и жидкая V_2O_5 , окисляющие металл.

Повышение содержания в газовой среде окиси углерода CO сильно понижает скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей (рис. 89), однако при большом количестве CO в газовой фазе может произойти науглероживание поверхности стали.

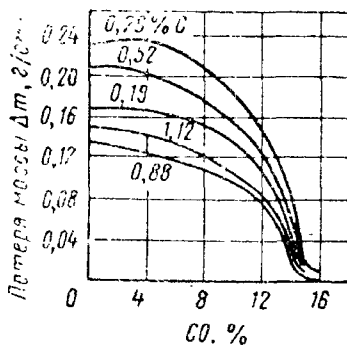


Рис. 89. Зависимость окисления углеродистых сталей при $1260^\circ C$ в продуктах горения городского газа от содержания CO в атмосфере печи ($\tau = 40$ мин)

Есть основание полагать, что различия в скорости коррозии металлов в разных газовых средах в значительной степени определяются защитными свойствами образующихся на металлах пленок продуктов коррозии.

3. ДАВЛЕНИЕ ГАЗОВ

При снижении парциального давления окисляющего компонента ниже давления диссоциации образующегося соединения металл становится термодинамически устойчивым и его окисление прекращается.

Если скорость окисления металла определяется скоростью поверхностной реакции (например, взаимодействие Ni с газообразной серой S₂ по реакции $Ni + \frac{1}{2}S_2 = NiS$), то скорость окисления пропорциональна корню квадратному из величины давления газа. Такая закономерность наблюдается, если газ воздействует на обнаженную поверхность металла, т. е. в отсутствие защитной пленки.

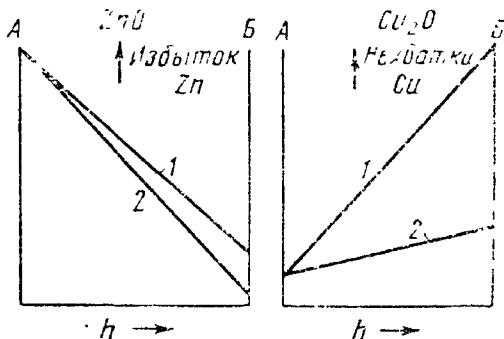


Рис. 90. Концентрационные градиенты в оксиде цинка и оксиде меди при давлении кислорода: 1 — 0,1 атм; 2 — 0,001 атм; А — граница окисел—металл; В — граница окисел—газ

Если скорость общей реакции взаимодействия металла с газовой фазой определяется скоростью процесса диффузии в слое образующего продукта коррозии, то зависимость скорости окисления от давления окисляющего газа может быть совершенно иной и разной для разных поверхностных соединений.

Скорость диффузии реагентов в защитных пленках зависит от концентрации в них дефектов. Влияние давления окислительного газа на концентрацию дефектов также сказывается на скорости диффузии реагентов.

На рис. 90 приведены концентрационные градиенты (по Вагнеру) в оксидах с избытком и недостатком металла при разных давлениях кислорода в предположении линейности распределения дефектов.

Если поверхностное соединение является *полупроводником n-типа с вакантными анионными узлами*, например GeO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Ta₂O₅, MoO₃, WO₃, число дефектов (анионных вакансий) на поверхности раздела окисел—кислород должно быть при умеренных значениях температуры и давления ничтожно малым, так что скорость окисления почти не должна зависеть от парциального давления кислорода, что и подтверждается для металлов, образующих окислы этого типа при температурах, при которых их окисление подчиняется параболическому закону.

Если же давление кислорода значительно снизить, то концентрация дефектов (анионных вакансий) на поверхности раздела

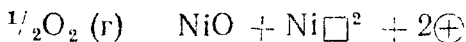
окисел — кислород должна стать заметной, причем ее величина зависит от температуры, давления и сродства металла к кислороду, а скорость окисления металла должна быть тем больше, чем больше концентрация дефектов, т. е. чем ниже давление кислорода.

Если поверхностное соединение является *полупроводником n-типа с избытком металла*, например ZnO, CdO, BeO и др., то концентрация их дефектов (междоузельных катионов) тоже не должна зависеть от давления кислорода (см. рис. 90). Это и наблюдается при 400° С, когда толщина пленки превышает 5000 Å. Но при низкой температуре и малой толщине пленок (меньше 1000 Å) с повышением давления кислорода скорость окисления возрастает в связи с тем, что имеет место логарифмический рост пленки во времени, где диффузионный механизм Вагнера неприменим. Перенос ионов цинка происходит под действием электрических полей, для которого Хауффе и Энгелл вывели следующее уравнение:

$$k = \text{const} \ln p_{O_2} + \text{const}', \quad (251)$$

которое согласуется с опытом.

Если поверхностное соединение металла является *полупроводником p-типа с недостатком металла*, например Cu₂O, NiO, FeO, CoO и др., то при окислении таких металлов должна, по Вагнеру, наблюдаться определенная зависимость от величины давления кислорода (см. рис. 90). В идеальном случае к реакции окисления приложим закон действующих масс. В случае окисления никеля по реакции (54)



константу этого закона находят по соотношению

$$c_{(Ni \square^-)} c_{\oplus} = \text{const} p_{O_2}^{1/2}. \quad (252)$$

Поскольку $c_{\oplus} = 2c_{(Ni \square^-)}$, концентрация вакансий ионов Ni²⁺ на поверхности раздела окисел—кислород зависит от корня шестой степени из величины давления кислорода, т. е.

$$c_{(Ni \square^-)} = kp_{O_2}^{1/6}. \quad (253)$$

Так как скорость диффузии катионов никеля пропорциональна числу дефектов, скорость окисления никеля тоже должна быть пропорциональна корню шестой степени из величины давления кислорода, что подтверждается опытными данными (рис. 91).

Соответствующие уравнения для окисления меди до Cu₂O по реакции

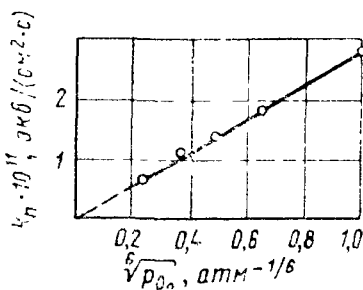


Рис. 91. Скорость окисления никеля в функции корня шестой степени из давления кислорода

дают

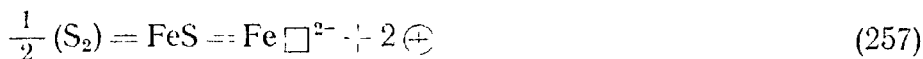
$$p_{O_2} / c_{(Cu \square -)}^4 c_{S_2}^4 = \text{const} \quad (255)$$

и

$$c_{(Cu \square -)} = c_1 = \text{const } p_{O_2}^{1/8}, \quad (256)$$

а опытные данные для 1000° С дают значение $n \approx 7$. При низких температурах и высоком давлении кислорода скорость окисления меди перестает зависеть от величины p_{O_2} , что обусловлено изменением механизма и контроля процесса.

Для реакции взаимодействия железа с парами серы



выражение закона действующих масс

$$c_{(Fe \square -)} c_{S_2}^2 = \text{const } p_{S_2}^{1/n} \quad (258)$$

дает

$$c_{(Fe \square -)} = k p_{S_2}^{1/n}, \quad (259)$$

где $n = 6$.

Это согласуется с опытными данными, из которых следует, что $5 < n < 7$ для p_{S_2} от 0,1 до 100 мм рт. ст.

Скорость окисления железа при 700—950° С не зависит от p_{O_2} , если в окалине присутствуют Fe_3O_4 и Fe_2O_3 , но при низком p_{O_2} (равновесие между CO и CO_2), когда на поверхности железа образуется только FeO, зависимость скорости окисления от p_{O_2} выражается уравнением

$$k_1 = \text{const } (p_{O_2})^{0,7}, \quad (260)$$

где k_1 — константа линейного закона роста пленки (73).

Эта опытная закономерность вместе с наблюдаемым линейным окислением указывает на контроль процесса скоростью реакции на межфазовой границе.

4. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПАССИВАЦИЯ

По Вагнеру, металл или сплав можно назвать *пассивным*, когда количество, по крайней мере, одного компонента, расходуемое в химической или электрохимической реакции за одно и то же время, значительно меньше при его более сильном родстве к кислороду, чем при более слабом.

Явление, удовлетворяющее этому определению пассивности, наблюдается при окислении ряда металлов (Cu, Fe, Ni, Zn и др.) в потоке газа при высоких температурах и низких давлениях газ-окислителя (рис. 92). При этих условиях, когда металл подвергается воздействию смеси $O_2 - Ar$, содержащей малые количества кислорода, атомы металла переходят в результате испарения в газовую среду и диффундируют в пограничном слое толщиной δ

у поверхности металла и взаимодействуют с молекулами кислорода, которые диффундируют в этом слое из объема потока газа в противоположном направлении. В зоне реакции, которая при $p_{Me(O)} \gg p_{O_2}$ находится вблизи поверхности металла, образуется твердый (или расплавленный) окисел металла, который уносится в объем газа благодаря броуновскому движению и движению потока газа. По мере повышения p_{O_2} область образования окисла приближается к поверхности металла, пока при некотором критическом значении $p_{O_2}^*$ не достигнет ее [для меди при 1200°C $p_{Cu(O)}^* = 3 \cdot 10^{-6}$ атм, а $p_{O_2}^*$ (критич.) = 0,0035 атм при скорости потока газа ($Ag + O_2$) 40 см/с и 0,0020 атм при скорости потока

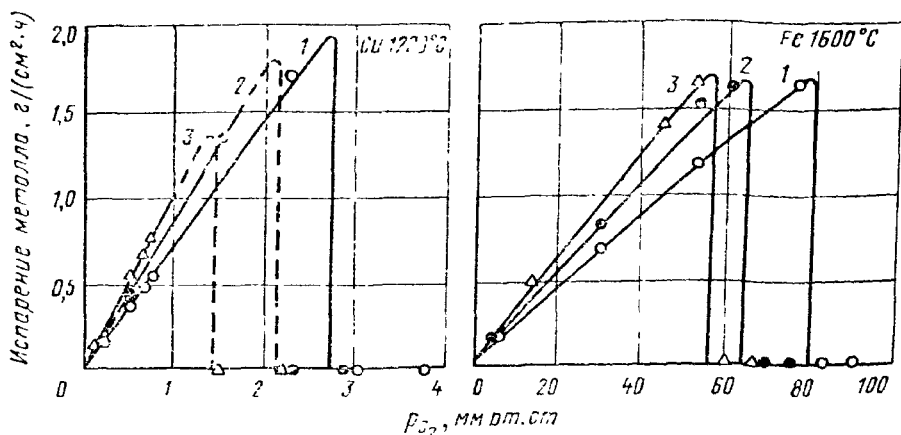


Рис. 92. Зависимость скорости испарения меди и железа от p_{O_2} в смеси $Ag + O_2$ при разных скоростях газового потока см/с: 1 — 40; 2 — 60; 3 — 80

80 см/с]. При этом поверхность металла покрывается образующимся защитным окислом, рост которого идет с самоторможением во времени по параболическому закону (91). Через достаточно большое время (когда скорость движения ионов и электронов через слой твердого окисла становится равной скорости испарения окисла) толщина окисла достигает стационарного значения. Так как $p_{Me(O)} \ll p_{O_2}^*$ (критич.), то стационарная скорость коррозии металла после образования твердого окисла на его поверхности намного ниже скорости его коррозии с оголенной поверхностью. Постоянство толщины h окисной пленки при высоких температурах аналогично постоянству толщины пассивной пленки на Fe в HNO_3 (скорость образования пленки равна скорости ее растворения).

На заводе «Серп и молот» было в свое время установлено преимущество проведения термообработки и нагрева коррозионно-стойких хромоникелевых сталей в окислительной атмосфере (сжигание топлива с коэффициентом расхода воздуха $\alpha > 1$), в которой снижается угар металла. Количественное исследование этого явления, выполненное А. А. Ереминым на кафедре коррозии металлов МИСиС (рис. 93), показало, что в то время как для стали

2X13N4Г9 наблюдается, как и для углеродистых сталей, уменьшение скорости окисления с уменьшением коэффициента расхода воздуха α (т. е. окислительной способности атмосферы), для хромоникелевых сталей и нихрома скорость окисления уменьшается в увеличении коэффициента расхода воздуха α . Во втором случае скорость окисления сплавов определяется, с одной стороны, окислительной способностью газовой среды и, с другой — защитными свойствами образующихся окисных пленок, которые возрастают с увеличением содержания хрома в сплавах и окислительной способности газовой среды. Электронографическое исследование позволило объяснить различие в поведении различных сплавов при их нагреве в одинаковых условиях и каждого при нагреве в различных атмосферах (см. рис. 93) структурным составом образующихся на их поверхности окисных пленок. Этот эффект уменьшения окисления металла с увеличением окислительной способности газа находит практическое использование в заводской практике.

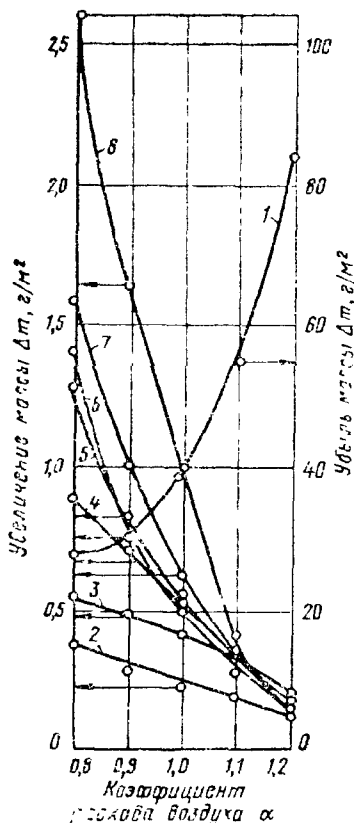


Рис. 93. Зависимость изменения массы образцов сплавов за 2 мин нагрева при 1000° С от коэффициента расхода воздуха: 1 — 2X13N4Г9; 2 — X20Ni80; 3 — X23Ni18 4 — 1X18Ni9; 5 — 1X18Ni9T; 6 — 1X18Ni11B; 7 — 2X18Ni9; 8 — 0X18Ni9

В исследованиях влияния парциального давления кислорода на окисление меди, выполненных М. Н. Фокиным, Б. К. Опарой, Н. И. Медведевой и Г. В. Левенковой на кафедре коррозии металлов МИСиС, получена сложная кривая с двумя максимумами (рис. 94), первый из которых с повышением температуры окисления смещается в область более низких значений p_{O_2} с примерно неизменяющейся максимальной скоростью окисления меди, а второй

существенно увеличивается с повышением температуры при неизменном критическом давлении p_{O_2} 16 мм рт. ст. Наступление высокотемпературной пассивности при первом максимуме может быть обусловлено взаимодействием дефектов в окисле Cu_2O с образованием устойчивых комплексов типа $[Cu \square^- \cdot Cu^{2+} / Cu \square^-]$, что приводит к уменьшению эффективной концентрации катионных вакансий и электронных дырок в окисле, а это в свою очередь ведет к уменьшению скорости окисления вследствие торможения процесса $Cu \rightarrow Cu^+ + e$. При дальнейшем увеличении p_{O_2} объединение дефектов в упорядоченные агрегаты облегчает появление новой фазы CuO и усиление окислительного действия

делает возможным протекание процесса с образованием ионов Cu^{2+} .

При изотермическом окислении меди в узких зазорах (рис. 95) максимум окисления, постоянный по величине, смещается в область более высоких значений p_{O_2} , что обусловлено затруднениями в доступе кислорода из окружающей среды в щель. Таким образом, в изотермических условиях скорость окисления меди в щели может заметно превышать скорость окисления ее открытой поверхности при фиксированном p_{O_2} в системе.

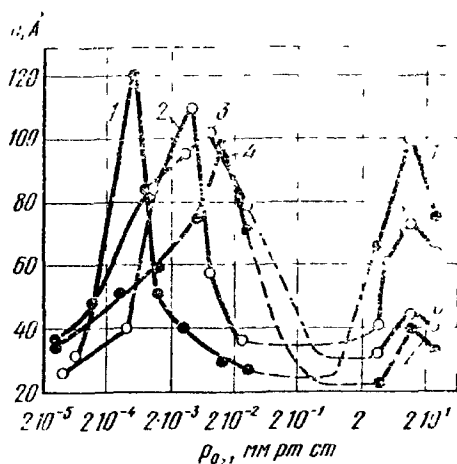


Рис. 94. Зависимость толщины окисной пленки на меди от парциального давления кислорода при температуре, °С: 1 — 200; 2 — 190; 3 — 170; 4 — 140

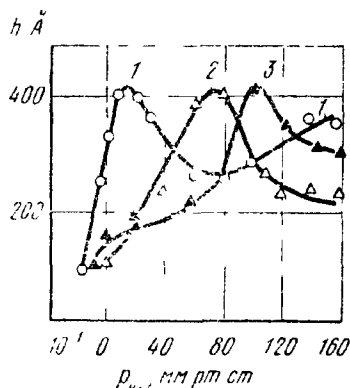


Рис. 95. Зависимость толщины окисной пленки на меди от парциального давления кислорода на открытой поверхности металла (1) при расстоянии между образцами 20 (2) 10 (3) мкм

Упомянутые выше эффекты, а также интенсификация окисления меди при наложении переменного тока указывают на большое сходство высокотемпературной пассивации металлов и поведения пассивирующих металлов в электролитах.

5. СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ

Опытные данные о влиянии скорости движения газовой среды на скорость окисления металлов (рис. 38, 39 и 96), согласно которым уже при небольших скоростях газового потока достигаются предельные значения скорости окисления металлов при данной температуре, указывают на то, что окисление металлов, дающих при окислении полупроводниковые окислы p -типа, контролируется не только диффузией реагентов через окалину, но и переносом окислителя к поверхности раздела окалина — газ, т. е. внешней массопередачей (см. с. 65). Таким образом, увеличение скорости движения газовой среды в какой-то степени эквивалентно повышению парциального давления окислителя.

Исследования высокотемпературного окисления рения и молибдена в реакционных системах с газовым потоком, выполненные

Гульбрансеном, Эндрю и Брассаром, показали, что чем выше температура, тем ближе можно подойти к окислению, скорость которого определяется столкновениями молекул газа с поверхностью металла, т. е. подвижной адсорбцией окислителя. Условия, при которых протекает реакция окисления при возвращении в атмосферу Земли из космоса, могут привести к скоростям окисления, близким к тем, которые дает теория столкновений.

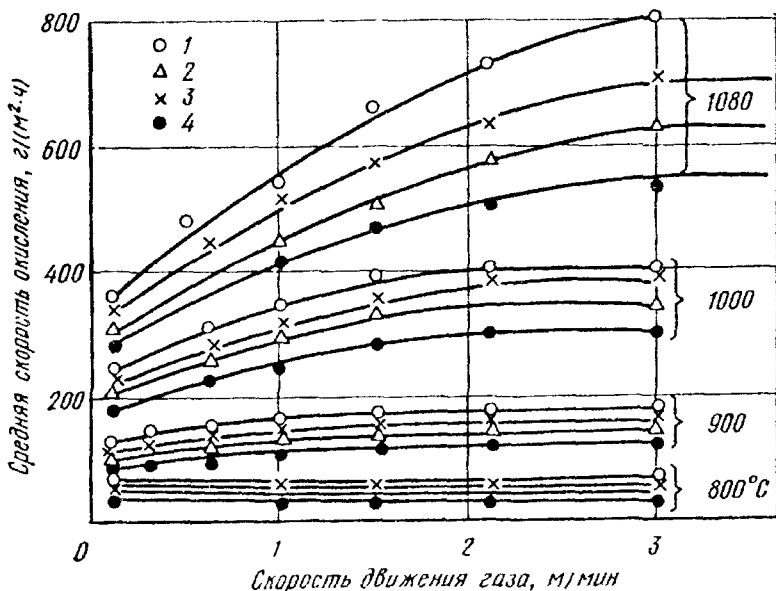


Рис. 96. Влияние скорости давления газа (20% CO_2 + 20% H_2O + 60% N_2) на среднюю ($\tau = 2$ ч) скорость окисления сталей ряда марок при разных температурах, °С:

1 — сталь 60; 2 — 60С2; 3 — У10А; 4 — ШХ15

6. РЕЖИМ НАГРЕВА

Как указывалось выше, колебания температуры при нагреве или эксплуатации металлов при высоких температурах, особенно переменные нагрев и охлаждение, увеличивают скорость окисления металлов, например железа и сталей, так как в защитной окисной пленке вследствие возникновения в ней термических напряжений образуются трещины и она может отслаиваться от металла, т. е. нарушается сохранность защитной пленки в связи с низкой ее термостойкостью. В ряде случаев термостойкость может быть повышена за счет внутреннего окисления сплава, способствующего вращанию образующейся окалины в металл.

7. СОСТАВ СПЛАВА

Защитные свойства образующейся пленки продуктов коррозии и, следовательно, коррозионная стойкость сплава находятся в зависимости от его состава.

Применительно к наиболее важному и распространенному металлическому конструкционному материалу — сплавам на железной основе и наиболее распространенному процессу химической коррозии металлов — газовой коррозии — можно отметить следующее.

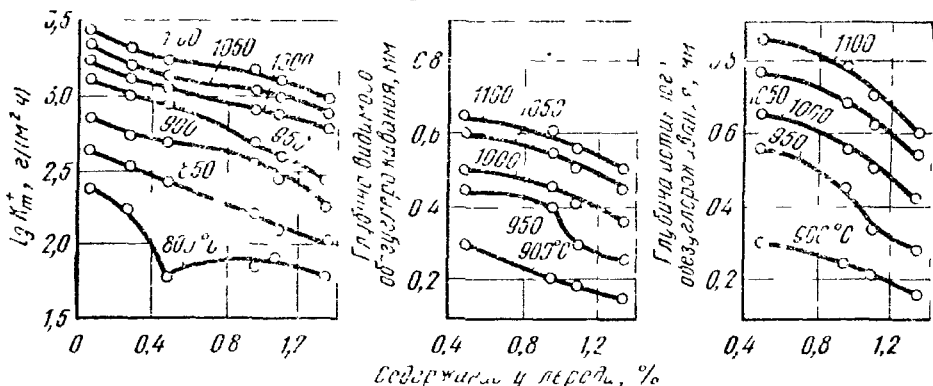


Рис 97 Влияние содержания углерода на скорость окисления, видимое и истинное обезуглероживание углеродистых сталей на воздухе ($\tau = 1 \text{ ч}$) при различных температурах

При высоких температурах (800 °С и выше) с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления, а также видимое и истинное обезуглероживание, как установлено Л. П. Емельяненко, уменьшаются (рис. 97) вследствие более интенсивного образования окиси углерода, что приводит к торможению окисления железа, самоторможению окисления углерода и усилению образования в окалине газовых пузырей.

Сера, фосфор, никель (рис. 98) и марганец не влияют на окисление железа.

Титан, медь (см. рис. 98), кобальт и бериллий заметно замедляют окисление железа, что связано с повышением защитных свойств образующейся окарины.

Хром, алюминий и кремний (см. рис. 98) сильно замедляют окисление железа из-за образования высокозащитных окисных пленок. Эти элементы широко применяют для легирования стали в целях повышения ее жаростойкости. Хром, введенный в сталь в количествах до 30%, значительно повышает жаростойкость, но высокохромистые стали являются ферритными и трудно поддаются термообработке в отличие от мартенситных и полуферритных низкохромистых сталей. Алюминий и кремний, которые вводят в сталь в количестве соответственно до 10 и 5%, еще сильнее повышают ее жаростойкость.

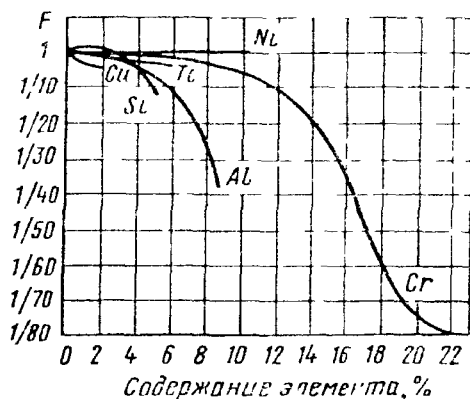


Рис 98 Влияние содержания различных элементов на относительную скорость окисления железа на воздухе в интервале температур 900—1000° С, F — отношение скорости окисления сплава к скорости окисления железа

Однако стали с высоким содержанием алюминия или кремния неудобны в технологическом отношении — они хрупки и очень тверды, что затрудняет их обработку. Поэтому эти сплавы не имеют широкого распространения.

Основой жаростойкого легирования стали является хром, а для дополнительного повышения жаростойкости вводят кремний или алюминий, или оба элемента в количествах до 4—5%.

Ванадий, вольфрам и молибден могут сильно ускорить окисление стали при высоких температурах, которое иногда носит катастрофический характер, что обусловлено легкоплавкостью и летучестью образующихся оксидов или их эвтектик.

8. СТРУКТУРА МЕТАЛЛА

Характер изменения температурной зависимости скорости окисления железа в области аллотропического превращения (см. рис. 85) указывает на то, что при высоких температурах более

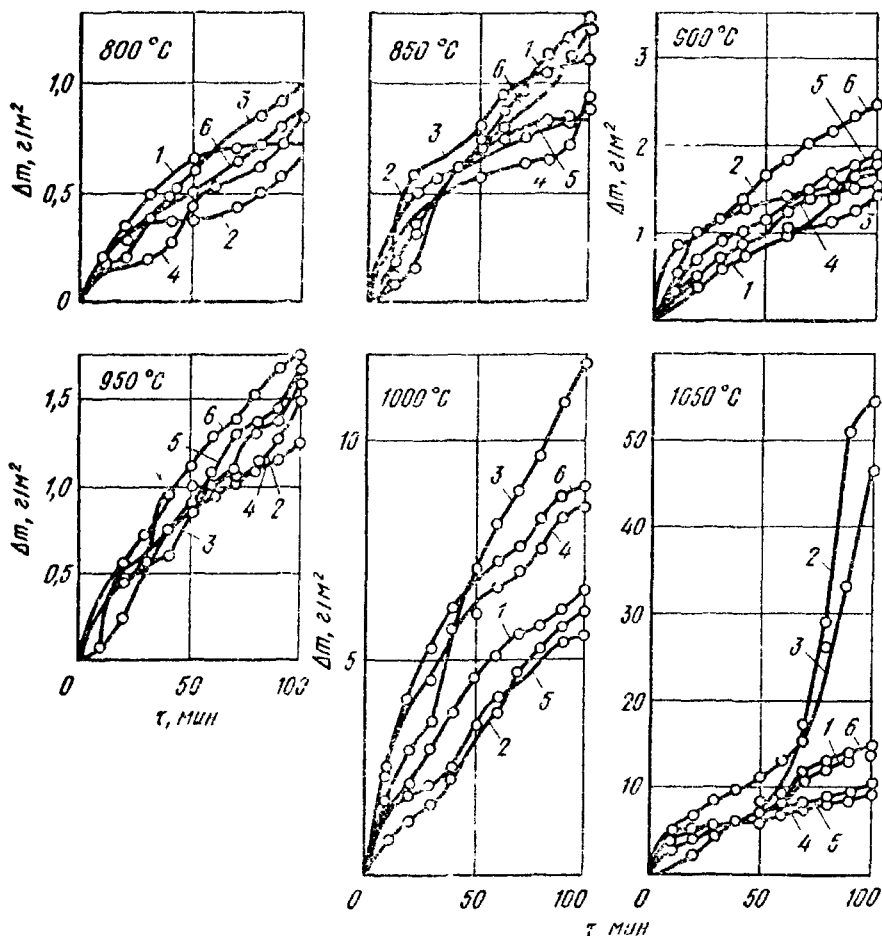


Рис. 99. Кинетика окисления сталей в воздухе при разных температурах:

1 — X18H9T; 2 — X18H12M2T; 3 — 0X12H5Д2T; 4 — 0X21H6M2T; 5 — X21H5T;
6 — 0X21H5T

жаростойкой является аустенитная структура, при которой наблюдается более медленный рост скорости окисления с увеличением температуры.

Опытные данные А. А. Григорьевой и Г. Г. Сергеевой по окислению на воздухе однофазных и двухфазных аустенито-ферритных хромоникелевых сталей (рис. 99) свидетельствуют о том, что хромоникелевые стали с однофазной аустенитной структурой более устойчивы против окисления, чем сталь с двухфазной аустенито-ферритной структурой, и что с увеличением содержания феррита ($0X21H6M2T < 0X21H5T$) жаростойкость двухфазных сталей на воздухе ухудшается. Несмотря на более низкое содержание основного компонента, повышающего жаростойкость, — хрома, однофазные стали $X18H12M2T$ и $X18H9T$ ведут себя не хуже, а подчас и лучше, чем двухфазные стали $0X21H5M12T$, $0X21H6M2T$, $1X21H5T$ и $0X21H5T$.

Меньшая жаростойкость двухфазных сталей связана с большей неоднородностью образующейся защитной окисной пленки по составу и распределению в ней внутренних напряжений, возникающих в процессе ее роста, что приводит к большой неоднородности защитных свойств и частичному саморазрушению этой пленки.

Свойства чугунов, в том числе и жаростойких, определяются не только их химическим составом, но и структурой. *Жаростойкие чугуны по структуре могут быть: ферритные, карбидо-ферритные, перлитные или аустенитные.* Существенное влияние на жаростойкость чугунов оказывает форма графитовых включений. При шаровидной форме графита стойкость против окисления выше, чем при пластинчатом графите (рис. 100).

Как установил А. М. Зубов, в условиях термоциклирования и износа чугунных прессформ фарных рассеивателей способ отливки заготовок и размеры графитовых включений оказывают большее влияние на жаростойкость, чем низкое легирование серого чугуна. Повысить жаростойкость серых чугунов можно присадками, способствующими измельчению графитовых включений, такими как Si, Ni, Cu, или отливкой чугуна в металлическую форму, что обеспечивает прочное вращение образующихся при окислении чугуна окисных пленок в металл и зарастание выходов на поверхность графитовых включений. Условиями, обеспечивающими эти процессы, являются: мелкозернистость и плотность чугуна, равномерное распределение выходов графитовых включений вдоль окисляемой поверхности, средняя длина графитовых включений у по-

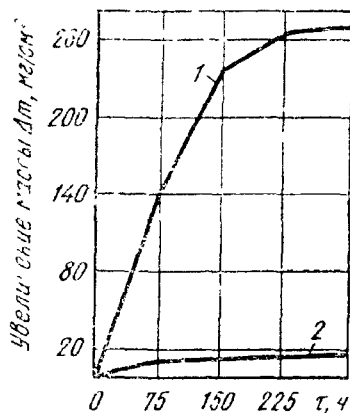


Рис. 100 Интенсивность окисления хромистых чугунов при $900^{\circ}C$ на воздухе: 1 — чугун с пластинчатым графитом, 2 — чугун с шаровидным графитом

верхности 15—25 мкм и содержание углерода в чугунах 3 — 3,2% при сетчато-пластинчатом (шкала 9, балл 6, обозначение Гр. 6, ГОСТ 3443—57) или междендритном пластинчатом (шкала 9, балл 6, обозначение Гр. 6) распределении графитовых включений у окисляемой поверхности.

9. ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛА

Предварительная деформация может влиять на окисление стали при температурах, не превосходящих температуру возврата или рекристаллизации. Установлено, что предварительная деформация металла несколько ускоряет окисление в его начальной стадии вследствие повышенной энергии металла и влияния на структуру образующейся первичной окисной пленки, а растягивающие напряжения увеличивают возможность протекания местной, в частности межкристаллитной, коррозии.

10. ХАРАКТЕР ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Чем тщательнее обработана поверхность стали, тем меньше скорость ее окисления. Это обусловлено не только различием истинных начальных поверхностей окисляющегося металла, но и худшей сохранностью защитных пленок на неровных поверхностях, а также увеличением микрогетерогенности окисной пленки на этих поверхностях, что ухудшает ее защитные свойства.

Глава 7

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Химическая коррозия металлов наблюдается не только в сухих газах, но и в некоторых жидких средах, например в неэлектролитах и жидких металлах.

1. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В НЕЭЛЕКТРОЛИТАХ

К неэлектролитам, т. е. к непроводящим электрический ток жидкостям, относятся, например, жидкий бром, расплавленная сера, а также многие жидкие органические вещества, в частности органические растворители (бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ и др.), жидкое топливо (нефть, керосин, бензин и др.), смазочные масла.

Преобладающим механизмом коррозии металлов в неэлектролитах является химический, т. е. окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают

в одном акте. Правда, Л. Г. Гиндиным с сотрудниками была доказана возможность функционирования в неэлектролитах коррозионных гальванических элементов. Исследованием механизма коррозии свинца в диатоме, выполненным Р. М. Бару на кафедре коррозии металлов МИСиС, установлена также возможность работы в нем гальванических макропар Pb—Zn и Pb—Cu, что указывает на растворение свинца и по электрохимическому механизму. Однако количественная оценка доли электрохимического механизма при коррозии металлов в неэлектролитах пока отсутствует.

Суммарный процесс химической коррозии металлов в неэлектролитах так же, как и в сухих газах, может быть разделен на ряд стадий, каждая из которых определяет скорость процесса:

- 1) диффузия реагента (окислителя) к поверхности металла;
- 2) хемосорбция реагирующих частиц на металле;
- 3) химическая реакция реагента с металлом;
- 4) десорбция продуктов реакции с поверхностью металла;
- 5) диффузия продуктов реакции от металла в объем неэлектролита.

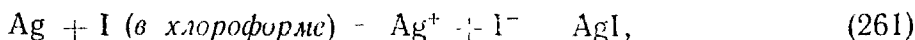
Если стадия 3 приводит к образованию пленки продуктов коррозии металла, то последующие стадии 4 и 5 могут отсутствовать и происходит самоторможение процесса во времени из-за трудности осуществления стадии 1. В зависимости от растворимости и защитных свойств образующейся пленки продуктов коррозии могут устанавливаться кинетический, диффузионный или смешанный диффузионно-кинетический контроль.

Влияние температуры на скорость процесса в общем случае описывается уравнением типа (242), но может быть осложнено изменением растворимости реагента-окислителя и пленки продуктов коррозии металла в неэлектролите при перемене температуры.

Жидкий бром способен химически взаимодействовать со многими металлами при обычных температурах. Он заметно разрушает углеродистую сталь и титан, меньше — никель и незначительно — железо, свинец, платину и золото.

Расплавленная сера химически весьма активна и реагирует почти со всеми металлами. Она сильно разъедает медь, олово и свинец, меньше — углеродистую сталь и титан и незначительно — алюминий.

Входящие в состав жидкого топлива *углеводороды и органические растворители* в чистом виде и при отсутствии воды не активны по отношению к металлам и не разрушают их. Коррозионноактивными их делают различные примеси, которые вступают с металлами в химическое взаимодействие и разрушают их. Так, иод, будучи растворен в хлороформе, действует на серебро с образованием пленки нерастворимого в хлороформе иодида серебра:



рост которой во времени (рис. 101) подчиняется параболическому закону (91), т. е. контролируется диффузией реагента через нее.

Высокую коррозионную активность сообщают нефти растворенные в ней *сернистые соединения*: меркаптаны (тиоспирты $R-S-H$), которые разрушают Co , Ni , Pb , Cu , Ag с образованием соответствующих меркаптидов $(CH_3S)_2Pb$, $(CH_3S)_2Cu$ и др.), *сероводород* действующий на Fe , Pb , Cu , Ag с образованием сульфидов (FeS , PbS и др.), *элементарная сера*, коррозионноактивная по отношению к меди и серебру и также образующая сульфиды. Такие же явления наблюдаются при действии на металлы фенолов, содержащих сернистые соединения. При повышении температуры коррозия металлов возрастает.

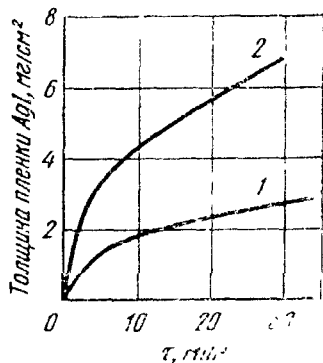


Рис. 101. Кинетика коррозии серебра в растворе иода в хлороформе при различных концентрациях иода:
1 — 0,06 г/л; 2 — 0,28 г/л

в присутствии солей или кислот, интенсивное протекание электрохимической коррозии металлов (см. ч. II), т. е. изменяет механизм коррозионного процесса.

Борьбу с химической коррозией металлоконструкций в жидких неэлектролитах ведут путем подбора устойчивых в данной среде металлов и сплавов (например, алюминия и его сплавов, коррозионностойких сталей в крескинг-бензинах) или нанесением защитных покрытий (например, покрытие стали алюминием для сероводородных сред).

2. РАЗРУШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ¹

Жидкие металлы используют в технике в качестве нагревающей среды при термической обработке металлов (Pb), для охлаждения клапанов двигателей внутреннего сгорания (Na — рис. 102), в качестве теплоносителя в котлах бинарного цикла ($Hg-H_2O$) и в ядерных реакторах, особенно в реакторах на быстрых нейтронах (Na , K , $Na + K$, Li , Ga , Hg , Sn , Bi , Pb , $Pb + Bi$ и др.).

Разрушение металлов в жидких металлах не является чисто коррозионным. Основную роль в жидкометаллическом разрушении

¹ Н и к и т и в В. П. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М., Атомиздат, 1967. 411 с. и л.

металлов играют физические процессы, среди которых главным является *растворение*. В ряде случаев разрушение металлов в жидких металлах происходит в результате одновременного протекания физических и химических т. е. коррозионных) процессов. Принято полагать, что электрохимические эффекты не оказывают заметного влияния на жидкометаллическое разрушение металлов. Таким образом, *разрушение твердых металлов в жидкометаллических средах происходит в результате физического и химического воздействия внешней среды.*

Результирующее разрушение металлов в жидких металлах складывается из следующих процессов:

- 1) растворения твердого металла в жидком;
- 2) термического и изотермического переноса массы;
- 3) межкристаллитного растворения;
- 4) образования твердых растворов и соединений;
- 5) взаимодействия с примесями в жидком металле.

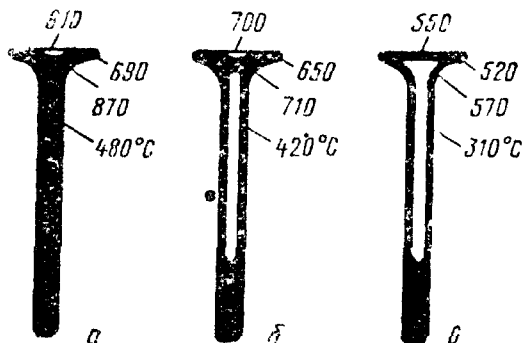


Рис. 102. Эффективность натриевого охлаждения клапанов:

a — стержень клапана сплошной; *б* — стержень клапана полый (для Na); *в* — клапан с полостью (для Na) головкой

Из этих процессов коррозионным является только последний и рассматривается подробнее в § 3.

Растворение твердого металла в жидком состоит из двух последовательных стадий: гетерогенной и гомогенной диффузии. Скорость процесса растворения определяется или одной, более заторможенной из этих стадий (первой—при растворении Fe в Na, Pb в сплавах Pb—Sn, рис. 103, *a*); второй — при растворении Cu в Pb и Bi, Ni и Pb, Fe в Hg рис. 103, *б*) или обеими (при растворении Ni и Cu в Pb, Pb в Sn) и в изотермических условиях плавно изменяется от начального максимального значения до нуля при достаточно большой длительности растворения. Повышение температуры и движение жидкого металла увеличивают скорость растворения. Растворение сплавов может быть селективным (избирательным).

Термический перенос массы является наиболее опасным и часто встречающимся на практике процессом: в горячей зоне жидкометаллического контура происходит растворение твердого металла в жидком, а в холодной зоне выделение кристаллов из раствора. Незатухающий характер термического переноса массы — главная его опасность.

Изотермический перенос массы наблюдается в том случае, когда вместе с твердым металлом в жидкометаллической среде находится другой твердый металл, способный образовывать с первым интерметаллические соединения или твердые растворы (рис. 104). Разно-

видностью этого переноса являются: 1) процесс выравнивания концентраций в двух сплавах, погруженных в жидкий металл; 2) перенос неметаллических элементов (С, О, N и др.), входящих

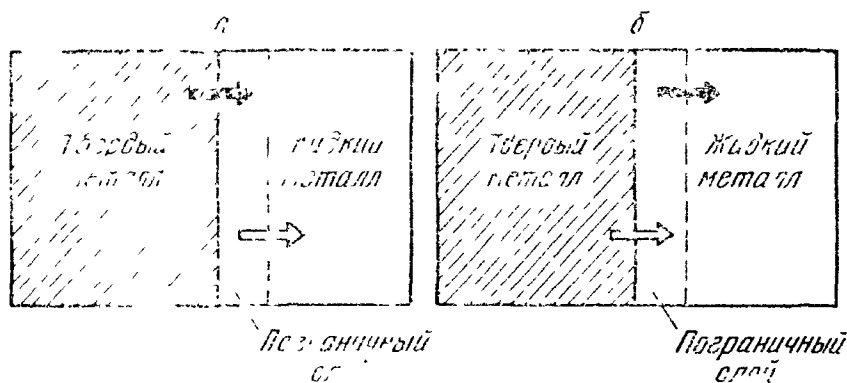


Рис 103 Схема растворения твердого металла в жидком.

темная стрелка — более интенсивная стадия, светлая стрелка — менее интенсивная стадия

в состав сплава; 3) соединение находящихся в контакте и погруженных в жидкий металл двух твердых металлов (так называемое самосваривание).

Причинами межкристаллитного растворения твердых металлов в жидком могут быть: 1) более высокий уровень потенциальной энергии атомов, находящихся в межкристаллитных зонах, по сравнению с атомами внутри кристаллов; 2) гидрофильность легко растворимого элемента или более высокая скорость диффузии этого элемента по границам зерен, чем по их объему; 3) взаимодействие жидких металлов с примесями, располагающимися по границам зерен, и др. Растягивающие напряжения увеличивают глубину этого опасного растворения.

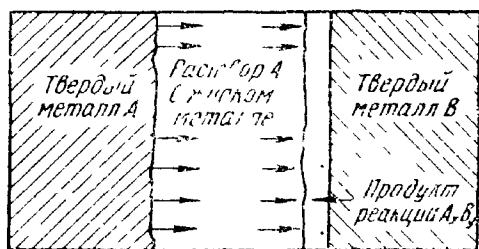


Рис 104 Схема изотермического переноса массы

Образование твердых растворов и соединений между твердым и жидким металлом происходит в результате протекания диффузионных процессов в твердой фазе — атомной и реактивной диффузии — и является весьма нежелательным явлением, так как образующийся слой твердого раствора или интерметаллического соединения обычно бывает хрупким, что снижает пластичность всего изделия. Возможны также частные случаи химического взаимодействия жидкометаллической среды с компонентами твердого металла: взаимодействие щелочных металлов с растворенным в твердых металлах кислородом, лития — с углеродом, серой и

фосфором и др., что сопровождается уменьшением твердости, прочности и пластичности металла конструкций.

Введение в жидкие висмут, свинец или ртуть небольших (обычно около 0,05% по массе) количеств ингибиторов — циркония или титана — существенно (иногда в сотни раз) снижает скорость растворения в них железа и стали, что обусловлено образованием на поверхности защитных пленок нитридов и карбидов циркония и титана, затрудняющих выход атомов твердого металла в жидкометаллический раствор. Кроме того, присутствие этих ингибиторов замедляет кристаллизацию растворенного металла в условиях термического переноса массы и увеличивает пресыщение раствора в холодной зоне.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕСЯМИ В ЖИДКОМ МЕТАЛЛЕ

Присутствие в жидкометаллической среде кислорода приводит к следующим *коррозионным процессам*:

- 1) взаимодействием с образованием двойных окислов $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2 \times \times \text{FeO}$, Na_2NiO_2 , K_2MoO_4 и др.);
- 2) абсорбции кислорода твердым металлом;
- 3) образованию хрупкого поверхностного слоя, обусловленному внутренним окислением металла;
- 4) усилению термического переноса массы.

Разрушение твердых металлов жидкими усиливают и некоторые другие примеси, например азот, водород и хлор.

Первый вид взаимодействия в зависимости от сохранности образующейся окисной пленки на поверхности твердого металла может сопровождаться как увеличением, так и уменьшением массы металла, а иногда иметь межкристаллитный характер (аустенитные хромоникелевые стали при 750° С в жидком натрии с 0,5% кислорода).

Протекание *второго процесса* во времени описывается степенным уравнением

$$\Delta m^n = k_n \tau,$$

где Δm — увеличение массы; τ — время; k и n — постоянные, причем $n = 2 \div 2,5$, что указывает на определяющую роль диффузии в твердой фазе для процесса поглощения кислорода в целом.

Наблюдаемый у многих сплавов в интервале температур 400 — 500° С переход от параболического закона поглощения кислорода к линейному бывает обусловлен разрушением поверхностной окисной пленки на сплаве, которое при более высоких температурах может исчезнуть вследствие интенсивного протекания процесса ползучести. Постоянная k_n приведенного выше уравнения изменяется с температурой по экспоненциальному закону (242) с энергией активации $Q = 40 \div 60$ ккал/г-атом.

Протекание *третьего* процесса — внутреннего окисления сплава — приводит к образованию под окалинной зоны, содержащей окислы легирующего элемента. Последние располагаются при относительно высоких температурах достаточно равномерно, а при более низких температурах — преимущественно по границам зерен, что приводит к снижению прочности и пластичности металла (рис. 105). Для глубины диффузионной межкристаллитной зоны $h_{гр}$ справедливо следующее уравнение:

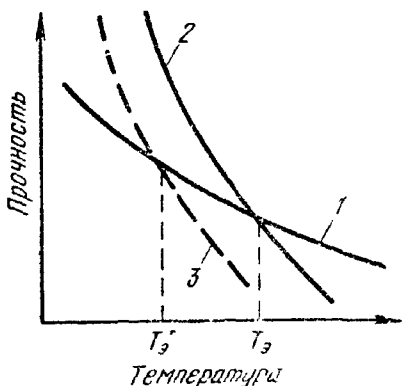


Рис. 105. Схема понижения эквивалентной температуры T_3 стали в результате коррозии в натрии, содержащем кислород: 1 — прочность зерна; 2 — прочность межкристаллитных зон стали исходного состава; 3 — прочность межкристаллитных зон после коррозии стали

где c — концентрация диффундирующего элемента на глубине $h_{гр}$; a и b — постоянные.

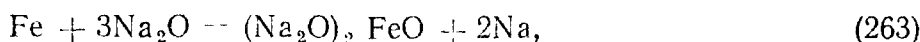
$$\ln c = a - bh_{гр}. \quad (262)$$

Прочность и пластичность сложноплегированных сплавов (склонных к внутреннему окислению) под действием натрия, содержащего кислород, снижаются, в то время как эти свойства у относительно чистых материалов — никеля и железа-армо — практически не изменяются.

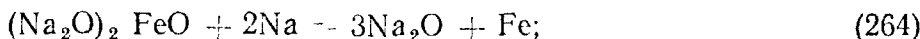
Для объяснения *четвертого* эффекта — усиления термического переноса массы загрязнениями щелочных металлов кислородом — выдвинуты две гипотезы:

1) гипотеза Хорслея:

в горячей зоне контура



в холодной зоне контура



2) гипотеза Б. Л. Невзорова:



Одним из способов очистки жидкометаллической среды от кислорода является использование холодных ловушек в байпасных (обходных) линиях, в которых при низких температурах выпадают окислы, а для более глубокой очистки — горячих ловушек с геттерами (Ti, V или Zr), в которых кислород при достаточно высоких температурах успевает провзаимодействовать с геттером. Иногда в жидкий металл вводят растворимые геттеры (например, Na или Mg в Hg).

Другие примеси действуют следующим образом.

Азот увеличивает растворимость Fe и Ni в литии и термический перенос массы, азотирует поверхностный слой некоторых нержавеющей сталей. *Водород* в жидком сплаве натрия с калием вызывает охрупчивание ниобия. Присутствие *углерода* в жидком литии приводит к науглероживанию поверхности нержавеющей сталей, находящихся в контакте с жидким металлом.

Коррозионное воздействие жидкого лития усиливается наличием в нем LiOH при температурах не выше 450° С (при более высоких температурах он разлагается на Li₂O и LiH).

4. КАВИТАЦИОННО-ЭРОЗИОННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

В определенных условиях под воздействием потока жидкого металла твердый металл разрушается вследствие протекания процессов эрозии и кавитации.

Эрозия — это износ и выбивание частиц из поверхности твердого металла под влиянием потока жидкого металла. Кавитацией называют разрушение твердого металла под микроударным воздействием жидкометаллической среды; это воздействие проявляется при захлопывании на поверхности твердого металла паровых пузырьков, имеющих в жидкости. Следовательно, кавитация — это усталостный процесс, протекающий в микрообъемах поверхностного слоя твердого металла.

Обычно кавитационное и эрозионное воздействия протекают одновременно и усиливают друг друга. В ряде случаев это *кавитационно-эрозионное разрушение возрастает с результате одновременного протекания коррозионных процессов.*

Коррозионно-эрозионные повреждения твердых металлов повышаются при увеличении потока жидкого металла и его плотности. Они не наблюдаются для сталей в жидком литии даже при высоких скоростях, возникают в жидких литии и калии при скорости выше 8—10 м/с, а в жидких висмуте, свинце и ртути — при скорости выше 3 м/с. Указанные пределы скоростей превышать не рекомендуется. Более подробно эти вопросы так же, как и эффекты влияния среды на металл, испытывающий действие напряжений, рассматриваются в ч. II применительно к коррозии металлов в жидких электролитах (см. с. 332).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1965. 428 с. с ил.
К оф с т а д П. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969. 392 с. с ил.
Окисление металлов. Т. I. Теоретические основы. Пер. с франц. М., «Металлургия», 1968. 448 с. с ил.
Э ван с Я. Р. Коррозия и окисление металлов. Пер. с англ. М., Машгиз, 1962. 855 с. с ил.

Часть II

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

«. . . Мы подозреваем, что металлы в кислых спиртах растворяются иначе, чем соли в воде».

М. В. ЛОМОНОСОВ

Мысль, о том, что механизм растворения (электрохимической коррозии) металлов принципиально отличается от механизма растворения солей, была впервые высказана М. В. Ломоносовым в 1750 г. на основании его исследований по растворению металлов в кислотах.

Электрохимическая коррозия металлов представляет собой самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие электрохимического взаимодействия их с окружающей электролитически проводящей средой, при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от величины электродного потенциала металла.

Этот тип коррозии наиболее распространен. Он имеет место при взаимодействии металлов с жидкими электролитами (водой, водными растворами солей, кислот и щелочей, расплавленными солями и щелочами) и является *гетерогенной электрохимической реакцией* электролитов с металлами. Однако в принципе не исключена возможность и химической коррозии металлов в электролитах, при которой окисление металла и восстановление окислительного компонента (молекул или ионов) электролита происходят в одном акте, скорость которого не зависит от величины электродного потенциала металла, с образованием соединений и их последующим растворением.

Первопричиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в данных коррозионных условиях.

Примерами электрохимической коррозии металлов являются: ржавление различных металлических изделий и конструкций в атмосфере (металлических станков и оборудования заводов, стальных мостов, каркасов зданий, средств транспорта и др.); коррозия наружной металлической обшивки судов в речной и морской воде; ржавление стальных сооружений гидросооружений; ржавление стальных трубопроводов в земле; разрушение баков и аппаратов растворами кислот, солей и щелочей на химических и других заводах, коррозионные потери металла при кислотном травлении окалины; коррозионные потери металлических деталей при нагревании их в расплавленных солях и щелочах и др.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

При соприкосновении двух электропроводящих фаз между ними возникает разность электрических потенциалов, что связано с образованием двойного электрического слоя, т. е. несимметричного распределения заряженных частиц у границы раздела фаз.

1. ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА МЕЖДУ ФАЗАМИ

Причинами возникновения скачка потенциала между двумя фазами являются следующие:

1. Переход заряженных частиц из одной фазы в другую с образованием двойного электрического слоя в пределах двух фаз:

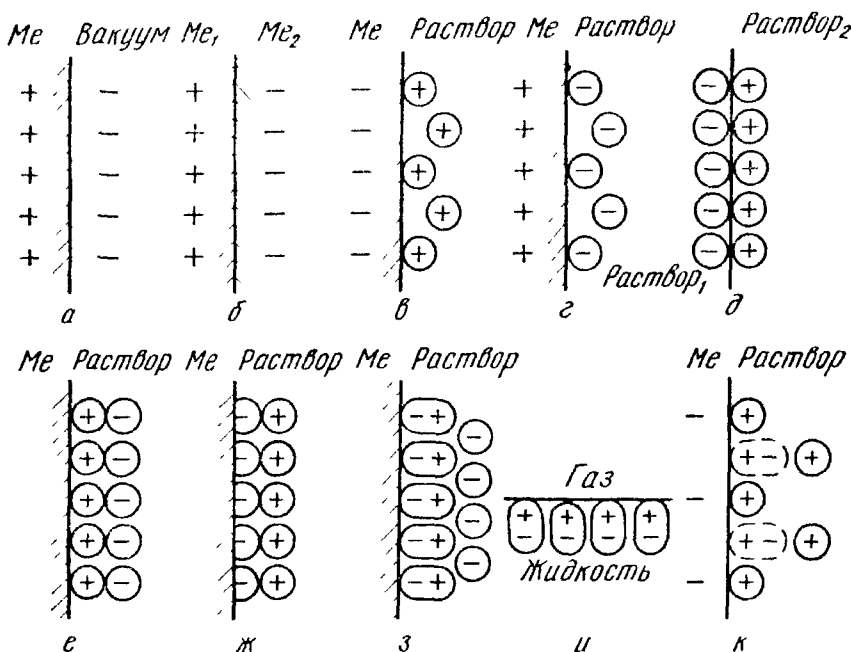


Рис. 106. Схема строения двойного электрического слоя

эмиссия электронов из металла в вакуум (рис. 106, *a*) — *контактный потенциал* второго рода (работа выхода электрона); переход электронов из одного металла в другой (рис. 106, *б*) — *контактный потенциал* Вольта; переход катионов из металла в электролит (рис. 106, *в*) или из электролита в металл (рис. 106, *г*) — *электродный потенциал*; неэквивалентный переход ионов из одного электролита в другой (рис. 106, *д*) — *диффузионный потенциал*.

2. Избирательная адсорбция заряженных или полярных частиц одной фазы на поверхности другой с образованием двойного

электрического слоя в пределах одной фазы: адсорбция катионов (рис. 106, е) или анионов (рис. 106, ж) электролита на поверхности металла — *адсорбционный потенциал*.

3. Ориентированная адсорбция незаряженных полярных или поляризуемых частиц на границе раздела фаз с образованием двойного электрического слоя в пределах одной фазы: адсорбция молекул воды (рис. 106, з) на металле; ориентация дипольных молекул у поверхности раздела жидкость — газ (рис. 106, и) — *адсорбционный потенциал*.

Возможно также образование двойного электрического слоя, обусловленного одновременно несколькими причинами, например ионно-адсорбционного слоя при адсорбции поляризуемых атомов кислорода на поверхности металла в условиях перехода катионов из металла в электролит (рис. 106, к) — *ионно-адсорбционный потенциал*.

Как известно из физической химии, скачок потенциала между двумя фазами не может быть измерен, но можно измерить компенсационным методом электродвижущую силу элемента, составленного из исследуемого электрода (например, металла в электролите) и электрода, потенциал которого условно принят за нуль. Таким электродом служит *стандартный водородный электрод*, а электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода и из исследуемого электрода, принято называть *электродным потенциалом*, в частности электродным потенциалом металла.

Гальванический элемент принято (Международной конвенцией в Стокгольме в 1953 г.) записывать так, чтобы электрод сравнения всегда был слева, а за э. д. с. ячейки E принимать разность потенциалов правого и левого электродов, т. е. $E = V_{\text{п}} - V_{\text{л}}$. Если левым электродом служит стандартный водородный электрод, ($p_{\text{H}_2} = 1$ атм, $a_{\text{H}^+} = 1$), то э. д. с. элемента равна по величине и по знаку электродному потенциалу правого (исследуемого) электрода по водородной шкале, т. е.

$$E = V_{\text{п}} \quad (269)$$

Э. д. с. элемента считают положительной, если положительные заряды внутри цепи перемещаются слева направо, при этом

$$E_{\text{нах}} = - \frac{\Delta G_T}{n n F}, \quad (270)$$

где F — число Фарадея, при противоположном направлении положительных зарядов ей приписывают отрицательное значение, при этом

$$E_{\text{max}} = + \frac{\Delta G_T}{n n F}. \quad (270a)$$

Реакции, приводящие к возникновению электродного потенциала, всегда записывают так, чтобы в левой части уравнения на-

ходились окисленные компоненты (исходные вещества), а в правой части — восстановленные компоненты (продукты реакции), т. е. как реакции восстановления.

При коррозии металлов в электролитах наибольшее распространение и значение имеют электролитные и адсорбционные потенциалы.

2. СКАЧОК ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ—ЭЛЕКТРОЛИТ

Механизм возникновения скачка потенциала на границе металл—электролит за счет окисления и восстановления самого металла, находящегося в растворе своей соли (см. рис. 106, в и г), может быть представлен следующим образом. Находящиеся на поверх-

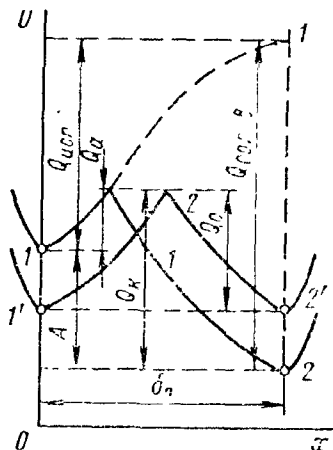


Рис. 107. Схема изменения энергии при испарении катиона металла в вакуум и при переходе в раствор:

1 — момент погружения металла в раствор его соли; 2 — момент установления равновесия

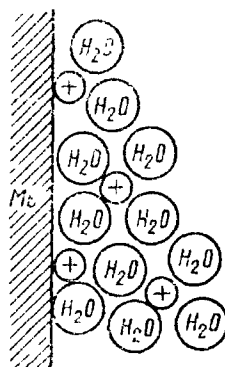


Рис. 108. Модель пограничного слоя металл — раствор при возникновении скачка потенциала на этой границе

ности металла катионы имеют в среднем запас потенциальной энергии, отвечающий точке 1 на рис. 107. Перемещение катиона влево, т. е. вдавливание его в металл или сближение с соседними катионами кристаллической решетки металла, требует большой работы на преодоление сил отталкивания, что выражается на рис. 107 восходящей энергетической кривой.

Перемещение катиона вправо, т. е. отрыв его от поверхности металла с переходом в вакуум, требует настолько большой работы (рис. 107, кривая 1—1'), соответствующей энергии испарения $Q_{исп}$, что при обычной температуре этот процесс практически не имеет места.

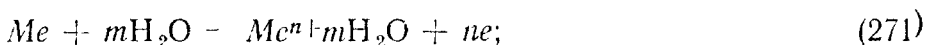
Полярные молекулы растворителя — сольвента (например, воды), соответственно ориентируясь около поверхностных катионов металла (рис. 108), облегчают переход катионов в раствор с освобождением энергии сольватации (в водном растворе — гидратации), так как уровень сольватированного иона ниже, чем кати-

она в вакууме, на величину $Q_{с.г.п.}$, так что энергия катионов, находящихся в растворе на ближайшем возможном расстоянии δ_0 от поверхности металла, отвечает точке 2 на рис. 107. Восходящие влево и вправо энергетические кривые сольватированного иона отвечают соответственно отрыву катиона от сольватирующих его молекул растворителя и сближению катиона с молекулами растворителя на расстояния, меньшие, чем в самопроизвольно образованном сольватном комплексе.

Для перехода в раствор поверхностный катион металла должен преодолеть лишь энергетический барьер Q_a (рис. 107, кривая 1—2), причем $Q_a \ll Q_{сольв.}$, т. е. этот процесс является значительно более вероятным. Разность уровней потенциальных энергий в точках 1 и 2, равная A , отвечает работе процесса перехода 1 г-иона металла в раствор. Для перехода из раствора в металл находящийся в растворе сольватированный катион должен преодолеть энергетический барьер Q_k (рис. 107, кривая 2—1), причем $Q_k > Q_a$, т. е. этот процесс (катодный) является менее вероятным, чем первый (анодный).

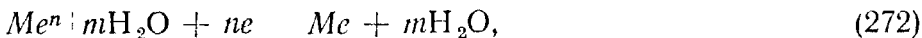
Таким образом, если при взаимодействии металла с электролитом (водным или другим раствором) фазовую границу пересекают только ионы металла, то, по представлениям А. Н. Фрумкина и его школы, протекают два сопряженных процесса:

1) переход этих ионов из металла в раствор с образованием, согласно Л. В. Писаржевскому (1912—1914), сольватированных (в водных растворах — гидратированных) ионов (*окислительный или анодный процесс*):



скорость этого процесса, измеряемая числом ионов, переходящих из фазы в фазу через единицу поверхности в единицу времени, может быть выражена через соответствующую плотность тока \vec{i} ;

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



скорость которого также может быть выражена через соответствующую плотность тока \vec{i} .

Какой из этих процессов преобладает, определяется уровнем потенциальной энергии катионов в узлах кристаллической решетки металла U_1 и в растворе U_2 . Если $U_1 > U_2$, то $\vec{i} > \vec{i}$, т. е. преобладает анодный процесс — переход ионов металла в раствор (см. рис. 106, в и 107), суммарная скорость которого равна

$$i_a = \vec{i} - \vec{i}; \quad (273)$$

если $U_2 > U_1$, то $\vec{i} > \vec{i}$, т. е. преобладает катодный процесс — разряд ионов металла из раствора (рис. 106, з), суммарная скорость которого равна

$$i_k = \vec{i} - \vec{i}. \quad (274)$$

При $U_1 > U_2$ (см. рис. 107) переход части катионов в раствор сопровождается снижением средней потенциальной энергии поверхностных катионов (точка 1 перемещается вниз), появлением на металлической поверхности избыточных отрицательных зарядов и повышением энергетического барьера Q_a . Повышение концентрации ионов у поверхности металла сопровождается ростом запаса их энергии (точка 2 перемещается вверх), приобретением раствором избыточного положительного заряда и снижением энергетического барьера Q_k . Таким образом, образующийся двойной электрический слой затрудняет протекание прямого процесса и облегчает протекание обратного процесса.

Когда энергетический уровень ионов на поверхности металла и в растворе становится одинаковым, т. е. $U'_1 = U'_2$ (что наступает обычно довольно быстро), устанавливается динамическое равновесие, при котором $Q_a = Q_k = Q_0$ и скорости анодного и катодного процессов равны:

$$\vec{i} = \vec{i} = i_0, \quad (275)$$

где i_0 — плотность тока обмена, обусловленная постоянно протекающим обменом ионами между металлом и раствором.

По достижении равновесия изменения массы металла $\Delta m = 0$, т. е. растворения (коррозии), не происходит.

В расплавленных солях в отличие от водных и неводных растворов, помимо равновесного обмена ионами, наблюдается также равновесие в результате восстановления металлом ионов высшей валентности Me^{n+} до низшей валентности Me^{n+} (растворение металлов в расплавах своих солей):



Кинетику равновесного обмена ионами наблюдали в опытах с применением радиоактивных изотопов металлов, а также ряда других методов (табл. 17). В табл. 18 приведены значения стандартных токов обмена металлов i_0° (т. е. токов обмена при активности ионов металла в растворе, равной единице).

Установившийся при достижении равновесия обратимый (равновесный) потенциал металла $(V_{Me})_{обр}$, являющийся разностью электрических потенциалов металла φ_{Me} и раствора φ_p , может быть рассчитан по следующему уравнению:

$$\begin{aligned} (V_{Me})_{обр} = \varphi_{Me} - \varphi_p &= \frac{Q_{исп} - Q_{сольв}}{nF} = \frac{Q_{исп} - Q_0}{nF} + \\ &+ \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} = (V_{Me})_{обр}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \end{aligned} \quad (277)$$

Токи обмена i_0 для ряда электродов в водных растворах при комнатной температуре (по Л. И. Антропову)

Электрод	Раствор	i_0 , А/см ²
H ⁺ /H ₂ , Hg	1,0-н. H ₂ SO ₄	5 · 10 ⁻¹³
Ni ²⁺ /Ni	2,0-н. NiSO ₄	2 · 10 ⁻⁹
Fe ²⁺ /Fe	2,0-н. FeSO ₄	10 ⁻⁸
Zn ²⁺ /Zn	2,0-н. ZnSO ₄	2 · 10 ⁻⁵
Cu ²⁺ /Cu	2,0-н. CuSO ₄	2 · 10 ⁻⁵
Zn ²⁺ /Zn, Hg	2 · 10 ⁻³ -н. Zn(NO ₃) ₂ + 1,0 н. KNO ₃	7 · 10 ⁻⁴
H ⁺ /H ₂ , Pt	0,2-н. H ₂ SO ₄	1 · 10 ⁻³
Na ⁺ /Na, Hg	1,0-н. NaOH + 1 · 10 ⁻³ н. N(CH ₃) ₄ OH	4 · 10 ⁻²
Pb ²⁺ /Pb, Hg	2 · 10 ⁻³ -н. Pb(NO ₃) ₂ + 1,0 н. KNO ₃	10 ⁻¹
Hg ²⁺ /Hg	2 · 10 ⁻³ -н. Hg ₂ (NO ₃) ₂ + 2,0 н. HClO ₄	5 · 10 ⁻¹

Таблица 18

Стандартные токи обмена металлов i_0° в водных растворах при 20 °С

Металл	Раствор	i_0° , А/см ²	Металл	Раствор	i_0° , А/см ²
Ge	FeSO ₄	1 · 10 ⁻⁷	Cu	CuSO ₄	1 · 10 ⁻⁴
Co	Co(NO ₃) ₂	6,3 · 10 ⁻⁸	Ni	NiCl ₂	10 ⁻⁷ —10 ⁻⁸
Co	CoSO ₄	1,3 · 10 ⁻⁵	Ag	AgNO ₃	3 · 2 · 10 ⁻⁵
Co	CoCl ₂	8 · 10 ⁻⁷	Zn	ZnSO ₄	4 · 10 ⁻⁵

где n — валентность ионов, пересекающих фазовую границу; $F = 23\,062$ кал/г-экв — постоянная Фарадея; Q_0 — энергия сольватации ионов при бесконечном разведении, кал/г-ион; $R = 1,987$ кал/атом — газовая постоянная; T — абсолютная температура, К; $a_{Me^{n+}} = m_{Me^{n+}} \gamma_{\pm}$ — активность ионов металла в растворе; $m_{Me^{n+}}$ — концентрация ионов металла в растворе, г-ион/1000 г растворителя; γ_{\pm} — средний коэффициент активности электролита; $(V_{Me})_{обр}^\circ$ — стандартный потенциал металла: обратный потенциал металла при активности его ионов в растворе, равной единице, В.

Уравнение (277) совпадает по форме с обычным термодинамическим уравнением, полученным из уравнений (7) и (13).

Вычерчивание зависимости (277) в координатах $(V_{Me})_{обр}^\circ = -f(\lg a_{Me^{n+}})$ дает прямую линию $(V_{Me})_{обр}^\circ = a + b \lg a_{Me^{n+}}$ с угловым коэффициентом $b = \lg \alpha = \frac{RT}{nF} \cdot 2,303$ и постоянной $a = (V_{Me})_{обр}^\circ$ при $\lg a_{Me^{n+}} = 0$ (рис. 109).

Абсолютные значения стандартных потенциалов до сих пор не удалось определить экспериментально и вычислить теорети-

Стандартные электродные потенциалы элементов в водных растворах при 25° С и их изотермические температурные коэффициенты

Электрод	$V_{\text{обр}}^{\circ}$, В	$\left(\frac{dV_{\text{обр}}^{\circ}}{dT}\right)_H$, мВ/град	Электрод	$V_{\text{обр}}^{\circ}$, В	$\left(\frac{dV_{\text{обр}}^{\circ}}{dT}\right)_H$, мВ/град
Eu ²⁺ /Eu	-3,395	—	Ga ³⁺ /Ga	-0,53	+0,67
Li ⁺ /Li	-3,01	-0,534	S/S ²⁻	-0,51	—
Rb ⁺ /Rb	-2,98	-1,245	Ga ²⁺ /Ga	-0,456	—
K ⁺ /K	-2,925	-1,080	Fe ²⁺ /Fe	-0,440	+0,052
Cs ⁺ /Cs	-2,92	-1,197	Cd ²⁺ /Cd	-0,402	-0,093
Ra ²⁺ /Ra	-2,915	-0,59	In ³⁺ /In	-0,343	+0,40
Ba ²⁺ /Ba	-2,905	-0,39	Tl ⁺ /Tl	-0,336	-1,327
Sr ²⁺ /Sr	-2,888	-0,191	Mn ³⁺ /Mn	-0,283	—
Ca ²⁺ /Ca	-2,866	-0,175	Co ²⁺ /Co	-0,277	+0,06
Yb ²⁺ /Yb	-2,80	—	Ni ²⁺ /Ni	-0,250	+0,06
Na ⁺ /Na	-2,714	0,772	Mo ³⁺ /Mo	-0,200	—
Ac ³⁺ /Ac	-2,6	—	In ⁺ /In	-0,139	—
La ³⁺ /La	-2,522	+0,085	Sn ²⁺ /Sn	-0,136	-0,282
Ce ³⁺ /Ce	-2,483	+0,101	Pb ²⁺ /Pb	-0,126	-0,335
Pr ³⁺ /Pr	-2,462	+0,115	Fe ³⁺ /Fe	-0,037	—
Nd ³⁺ /Nd	-2,431	+0,124	H ⁺ /H ₂	0,000	0,000
Pm ³⁺ /Pm	-2,423	+0,120	Sn ⁴⁺ /Sn	+0,007	—
Sm ³⁺ /Sm	-2,414	+0,136	Ge ²⁺ /Ge	+0,01	—
Eu ³⁺ /Eu	-2,407	+0,137	Bi ³⁺ /Bi	+0,215	—
Gd ³⁺ /Gd	-2,397	+0,147	At ₂ /At ⁻	+0,222	—
Tb ³⁺ /Tb	-2,391	+0,146	Sb ³⁺ /Sb	+0,24	—
Y ³⁺ /Y	-2,372	+0,18	As ³⁺ /As	+0,3	—
Mg ²⁺ /Mg	-3,363	+0,103	Re ³⁺ /Re	+0,300	—
Dy ³⁺ /Dy	-2,353	+0,151	Cu ²⁺ /Cu	+0,337	—
Am ³⁺ /Am	-2,320	+0,89	Tc ²⁺ /Tc	+0,400	—
Ho ³⁺ /Ho	-2,319	+0,161	O ₂ /2OH ⁻	+0,401	-0,44
Er ³⁺ /Er	-2,296	+0,166	Co ³⁺ /Co	+0,418	—
Tu ³⁺ /Tu	-2,278	+0,179	Ru ³⁺ /Ru	+0,455	—
Yb ³⁺ /Yb	-2,267	+0,188	Cu ⁺ /Cu	+0,521	-0,058
Lu ³⁺ /Lu	-2,255	+0,193	I ₂ /2I ⁻	+0,536	-0,143
Sc ³⁺ /Sc	-2,077	+0,25	Te ⁴⁺ /Te	+0,568	—
Pu ³⁺ /Pu	-2,031	+0,06	Po ³⁺ /Po	+0,56	—
Th ⁴⁺ /Th	-1,899	+0,26	Rh ²⁺ /Rh	+0,60	—
Np ³⁺ /Np	-1,856	-0,054	Po ²⁺ /Po	+0,68	—
Be ²⁺ /Be	-1,847	+0,565	Tl ³⁺ /Tl	+0,723	—
U ⁴⁺ /U	-1,789	-0,07	Po ⁴⁺ /Po	+0,765	—
Hf ⁴⁺ /Hf	-1,70	—	Pb ⁴⁺ /Pb	+0,784	—
Al ³⁺ /Al	-1,663	+0,504	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,788	—
Ti ²⁺ /Ti	-1,622	—	Ag ⁺ /Ag	+0,799	-1,00
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,529	—	Rh ³⁺ /Rh	+0,80	—
U ⁴⁺ /U	-1,50	—	Po ³⁺ /Po	+0,84	—
Np ⁴⁺ /Np	-1,354	—	Po ⁴⁺ /Po	+0,86	—
Pu ⁴⁺ /Pu	-1,28	—	Hg ²⁺ /Hg	+0,920	—
Ti ³⁺ /Ti	-1,21	—	Pd ²⁺ /Pd	+0,987	—
V ²⁺ /V	-1,186	—	Br ₂ /2Br ⁻	+1,065	-0,629
Mn ²⁺ /Mn	-1,180	-0,08	Ir ³⁺ /Ir	+1,156	—
Te/Te ²⁻	-1,14	—	Pl ²⁺ /Pt	+1,188	—
Nb ³⁺ /Nb	-1,099	—	Cl ₂ /2Cl ⁻	+1,360	-1,260
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	—	Au ³⁺ /Au	+1,493	—
V ³⁺ /V	-0,876	—	Au ⁺ /Au	+1,692	—
Se/Se ²⁻	-0,77	—	F ₂ /2F ⁻	+2,87	-1,830
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	—			
Cr ³⁺ /Cr	-0,714	+0,463			

Примечания. 1. Термический температурный коэффициент стандартного потенциала водородного электрода

$$\left(\frac{dV_{\text{обр}}^{\circ}}{dT}\right)_T = +0,871 \text{ мВ/град.}$$

2. Термические температурные коэффициенты стандартных потенциалов других электродов могут быть рассчитаны по уравнению

$$\left(\frac{dV_{\text{обр}}^{\circ}}{dT}\right)_T = \left(\frac{dV_{\text{обр}}^{\circ}}{dT}\right)_H + 0,871 \text{ мВ/град.}$$

Стандартные электродные потенциалы элементов в различных растворителях при 25° С
(по Н. А. Измайлову и Н. Е. Хомутову)

Электрод	$V_{\text{обр}}^{\circ}$, В, в растворителе									
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₆ H ₁₁ OH	(CH ₃) ₂ CO	HCOOH	CH ₃ CN	NH ₃	N ₂ H ₄
Li ⁺ /Li	-3,01	-3,095	-3,04	-3,119	-3,188	-3,157	-3,48	-3,23	-2,24	-2,20
Rb ⁺ /Rb	-2,98	-2,969	-2,882	-2,565	-2,808	-2,676	-3,45	-3,17	-1,93	-2,01
K ⁺ /K	-2,925	-2,920	-2,847	-2,760	-2,737	-2,656	-3,36	-3,16	-1,98	-2,00
Cs ⁺ /Cs	-2,92	-3,15	-2,729	-2,845	-2,830	-2,871	-3,44	3,16	-1,95	-
Ba ²⁺ /Ba	-2,905	-3,037	-3,038	-2,930	-2,912	-2,870	-	-	-	-
Sr ²⁺ /Sr	-2,888	-3,014	-2,977	-2,991	-2,830	-2,902	-	-	-	-
Ca ²⁺ /Ca	-2,866	-2,915	-2,955	-2,869	-2,808	-2,895	-3,20	-2,75	-1,64	-1,91
Na ⁺ /Na	-2,714	-2,778	-2,675	-2,663	-2,532	-2,315	-3,42	-2,87	-1,85	-1,83
Mg ²⁺ /Mg	-2,363	-2,513	-2,426	-2,474	-2,413	-2,458	-	-	-	-
Zn ²⁺ /Zn	-0,761	-0,74	-0,64	-0,853	-0,835	-0,792	-1,25	-0,74	-0,53	-0,41
Cd ²⁺ /Cd	-0,402	-0,43	-0,38	-0,449	-0,475	-0,417	-0,75	-0,47	-0,20	-0,10
Tl ⁺ /Tl	-0,336	-0,41	-0,460	-0,238	-0,348	-0,392	-	-	-	-
Pb ²⁺ /Pb	-0,126	-0,20	-0,15	-0,172	-0,068	-0,155	-0,72	-0,12	+0,32	+0,35
H ⁺ /1/2 H ₂	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cu ²⁺ /Cu	+0,337	+0,34	+0,21	+0,421	+0,409	+0,409	-0,14	-0,26	+0,43	-
Cu ⁺ /Cu	+0,521	-	-	-	-	-	-	-0,36	+0,41	0,22
I ₂ /2I ⁻	+0,536	+0,357	+0,305	+0,289	+0,263	+0,176	-	-	+1,45	-
Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,788	+0,74	+0,76	+0,677	+0,716	+0,716	-	+0,25	+0,75	-
Ag ⁺ /Ag	+0,799	+0,764	+0,749	+0,801	-	-	-0,17	+0,23	+0,83	+0,77
Br ₂ /2Br ⁻	+1,065	+0,837	+0,777	+0,883	+0,697	+0,836	-	-	+1,83	-
Cl ₂ /2Cl ⁻	+1,360	+1,116	+1,048	+1,028	+0,959	+0,937	+0,99	-	+2,03	-

чески. В связи с этим их определяют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно (так как в разных растворителях он разный и зависит от температуры) принят равным нулю при любых температурах и в любых растворителях.

Таким образом, стандартные потенциалы металлов (табл. 19 и 20) являются стандартными изменениями изобарно-изотермических потенциалов электродных процессов, отнесенными к 1 г-иону металла и выраженными в вольтах:

$$(V_{Me})_{обр}^{\circ} = -\frac{\Delta G_T}{23062n} \text{ при } (\Delta G_T)_{H^+ + e \rightarrow 1/2 H_2} = 0. \quad (278)$$

Обратимый электродный потенциал металла, возникающий на границе металл—раствор вследствие перехода катионов металла из одной фазы в другую и препятствующий дальнейшему протеканию этого процесса, может служить мерой максимальной работы A последнего:

$$A = -\Delta G_T = (V_{Me})_{обр} nF, \quad (279)$$

где ΔG_T — изменение изобарно-изотермического потенциала процесса, кал./г-атом Me .

Потенциалы некоторых металлов в водных растворах (Hg, Ag, Cu, Cd и др.) в довольно широком диапазоне концентраций их ионов достаточно хорошо подчиняются уравнению (277). Если же наряду с разрядом ионов данного металла протекает необратимо какой-либо другой катодный процесс (например, разряд водородных ионов, ионизация кислорода и др.), то начинает идти растворение металла ($\Delta m \neq 0$) и потенциал последнего перестает быть обратимым.

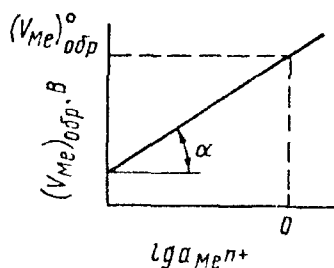


Рис. 109. $(V_{Me})_{обр} = -f(\lg a_{Me^{n+}})$

3. СТРОЕНИЕ И УРАВНЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ—ЭЛЕКТРОЛИТ

Строение двойного электрического слоя не имеет значения для величины обратимого электродного потенциала, которая определяется изменением изобарно-изотермического потенциала соответствующей электрохимической реакции. В то же время строение двойного электрического слоя играет важную роль в кинетике электродных процессов, в том числе и в кинетике обмена ионами в равновесных условиях, характеризуя интенсивность этого обмена (величину тока обмена i_0).

По Гельмгольцу (1879 г.), двойной электрический слой можно уподобить плоскому конденсатору, одна из обкладок которого совпадает с плоскостью, проходящей через поверхностные заряды

в металле, а другие — с плоскостью, соединяющей центры тяжести зарядов ионов, находящихся в растворе, но притянутых электростатическими силами к поверхности металла (рис. 110, а). Толщина двойного электрического слоя δ_0 (т. е. расстояние между обкладками конденсатора) принимается равной радиусу гидратированного иона $\delta_0 = r_{и}$, т. е. порядка нескольких ангстрем.

По закону электронейтральности, справедливому и для границы раздела, поверхностные заряды металла q_{Me} должны быть компенсированы зарядами q_r , притянутыми к поверхности металла ионов в растворе, т. е.

$$q_{Me} = -q_r, \quad (280)$$

где q_{Me} и q_r — удельные поверхностные заряды (или плотности заряда) со стороны металла и со стороны раствора соответственно.

Плотность заряда плоского конденсатора прямо пропорциональна скачку потенциала V_a , обусловленному ионным двойным слоем, т. е.

$$q_{Me} = CV_a, \quad (281)$$

где C — емкость двойного электрического слоя; V_a — потенциал непосредственно у поверхности электрода, отнесенный к потенциалу в середине раствора (условие принимаемому равным нулю), изменяющийся в пределах плотной части двойного слоя линейно (рис. 110, в). Емкость плоского конденсатора может быть рассчитана по уравнению

$$C = \frac{q_{Me}}{V_a} = \frac{D}{4\pi\delta_0} \text{ э.л. ст. ед. емкости} = \frac{D}{1\tau\delta_0^2 10^9} \text{ мкФ/см}^2, \quad (282)$$

Рис. 110. Плотное строение двойного электрического слоя

где D — диэлектрическая постоянная среды, заполняющей пространство между обкладками конденсатора.

Вследствие теплового движения молекул растворителя и ионов, а также взаимного отталкивания ионов с одинаковым зарядом часть ионов покрывает, по Штерну (1924 г.), свое фиксированное положение у поверхности электрода и распределяется в растворе относительно поверхности металла, по Гун (1910 г.), диффузно — с убывающей при удалении от нее объемной плотностью заряда (рис. 111, а).

Толщина этой диффузионной части двойного электрического слоя λ оценивается А. Н. Фрумкинским: в чистой воде — до 1 мкм, для не очень низких концентраций растворов — в 10^{-7} — 10^{-6} см, а в концентрированных растворах — в десятки или единицы ангстрем.

Таким образом, потенциал металла относительно раствора V_a разбивается на две части: ψ — приходящуюся на плотную часть двойного слоя толщиной δ_a , и ψ_1 — приходящуюся на диффузную часть двойного слоя толщиной λ (рис. 111, в), т. е.

$$V_a = -\psi + \psi_1. \quad (283)$$

На рис. 110, б и 111, б приведены соответствующие этим моделям двойного электрического слоя изменения концентрации ионов с расстоянием x от электрода.

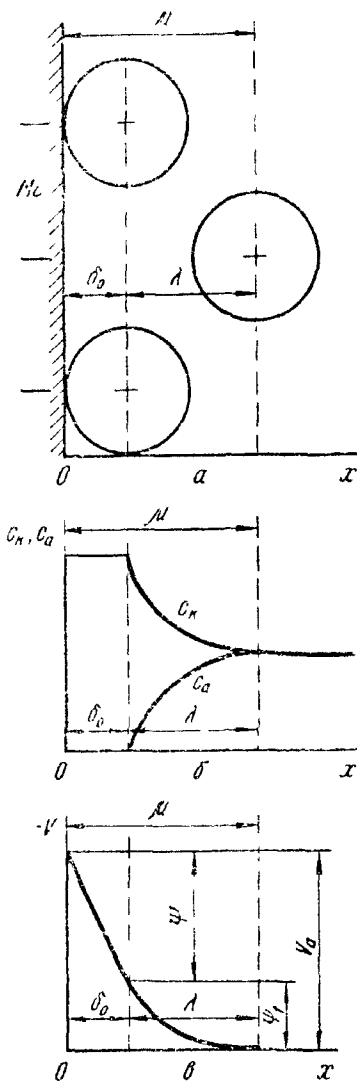
Для крепких растворов без существенной погрешности можно принять $\lambda \approx 0$.

Теория растворов Дебая и Гюккеля дает возможность получить уравнение двойного слоя:

$$q_{Mc} = C(V_a - \psi_1) = -\sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} \times \\ \times \sqrt{\sum_i \left[\exp\left(-\frac{n_i F \psi_1}{RT}\right) - 1 \right] c_i}, \quad (281)$$

где n_i и c_i — валентность и концентрация ионов сорта i .

Рис. 111. Диффузионное строение двойного электрического слоя



Штерн также высказал мысль о необходимости учета специфической адсорбции ионов на поверхности металла. Поэтому в растворах, содержащих поверхностно активные ионы, их число в плотной (гельмгольцевой) части двойного слоя может быть не эквивалентно заряду поверхности металла, а превосходить его на некоторую величину, зависящую от свойств ионов и заряда металла, т. е.

$$q_{Mc} = C(V_a - \psi_1) = -(q_{n1} + q_{n2}); \quad (285)$$

для одно-одновалентного электролита

$$q_{н1} = 2Fc\delta_0 \left[\exp\left(-\frac{\Phi_+ - \psi_1 F}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\Phi_- - \psi_1 F}{RT}\right) \right]; \quad (286)$$

$$q_{н2} = + \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left[\exp\left(-\frac{\psi_1 F}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{\psi_1 F}{2RT}\right) \right], \quad (287)$$

где $q_{н1}$ — заряд адсорбированных ионов; $q_{н2}$ — заряд ионов в диффузионном слое; Φ_+ и Φ_- — значение адсорбционных потенциалов для катионов и анионов соответственно, не зависящих

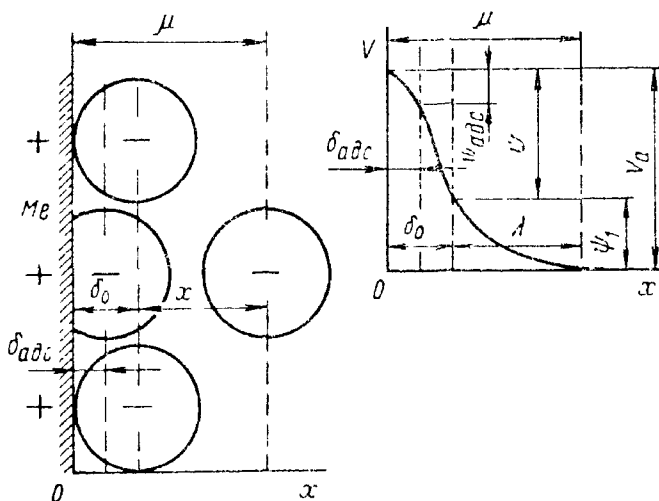


Рис. 112. Структура двойного электрического слоя при специфической адсорбции анионов

от электрического поля (значения изменения потенциальной энергии при переносе 1 моля вещества из середины раствора на поверхность при $\psi_1 = 0$); $(\Phi_+ + \psi_1 n_+ = -F)$ и $(\Phi_- - \psi_1 n_- = -F)$ — полное значение изменения потенциальной энергии при адсорбции для катионов и анионов, учитывающее и действие электрического поля.

Дальнейшее развитие теории строения двойного электрического слоя было дано в работах А. И. Фрумкина и его школы, Грэма и др. По Грэму, в плоской (гельмоглицевой) части двойного слоя имеется внутренняя плоскость электрических центров специфически адсорбируемых ионов (по Грэму — только анионов), которые могут подойти на более близкие расстояния δ_{adc} , с соответствующим этой плоскости потенциалом ψ_{adc} (рис. 112).

Для термодинамического равновесия представляет интерес суммарный скачок потенциала на границе металл—электролит, т. е. V_a , а также остальные скачки потенциалов, алгебраическая сумма которых равна обратимой э. д. с. цепи $E_{отр}$.

Многие электрохимические процессы протекают на электродах при необратимых (неравновесных) потенциалах, для чего необходимо прохождение заряженных частиц (ионов) через двойной

электрический слой. Ионы при этом испытывают влияние электрического поля двойного слоя с его градиентом в плоской части ψ, δ_0 , зависящее от строения этого слоя и изменяющее энергию активации электрохимического процесса. Таким образом, в кинетике электрохимических процессов необходим учет строения двойного электрического слоя.

4. ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

Если металл с катионным двойным электрическим слоем, соответствующим отрицательному потенциалу металла относительно раствора, подвергнуть анодной поляризации, т. е. отнять у него с помощью внешнего источника постоянного электрического тока

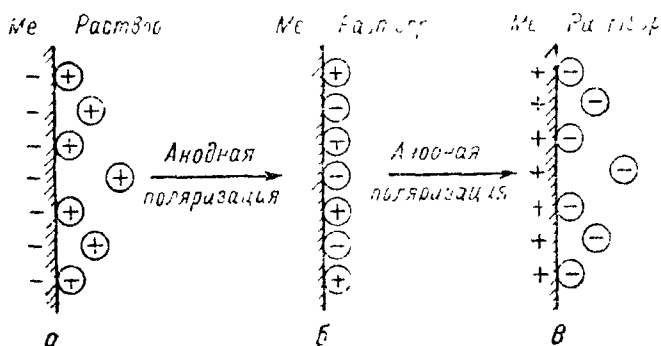


Рис. 113. Схема перезарядки поверхности металла при анодной поляризации.
 а — отрицательный заряд; б — отсутствие заряда; в — положительный заряд

отрицательные заряды, то можно достичь исчезновения на его поверхности отрицательных зарядов; при этом исчезнет и ионный двойной электрический слой (рис. 113). При дальнейшей анодной поляризации металла произойдет перезарядка его поверхности с образованием соответствующего анионного двойного электрического слоя. Аналогичные эффекты будут наблюдаться при катодной поляризации металла с анионным двойным электрическим слоем, т. е. при подведении к нему отрицательных зарядов.

Потенциал, при котором поверхность металла не заряжена и соответственно отсутствует ионный двойной электрический слой, называют, по А. Н. Фрумкину, *потенциалом нулевого заряда* и обозначают $V(0)$.

При отсутствии заряда на поверхности металла многие поверхностные свойства металла проходят через экстремальные (max или min) точки: максимальных значений достигают, например, поверхностное натяжение, адсорбция молекулярных органических веществ, твердость, а минимальных — смачиваемость, емкость двойного слоя и др.

Потенциалы нулевых зарядов в электролите находят по этим экстремальным точкам поверхностных свойств металлов с помощью

электрокапиллярных и адсорбционных измерений, измерений твердости, метода краевых углов, измерений емкости и др. (рис. 114).

Для разных металлов потенциалы нулевого заряда имеют различные значения (табл. 21 и 22).

Источником э. д. с. между металлами при $V(0)$, по теории А. Н. Фрумкина, могут быть контактная разность потенциалов, а также адсорбция ионов и полярных молекул. Разность потенциалов нулевых зарядов двух металлов должна быть приблизительно равна контактному потенциалу Вольта между ними:

$$V(0)_1 - V(0)_2 = \varphi_{1,2} = \frac{A_1^e - A_2^e}{F}, \quad (288)$$

где $\varphi_{1,2}$ — контактный потенциал Вольта между металлами 1 и 2; A_1^e и A_2^e — работа выхода электрона из металлов 1 и 2 соответственно.

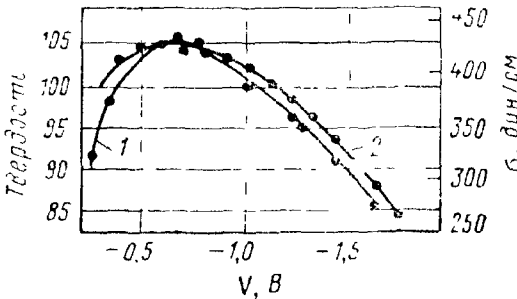


Рис. 114. Кривые зависимости от потенциала в 1-н. Na_2SO_4 : 1 — твердости галлия Н; 2 — поверхностного натяжения σ насыщенной амальгамы галлия

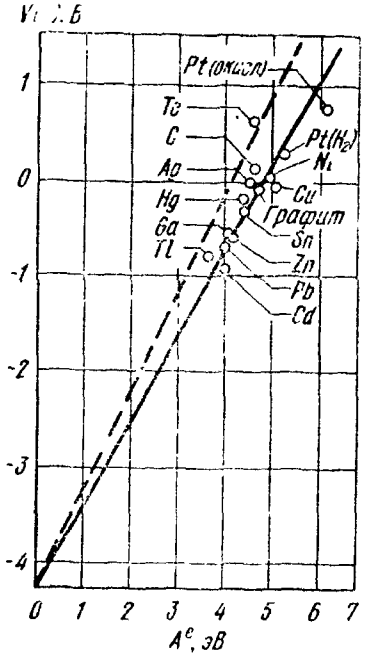


Рис. 115. Зависимость потенциала нулевого заряда металлов $V(0)$ от работы выхода электрона A^e

На рис. 115 приведена полученная Р. Н. Васениным линейная зависимость между потенциалом нулевого заряда и работой выхода электрона.

Л. И. Антропов, решая уравнение (288) относительно нулевой точки металла 1

$$V(0)_1 = V(0)_2 + \frac{A_1^e - A_2^e}{F} \quad (289)$$

и выбрав в качестве эталонного металла 2 ртуть, для которой величина работы выхода электрона из металла и потенциал нулевого заряда определены с наименьшей погрешностью ($A^e = 4,52$ эВ и $V(0) = -0,19$ В), получил уравнения для расчета потенциала нулевого заряда $V(0)$ любого металла, если для него известна работа выхода электрона A^e :

$$V(0) = \frac{A^e}{F} - 4,52 - 0,19 = \frac{A^e}{F} - 4,71 \approx \frac{A^e}{F} - 4,7. \quad (290)$$

Эта зависимость приведена на рис. 116, из которого видно, что отклонение опытных точек от теоретической прямой в большинстве случаев не превосходит ошибок опыта ($\pm 0,1$ В).

В табл. 23 приведено сопоставление потенциалов нулевых зарядов некоторых металлов в водных растворах, в расплавах

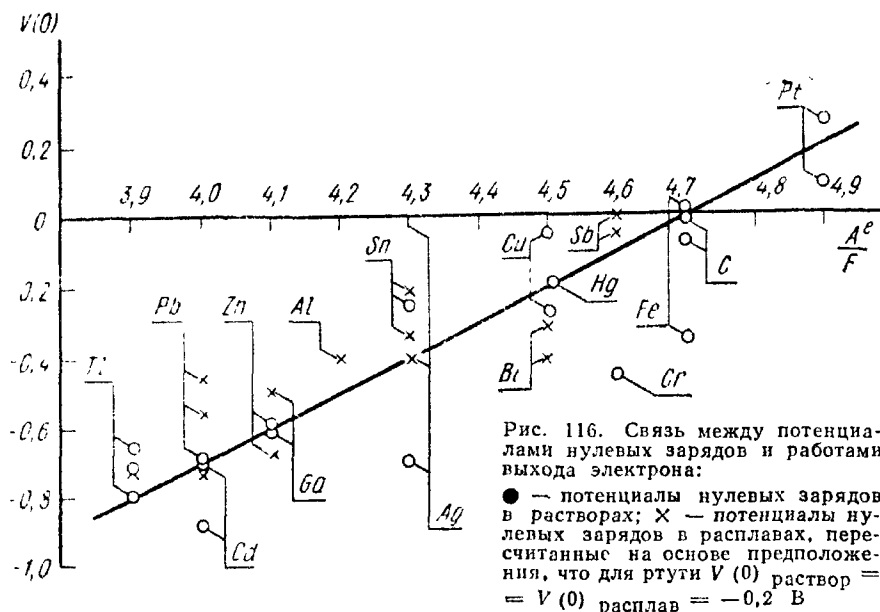


Таблица 21

Экспериментальные потенциалы нулевых зарядов металлов $V(0)$ в водных растворах (по Л. И. Антропову)

Металл	Раствор	$V(0)$, В
Te	1-н. Na_2SO_4	+0,60
Pt	1-н. Na_2SO_4 , 0,01-н. H_2SO_4	+0,11 — +0,27
C (акт. уголь)	1-н. Na_2SO_4 , 1-н. H_2SO_4	-0,03
C (графит)	0,05-н. NaCl	-0,07
Ni	0,001-н. H_2SO_4	-0,06
Cu	Подкисленные растворы солей	-0,06 — -0,26
Ag	1-н. KNO_3 , разбавленная AgNO_3	+0,05 — -0,70
Hg	Разбавленные растворы	-0,19
Sn	0,1-н. Na_2SO_4 , 0,01-н. H_2SO_4	-0,24
Fe	0,001-н. H_2SO_4	-0,37
Cr	0,01-н. NaOH	-0,45
Ga	1,0-н. KCl, 0,1-н. HCl	-0,62
Zn	1-н. Na_2SO_4	-0,62
Pb	0,1-н. Na_2SO_4 ; разбавленные KCl, HCl и H_2SO_4	-0,56 — -0,69
Cd	Разбавленные растворы; 0,005-н. KCl	-0,7 — -0,89
Tl	1-н. H_2SO_4 ; разбавленные растворы	-0,66 — -0,79
Tl (Hg)	1-н. Na_2SO_4	-0,65
Na (Hg)	0,1-н. LiCl, NaOH	-1,92

Потенциалы нулевых зарядов $V(0)$ (относительно электрода сравнения: расплавленный Pb — эвтектика KCl + LiCl) расплавленных металлов в расплавленных солях (по Л. И. Антронову)

Металла	Расплавленный электролит	$t, ^\circ\text{C}$	$V(0), \text{В}$
Te	Эвтектика KCl + LiCl	550	-0,60
Sb	Эвтектика KCl + LiCl	750	-0,10
Sb	Эквимолекулярный расплав KCl - NaCl	700	-0,30
Hg	Эвтектика KCl + LiCl	420	-0,10
Sn	Эвтектика KCl + LiCl	450	-0,23
Sn	Эквимолекулярный расплав KCl + NaCl	700	-0,12
Bi	Эвтектика KCl + LiCl	450	-0,30
Bi	Эквимолекулярный расплав KCl - NaCl	700	-0,12
Al	Эвтектика KCl + LiCl	750	-0,30
Ag	Эвтектика KCl + LiCl	1050	-0,30
Ga	Эвтектика KCl + LiCl	450	-0,40
Pb	Эвтектика KCl + LiCl	450	-0,47
Pb	Эквимолекулярный расплав KCl - NaCl	700	-0,35
Zn	Эвтектика KCl + LiCl	450	-0,55
Cd	Эвтектика KCl + LiCl	450	-0,63
Cd	Эквимолекулярный расплав KCl + NaCl	700	-0,60
Tl	Эвтектика KCl + LiCl	420	-0,64
Tl	Эквимолекулярный расплав KCl + NaCl	700	-0,67
In	Эвтектика KCl + LiCl	450	-0,52

(пересчет на водородную шкалу) и рассчитанных по уравнению (290).

Л. И. Антронов предложил шкалу нулевых потенциалов металлов φ , которая дает характеристику заряда поверхности металлов:

$$\varphi = V_{Me} - V(0), \quad (291)$$

где V_{Me} — электродный потенциал металла в данных условиях.

В табл. 24 приведены значения стандартных потенциалов металлов в этой шкале φ^0 , т. е.

$$\varphi^0 = (V_{Me})_{обр} - V(0). \quad (292)$$

Заряд поверхности весьма существен для процессов адсорбции на поверхности металла и его структурных составляющих: при $\varphi > 0$ на поверхности металла преобладает адсорбция отрицательно заряженных частиц (анионов), при $\varphi < 0$ — положительно заряженных частиц (катионов), а при $\varphi \approx 0$ ($\pm 0,5 \text{ В}$) — молекулярных частиц. Адсорбция различных веществ на поверх-

Сопоставление потенциалов нулевых зарядов $V(0)$ некоторых металлов в водных растворах, в расплавах и вычисленных по уравнению (290) из работы выхода электрона из металла (по Л. И. Антропову)

Среда	$V(0)$, В, для металлов				
	Ag	Al	Cd	Fe	Ga
Водные растворы	-0,02 -0,70	—	-0,7 -0,89	$\pm 0,0$ -0,37	-0,62
Расплав	-0,40	-0,40	-0,6 -0,73	—	-0,50
Уравнение (290)	-0,40	-0,40	-0,7	-0,40 $\pm 0,0$	-0,6

Среда	$V(0)$, В, для металлов					
	Hg	Pb	Pt	Sn	Tl	Zn
Водные растворы	-0,2	-0,56 -0,69	+0,2	-0,24	-0,66 -0,79	-0,62
Расплав	-0,2	-0,45 -0,57	—	-0,22 -0,39	-0,74 -0,77	-0,65
Уравнение (290)	-0,2	-0,7	+0,2	-0,4	-0,8	-0,5

Таблица 24

Стандартные потенциалы металлов в водных растворах при 25° С в шкале нулевых точек ϕ° (по Л. И. Антропову)

Металл	ϕ° , В	Металл	ϕ° , В	Металл	ϕ° , В
Ni	-0,44	Sn	+0,20	Tl	+0,42
Fe	-0,44	Cu	+0,29	Pb	+0,54
Cr	-0,31	Bi	+0,34	Ag	+0,79
Zn	-0,12	Cd	+0,34	Hg	+1,00
Ga	+0,08				

ности металла может очень сильно изменять (увеличивать или уменьшать) скорость его коррозии.

Потенциал нулевого заряда металла зависит не только от природы металлов, но и от адсорбции поверхностно активных веществ, которые могут сдвигать потенциал нулевого заряда. Так, адсорбция анионов сдвигает его в сторону более отрицательных значений, а адсорбция катионов — в сторону более положительных значений. С этой точки зрения потенциал нулевого заряда как фактор электрохимической коррозии является переходным между внутренними и внешними факторами.

Фигурирующий в уравнениях (284)—(285) потенциал металла относительно раствора V_a может быть найден по уравнению

$$V_a = V_{Me} - V(0), \quad (293)$$

где V_{Me} — потенциал металла; $V(0)$ — потенциал нулевого заряда металла.

5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Измерение емкости электрода переменным током

Схема компенсационной установки для измерения емкости двойного электрического слоя изображена на рис. 117. Метод состоит в сообщении поверхности металла и раствору некоторых малых количеств электричества ΔQ и $-\Delta Q$ и вычислении изменения потенциала электрода ΔV и емкости. Чтобы электричество не тратилось на электрохимические реакции, при работе используется переменный ток высокой частоты.

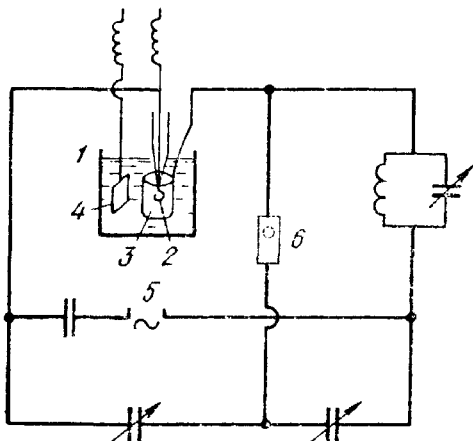


Рис. 117. Компенсационная схема измерения емкости двойного слоя электрода переменным током:

1 — электролитическая ячейка; 2 — исследуемый электрод; 3 — вспомогательный электрод с большой поверхностью для пропускания через ячейку переменного тока; 4 — вспомогательный электрод для поляризации электрода 2 постоянным током; 5 — генератор переменного тока; 6 — нуль-инструмент переменного тока (осциллограф)

Измеренная величина емкости при пересчете дает изменение удельного заряда поверхности с изменением потенциала:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta V S} = \frac{\Delta q}{\Delta V}. \quad (294)$$

Так как V и V_a различаются только постоянной величиной $V(0)$ [см. уравнение (293)], то можно считать

$$\frac{\Delta q}{\Delta V} = \frac{\Delta q}{\Delta V_a}. \quad (295)$$

Если амплитуда применяемого при измерении переменного тока достаточно мала (не превышает 10—15 мВ), то можно приближенно считать

$$\frac{\Delta q}{\Delta V_a} \approx \frac{\partial q}{\partial \Delta V_a} = C_d, \quad (296)$$

где C_d — дифференциальная емкость при данном значении потенциала V_a .

При изучении строения двойного слоя иногда удобнее пользоваться значением интегральной емкости C_i :

$$C_i = \frac{q}{V_a}. \quad (297)$$

Величина C_i выражает емкость конденсатора, который при разности потенциалов между обкладками V_a несет заряд, равный заряду двойного слоя.

Связь между C_i и C_d выражается уравнением

$$C_i = \frac{1}{V_a} \int_0^{V_a} C_d dV. \quad (298)$$

Величины C_i и C_d могут сильно отличаться друг от друга.

Из рис. 118 следует, что потенциал нулевого заряда ртути (при котором $q = 0$ и $V_a = 0$) в растворах KCl и HCl $V(0) = -0,2$ В. На кривой дифференциальной емкости при этом потенциале наблюдается минимум, а емкость при положительном заряде поверхности (слева от нулевой точки) значительно выше (36 мкФ/см²), чем при отрицательном заряде (18 мкФ/см²).

Измерение заряда поверхности по току заряжения

Для жидкого металла, например, ртути, этот метод осуществляется при помощи капельного электрода (рис. 119). Если ртуть течет в виде отдельных капель в раствор при постоянном потенциале V , а поверхность капель, образующаяся в единицу времени, равна S , то через систему должно проходить qS кулонов электричества в секунду. Таким образом, средняя сила тока заряжения \bar{I}_q , измеряемая гальванометром, равна

$$\bar{I}_q = qS. \quad (299)$$

Зная S и \bar{I}_q , легко найти q .

Измерение потенциала электрода при пропускании постоянного тока (кривая заряжения)

При пропускании через электрод постоянного электрического тока в условиях, когда длительное протекание электрохимического процесса при постоянном потенциале исключено, потен-

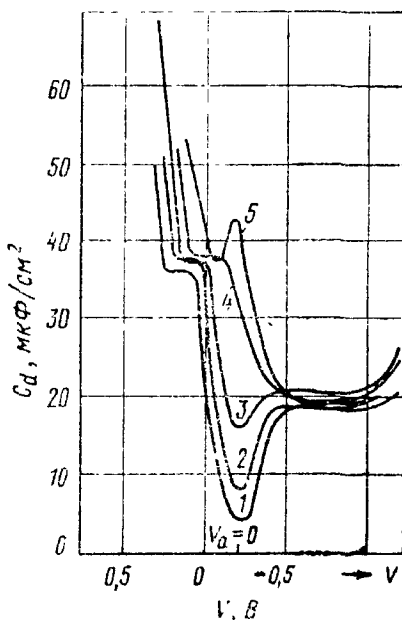


Рис. 118. Зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала для растворов KCl и HCl разных концентраций: 1 — 0,0001 н. HCl; 2 — 0,001-н. KCl; 3 — 0,01-н. KCl; 4 — 0,1-н. KCl; 5 — 1 н. KCl

циал электрода непрерывно изменяется в зависимости или от количества пропущенного электричества или при поляризации током постоянной силы от времени.

По кривой заряжения (рис. 120) можно определить дифференциальную емкость, так как

$$\frac{\partial V}{\partial Q} = \frac{1}{SC_d}, \quad (300)$$

откуда

$$C_d = \frac{\partial Q}{S \partial V}, \quad (301)$$

а также по уравнению (298) интегральную емкость C_i , если известно положение потенциала нулевого заряда (точка перегиба на кривой заряжения).

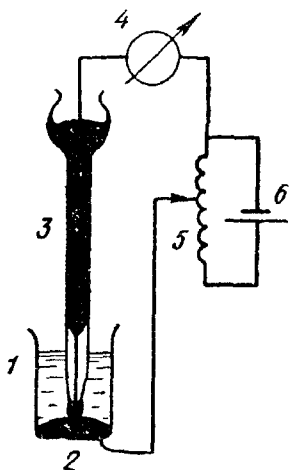


Рис. 119. Схема капельного ртутного электрода для измерения заряда поверхности по току заряжения:

1 — сосуд с раствором; 2 — большой ртутный электрод; 3 — капельный ртутный электрод; 4 — гальванометр; 5 — потенциометрическая линейка; 6 — аккумулятор

Электрокапиллярные измерения (электрокапиллярные кривые)

При помощи капиллярного электрометра (рис. 121) исследуют зависимости межфазового поверхностного натяжения σ на границе ртуть—раствор от потенциала V .

Согласно теории капиллярности, высота столба ртути h , при которой ртутный мениск в коническом капилляре находится на определенном расстоянии от его конца при данном задаваемом потенциале ртути, пропорциональна межфазному натяжению σ на границе раздела, т. е.

$$h = k\sigma, \quad (302)$$

а межфазное натяжение σ зависит от потенциала металла, т. е.

$$\sigma = f(V). \quad (303)$$

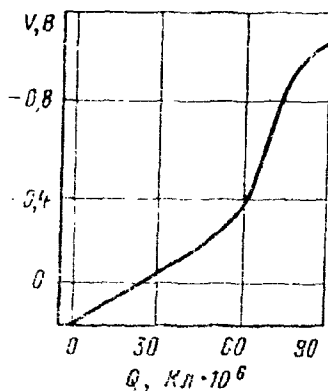


Рис. 120. Кривая заряжения ртути в 1 н. растворе HCl

Графическое изображение зависимости (303) называют электрокапиллярной кривой (рис. 122, кривая σ).

Дифференциальное уравнение электрокапиллярной кривой (уравнение Липпмана) имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial V} = -q. \quad (304)$$

Дифференцирование уравнения (304) по V дает

$$\frac{\partial q}{\partial V} = -\frac{\partial^2 \sigma}{\partial V^2} = C_d. \quad (305)$$

Из уравнения (304) следует, что заряд $q = 0$ при потенциале, соответствующем максимуму электрокапиллярной кривой (т. е. при $\sigma = \max$), положителен при более положительных потенциалах и отрицателен при более отрицательных потенциалах (см.

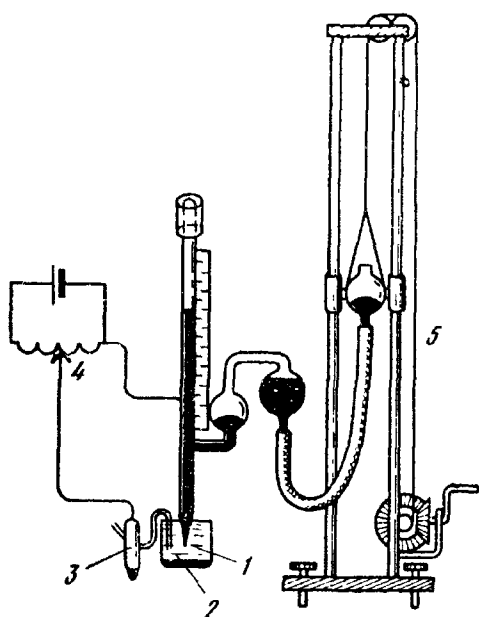


Рис. 121. Схема капиллярного электрометра:

1 — капилляр; 2 — раствор; 3 — вспомогательный электрод; 4 — потенциометр (аккумулятор и реостат) для наложения потенциала на ртутный мениск в капилляре; 5 — подъемник для сосуда со ртутью, изменяющий давление ртути в капилляре

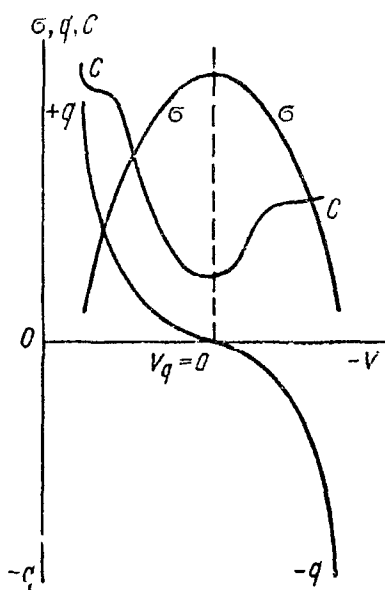


Рис. 122. Зависимость поверхностного натяжения σ , заряда поверхности q и емкости двойного слоя C на границе ртуть—раствор от потенциала

рис. 122, кривая q). При $q = 0$ кривая дифференциальной емкости проходит через минимум (рис. 122, кривая C).

Адсорбция поверхностно активных веществ изменяет характер и расположение электрокапиллярных кривых (рис. 123): молекулярные вещества только снижают максимум σ , делая его более плоским (рис. 123, θ); поверхностно активные анионы также снижают максимум σ и сдвигают его в область более отрицательных

потенциалов (рис. 123, а), а поверхностно активные катионы снижают максимум σ и сдвигают его в область более положительных потенциалов (рис. 123, б).

Таким образом, адсорбция заряженных частиц (ионов) изменяет потенциал нулевого заряда металла.

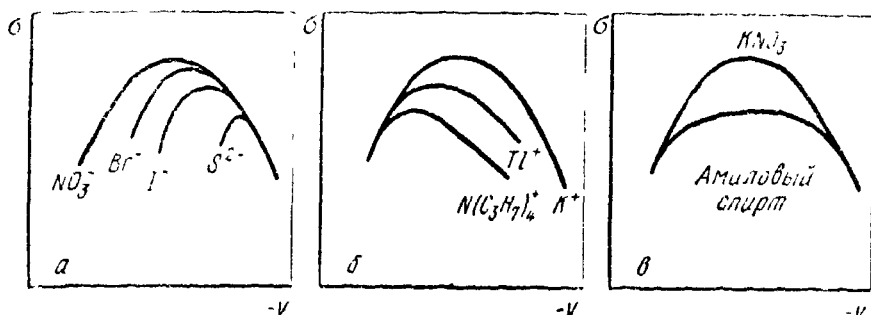


Рис. 123. Влияние молекулярных веществ (в), поверхностно активных анионов (а) и катионов (б) на электрокапиллярную кривую ртути в растворе KNO_3 .

6. ОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В табл. 25 приведены обратимые электродные потенциалы, представляющие наибольший интерес для коррозионных процессов и исследований.

Водородный электрод

Стандартный потенциал водородного электрода условно (так как в разных растворителях он разный и зависит от температуры) принят равным нулю при любых температурах и в любых растворителях, т. е.

$$(V_{H_2})_{\text{обр}}^{\circ} = -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{F} = 0, \quad (306)$$

а E_{max} элемента, состоящего из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода, принято называть *электродным потенциалом*.

Во многих случаях (при записях и вычислениях) удобнее пользоваться не величиной активности водородных ионов, а ее логарифмом. Это, в частности, бывает необходимо при графической интерпретации явлений, связанных с изменением активности водородных ионов в растворе: активность водородных ионов может меняться в пределах более чем 14 единиц отрицательной степени числа 10 и поэтому ее изменения нельзя изобразить, не прибегая к применению логарифма активности водородных ионов. Так как отрицательными числами пользоваться неудобно, то принято брать не логарифм, а отрицательный логарифм активности водородных ионов, который обозначается символом рН и называется *водородным показателем*:

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+} = -\lg m_{H^+} \gamma_{\pm}. \quad (307)$$

Активности водородных и гидроксильных ионов в водных растворах связаны соотношением

$$a_{H^+} a_{OH^-} = k_{H_2O}, \quad (308)$$

Обратимые электродные потенциалы в водных растворах при 25° С и их изотермические температурные коэффициенты

Электрод	Электродная реакция	$V_{\text{обр}}, \text{В}$	$V_{\text{обр}}^{\circ}, \text{В}$	$(dV/dT)_{\text{н}}, \text{мВ/град}$
Водородный $\text{H}_2(p_{\text{H}_2})$, $\text{Pt} \text{H}^+ (a_{\text{H}^+})$	$\text{H}^+ (\text{водн}) + e = 1/2\text{H}_2$	$\frac{RT}{F} 2,303 \lg [a_{\text{H}^+}/(p_{\text{H}_2})^{1/2}]$	0,000	0,000
Кислородный $\text{OH}^- (a_{\text{OH}^-}) \text{O}_2 (p_{\text{O}_2}) \text{ Pt}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^- (\text{водн})$	$(V_{\text{O}_2})_{\text{обр}}^{\circ} + \frac{RT}{4F} 2,303 \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}$	0,401	-0,44
Окислительно-восстано- вительный: окислитель ($a_{\text{о}}$), восста- новитель ($a_{\text{в}}$)/Pt	$p_{\text{O}} + ne = q_{\text{в}}$	$(V_{\text{ок-в}})_{\text{обр}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \frac{a_{\text{о}}^p}{a_{\text{в}}^q}$	—	—
Металлический первого рода $\text{Me}^{n+} (a_{\text{Me}^{n+}}) \text{Me}$	$\text{Me}^{n+} + ne = \text{Me}$ (водн)	$(V_{\text{Me}})_{\text{обр}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{\text{Me}^{n+}}$	—	—
Металлический второго рода $\text{A}^{m-} (a_{\text{A}^{m-}}) \text{Me}_m\text{A}_n$, Me:	$\text{Me}_m\text{A}_n + mne = m\text{Me} + n\text{A}^{m-} (\text{водн})$ (водн)	$(V'_{\text{Me}})_{\text{обр}}^{\circ} - \frac{RT}{mnF} 2,303 \lg a_{\text{A}^{m-}}$	—	—
а) каломельный $\text{KCl} (m) \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- (\text{водн})$	$(V_{\text{калом}})_{\text{обр}}^{\circ} - \frac{RT}{F} 2,303 \lg a_{\text{Cl}^-}$	0,268	-0,317
б) ртутно-сульфатный $\text{SO}_4^{2-} (m) \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} (\text{водн})$	$(V_{\text{рт-с}})_{\text{обр}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} 2,303 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$	0,614	-0,826
в) хлор-серебряный $\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^- (\text{водн})$	$(V_{\text{x-c}})_{\text{обр}}^{\circ} - \frac{RT}{F} 2,303 \lg a_{\text{Cl}^-}$	0,222	-0,658
г) медно-сульфатный насыщенный $\text{SO}_4^{2-} \text{CuSO}_4 (\text{насыщ}), \text{Cu}$	$\text{CuSO}_4 + 2e = \text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} (\text{водн})$	$0,300 + 0,00094 (t - 20)$	—	—

где $k_{\text{H}_2\text{O}}$ — постоянная, зависящая от температуры и называемая ионным произведением воды.

При 25°C

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}. \quad (306)$$

В неводных растворах носителем кислотных свойств является не ион гидроксония H_3O^+ , а другие ионы — ионы лиония: в спиртовом растворе — ионы этоксония $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, в аммиаке — ионы аммония NH_4^+ и т. д. Величина pH в этих растворах определяется отрицательным логарифмом активности ионов лиония a^*

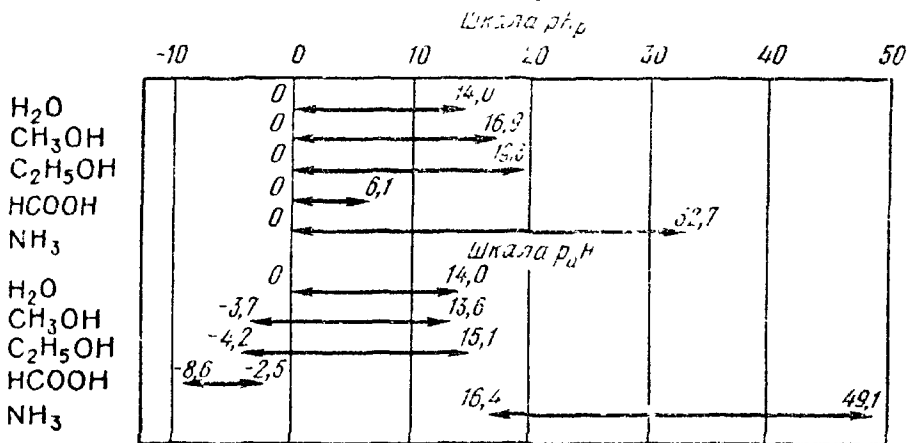


Рис. 124. Шкала pH_p и шкала p_aH в различных растворителях

или произведения концентрации ионов лиония c^* на соответствующий концентрационный коэффициент активности γ^* (отнесенный к бесконечно разбавленному раствору в данной среде как к стандарту), т. е.

$$\text{pH}_p = -\lg a^* = -\lg c^* \gamma^*. \quad (310)$$

Ионное произведение в других растворителях отличается от ионного произведения воды. Так, при 25°C ионное произведение в метиловом спирте $k_{\text{CH}_3\text{OH}} = 10^{-16,9}$, в этиловом спирте $k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 10^{-19,3}$, в муравьиной кислоте $k_{\text{НСООН}} = 10^{-6,1}$, а в аммиаке $k_{\text{NH}_3} = 10^{-32,7}$ (рис. 124). Поэтому, если в водном нейтральном растворе $\text{pH} = 7$, то в других растворителях нейтральной точке отвечают значения $\text{pH} = 8,45; 9,65; 3,05$ и $16,35$ соответственно.

Кроме того, при сравнении кислотности в различных растворителях следует учитывать, что единый показатель кислотности p_aH , отнесенный к воде в качестве стандартного состояния, определяется уравнением:

$$\text{p}_a\text{H} = \text{pH}_p - \lg \gamma_{\text{H}^+}. \quad (311)$$

где γ_{H^+} — единый нулевой коэффициент активности ионов лиония при бесконечном разбавлении, отнесенный к состоянию этих ионов в бесконечно разбавленном водном растворе как к стандартному состоянию.

Значения $\lg \gamma_0$ в различных растворителях дают величину смещения шкал кислотности в этих растворителях по отношению к шкале кислотности воды (см. рис. 124).

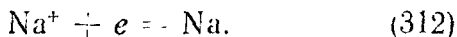
Натриевый электрод

Стандартный водородный электрод в качестве нулевого электрода в расплавленных солях применим только к расплавленным хлоридам, бромидам и йодидам и обладает рядом других недостат-

ков. Поэтому в качестве нулевых электродов в расплавленных солях применяют иные электроды, из которых наиболее удачным является *натриевый электрод* вследствие малой поляризуемости ионов натрия и небольшой их склонности образовывать комплексные ионы.

В качестве стандартного электрода, потенциал которого при любых температурах условно принимают равным нулю, служит натриевый электрод, находящийся в равновесии с хорошо проводящей расплавленной солью натрия, для которой допускается полная ионизация (например, NaCl или NaBr).

На этом электроде идет реакция



Во всех конструкциях натриевых электродов сравнения, чтобы предотвратить взаимодействие натрия с расплавленными солями, используют промежуточные твердые электролиты, преимущественно стекло. Применяя стекляно-натриевый электрод сравнения Na | Стекло | Расплав, содержащий ионы Na^+ , измеряют электродные потенциалы в расплавленных солях, а затем, пользуясь соответствующими калибровочными кривыми, пересчитывают их относительно стандартного натриевого электрода, обратимый потенциал которого

$$(V_{\text{Na}})_{\text{обр}}^{\circ} = -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{F} = 0.$$

Кислородный электрод

Получить экспериментально достаточно надежный обратимый кислородный электрод до сих пор не удалось. Поэтому необходимые значения его потенциала рассчитывают из соответствующих уравнений (см. табл. 25).

На рис. 125 приведена зависимость обратимых потенциалов водородного и кислородного электродов от рН в водных растворах при 25° С для разных давлений водорода и кислорода. Прямые для $p_{\text{H}_2} = 10^{-27}$ атм и для $p_{\text{O}_2} = 0,5 \cdot 10^{-27}$ атм на рис. 125 соответствуют обратимым потенциалам водородного и кислородного электродов для водных растворов, когда в них отсутствуют растворенные водород и кислород. Прямые для $p_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм и $p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм соответствуют обратимым потенциалам водородного и кислородного электродов в электролитах, соприкасаю-

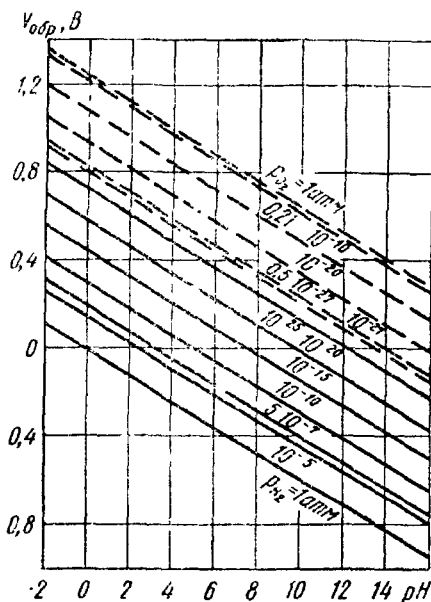


Рис 125. Зависимость обратимых потенциалов водородного (сплошные линии) и кислородного (пунктирные линии) электродов от рН для разных давлений водорода и кислорода при 25° С

щихся с атмосферным воздухом, который содержит по объему $5 \cdot 10^{-5}\%$ водорода и 21% кислорода.

Окислительно-восстановительные электроды

Любая электродная реакция связана с изменением окислительно-восстановительного состояния участвующих в ней веществ, и поэтому все электроды являются окислительно-восстановительными. Однако обычно *окислительно-восстановительными электродами* называют такие, у которых в электродной реакции металлы или газы непосредственно не участвуют, а металл этих электродов (чаще всего платина), обмениваясь электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции, принимает потенциал, отвечающий установившемуся окислительно-восстановительному равновесию:



где Ок — окислитель; В — восстановитель.

Обратимые потенциалы окислительно-восстановительных электродов, соответствующие реакциям, включающим ионы H^+ и OH^- , зависят от рН раствора. Их значения при различных рН могут быть рассчитаны по следующему уравнению при условии, что с изменением рН действительно еще протекает данная реакция:

$$(V_{\text{ок-в}})_{\text{обр. рН=x}} = (V_{\text{ок-в}})_{\text{обр. рН=y}} + (y-x) \frac{m}{n} \cdot \frac{RT}{F} 2,303, \quad (314)$$

где x и y — рН среды; m — число исчезающих ионов H^+ или образующих ионов OH^- ; n — число электронов, ассимилируемых окислителем.

Металлические электроды

Металлические электроды первого рода — это обратимые относительно катиона металла электрода. Металлические электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли и погруженного в раствор какой-нибудь легкорастворимой соли с тем же анионом: $A^{m-} (a_{A^{m-}}) / Me_m A_n, Me$.

Эти электроды можно рассматривать и как электроды, обменивающие катион металла с раствором, у которых

$$L = a_{Me^{n+}}^m a_{A^{m-}}^n, \quad (315)$$

где L — произведение растворимости.

Каломельный электрод получил большое распространение в качестве электрода сравнения. В зависимости от концентрации раствора KCl различают:

1) *насыщенный каломельный электрод*, заполненный насыщенным раствором KCl и отличающийся наиболее высокой воспроизводимостью; потенциал этого электрода в воде

$$(V_{\text{калом}})_{\text{обр}} = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4} (t - 25) \text{ В}; \quad (316)$$

2) *нормальный каломельный электрод*, заполненный 1-н. раствором KCl; потенциал этого электрода в воде

$$(V_{\text{калом}})_{\text{обр}} = 0,2801 - 2,75 \cdot 10^{-4} (t - 25) - 2,50 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2 - 4 \cdot 10^{-9} (t - 25)^3 \text{ В}; \quad (317)$$

3) *децинормальный каломельный электрод*, заполненный 0,1-н. раствором KCl; потенциал этого электрода в воде

$$(V_{\text{калом}})_{\text{обр}} = 0,3337 - 8,75 \cdot 10^{-6} (t - 25) - 3 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2 \text{ В}. \quad (318)$$

Хлор-серебряный электрод широко применяется в качестве электрода сравнения в различных растворителях; он пригоден для работы и при очень высоких температурах.

Зависимость стандартного потенциала этого электрода от температуры в водных растворах для t от 0 до 95°C дается уравнением

$$(V'_{\text{Ag}})_{\text{обр}} = 0,22234 - 6,4 \cdot 10^{-4} (t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2 \text{ В}, \quad (319)$$

а для t от 95 до 200°C — уравнением

$$(V'_{\text{Ag}})_{\text{обр}} = 0,23735 - 5,3783 \cdot 10^{-4} t - 2,3728 t^2 \text{ В}. \quad (320)$$

Для 300°C найдено экстраполяцией $(V'_{\text{Ag}})_{\text{обр}} = 0,138 \text{ В}$.

Насыщенный медно-сульфатный электрод применяется в качестве электрода сравнения при измерении электродных потенциалов металлов в грунте.

При пересчете на водородную шкалу электродных потенциалов, измеренных по отношению к другим, перечисленным выше электродам сравнения, следует к значениям измеренных потенциалов E прибавить значение потенциала электрода сравнения по водородной шкале $(V'_{\text{Me}})_{\text{обр}}$, т. е.

$$V = E + (V'_{\text{Me}})_{\text{обр}}. \quad (321)$$

Для пересчета потенциалов в неводных растворах по водородной шкале на водную водородную шкалу следует к их значениям V прибавить значение стандартного обратимого потенциала водородного электрода в данном растворителе относительно стандартного обратимого потенциала водородного электрода в воде $(V_{\text{H}_2})_{\text{обр. р}}$ (табл. 26):

$$V' = V + (V_{\text{H}_2})_{\text{обр. р}}. \quad (322)$$

Для расплавленных солей электродные потенциалы, измеренные по отношению к различным электродам сравнения E , пересчитывают на шкалу натриевого нулевого электрода сравнения прибавлением значения потенциала электрода сравнения по натриевой шкале $(V_{\text{ок-в}})_{\text{Na}}^{\circ}$, т. е.

$$V = E + (V_{\text{ок-в}})_{\text{Na}}^{\circ}. \quad (323)$$

7. НЕОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ

Если в процессе обмена, определяющего по Нернсту потенциал металла и электролита, участвуют не только ионы данного металла (рис. 126, а), но и другие ионы или атомы, причем анодный процесс осуществляется в основном ионами металла ($\vec{I}_1 > \overleftarrow{I}_1$), а катодный — другими ионами ($\vec{I}_2 < \overleftarrow{I}_2$), например водородными (рис. 126, б), устанавливается *необратимый электродный потенциал металла* V_{Me} . Этот потенциал не подчиняется термодинамическому уравнению (277) и поэтому не может быть по нему рассчитан, а определяется только опытным путем.

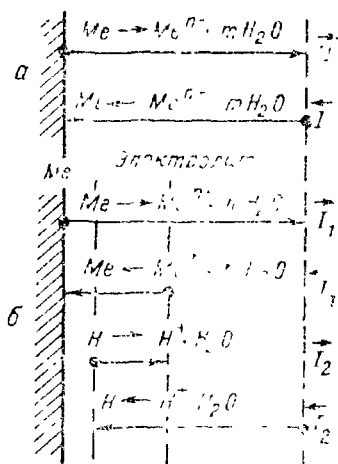


Рис. 126. Схемы установления электродных потенциалов металла:
а — обратимого; б — необратимого

Теорию необратимых электродных потенциалов металлов разработали А. Н. Фрумкин и Г. В. Акимов. Последний с соавторами выполнил обстоятельные исследования этих потенциалов.

Устойчивое во времени значение необратимого электродного потенциала металла, соответствующее равенству сумм скоростей анодных и катодных процессов, называют *стационарным потенциалом металла*.

При этом значении потенциала, по теории А. Н. Фрумкина, имеют место следующие равенства:

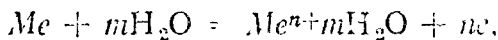
$$\vec{I}_1 + \vec{I}_2 = \overleftarrow{I}_1 + \overleftarrow{I}_2; \quad (324)$$

$$\vec{I}_1 - \overleftarrow{I}_1 = \vec{I}_2 - \overleftarrow{I}_2 \text{ или } I_a = I_k, \quad (325)$$

но в отличие от установления равновесия, соответствующего обратимому электродному потенциалу, изменение массы металла $\Delta m \neq 0$ ($\Delta m > 0$), т. е. происходит самопроизвольное электрохимическое растворение (коррозия) металла, так как $\vec{I}_1 > \overleftarrow{I}_1$. Скорости анодных (\vec{I}) и катодных (\overleftarrow{I}) процессов сильно влияют на величину стационарных необратимых электродных потенциалов и скорость электрохимической коррозии металлов.

Таким образом, при установлении на металле необратимого электродного потенциала происходит *электрохимическое растворение металла, состоящее из двух электродных процессов*:

1) *анодного* — образования сольватированных (в воде гидратированных) ионов металла в электролите и электронов на поверхности металла:



для которого $I_a = \vec{I}_1 - \overleftarrow{I}_1$;

Стандартные электродные потенциалы элементов в различных растворителях при 25° С, отнесенные к стандартному потенциалу водородного электрода в воде $[(V_{H_2})_{обр. H_2O}^\circ = 0]$

Электрод	$V_{обр. R}^\circ$, В, при 25° С в растворителе				
	H ₂ O	CH ₃ СН	C ₂ H ₅ ОН	НСООН	NH ₃
Li ⁺ /Li	-3,01	-2,90	-2,79	-2,96	-3,24
Rb ⁺ /Rb	-2,98	—	—	-2,93	-2,93
K ⁺ /K	-2,925	-2,72	-2,60	-2,95	-2,98
Cs ⁺ /Cs	-2,92	-2,95	—	-2,92	-2,95
Ca ²⁺ /Ca	-2,866	—	—	-2,68	-2,64
Na ⁺ /Na	-2,714	-2,58	-2,43	-2,90	-2,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,761	-0,54	-0,39	-0,73	-1,53
Cd ²⁺ /Cd	-0,402	-0,23	-0,13	-0,23	-1,20
H ⁺ /1/2 H ₂	0,000	+0,20	+0,25	+0,52	-1,00
I ₂ /2I ⁻	+0,536	+0,56	+0,55	—	+0,45
Ag ⁺ /Ag	+0,799	+0,96	+1,00	+0,69	-0,18
Br ₂ /2Br ⁻	1,065	+1,04	+1,03	—	+0,83
Cl ₂ /2Cl ⁻	+1,360	+1,32	+1,30	+1,51	+1,03

2) *катодного* — ассимиляции электронов какими-либо ионами (кроме ионов данного металла) или молекулами раствора — деполаризаторами *D*, способными к восстановлению по реакции



для которого $I_K = \vec{I}_1 - \vec{I}_2$.

Способность металла посылать свои ионы в раствор характеризуется количественно значением обратимого потенциала в данных условиях, т. е. $(V_a)_{обр} = (V_{Me})_{обр}$. Способность данного деполаризатора *D* восстанавливаться, т. е. осуществлять катодный процесс ассимиляции электронов, определяется количественно значением обратимого потенциала данной катодной окислительно-восстановительной реакции, т. е. $(V_K)_{обр} = (V_{ок-в})_{обр}$.

Скорости анодного и катодного процессов, протекающих с участием свободных электронов, как и всех электрохимических процессов, в соответствии с законами электрохимической кинетики (см. с. 198), зависят от величины электродного потенциала металла.

А. Н. Фрумкин (1932 г.), Вагнер и Трауд (1938 г.), Я. В. Дурдин (1939 г.), А. П. Шульгин (1941 г.), Я. М. Колотыркин (1946 г.) и ряд других исследователей считают, что анодный и катодный процессы могут происходить на одном и том же участке металлической поверхности, средству во времени. Этот *гомогенный путь протекания электрохимической коррозии металлов* вытекает из приведенной выше теории необратимых (стационарных) потенциалов металлов и может иметь преобладающее значение при растворении амальгам и особо чистых металлов.

К необратимым электродным потенциалам относятся потенциалы многих металлов в растворах собственных ионов (Fe, Al,

Mg, Cr, Ti и др.), которые не подчиняются уравнению (277), и потенциалы почти всех металлов в растворах чужеродных ионов (H_2O , NaCl, H_2SO_4 и др.), в которых в большинстве практических случаев они находятся. В табл. 27 приведены электродные потенциалы металлов в 3%-ном водном растворе NaCl.

Таблица 27

Электродные потенциалы металлов в 3%-ном водном растворе NaCl
(по Г. В. Акимову)

Металл	V_{Me} , В		Металл	V_{Me} , В		Металл	V_{Me} , В	
	началь- ный	конеч- ный		началь- ный	конеч- ный		началь- ный	конеч- ный
Mg	-1,45	—	Fe	-0,34	-0,50	Ni	-0,13	-0,02
Mn	-1,05	-0,91	Co	-0,17	-0,45	Cu	+0,02	+0,05
Zn	-0,83	-0,83	Pb	-0,39	-0,26	Ag	+0,24	+0,20
Al	-0,63	-0,63	Sn	-0,25	-0,25	Cr	-0,02	+0,23
Cd	-0,58	-0,52	Bi	-0,15	-0,18			

При очень низких активностях собственных ионов в растворе потенциалы некоторых металлов (Cd, Cu, Ag и др.), вообще подчиняющиеся уравнению (277), часто перестают ему удовлетворять.

Величина необратимых электродных потенциалов металлов определяется как *внутренними*, связанными с металлом, так и *внешними*, связанными с электролитом и физическими условиями, факторами.

К внутренним факторам относятся: природа металла; физико-химическое его состояние и структура; состояние поверхности; присутствие на поверхности металла первичных защитных пленок (например, окислов) и адсорбированных веществ (например, газов); механические деформации и напряжения в металле и др.

К внешним факторам относятся: химическая природа растворителя; природа и концентрация ионов в растворе; природа и концентрация растворенных газов и других неионизирующих веществ; температура; давление; движение раствора; вторичные и защитные пленки и др.

Ниже показано влияние различных факторов на порядок изменения необратимых электродных потенциалов металлов (по Г. В. Акимову):

Химическая природа металла	Вольты (до 4 В)
Состояние поверхности металла (включая и первичные защитные пленки)	Десятые вольта
Адсорбция атомов и молекул на поверхность металла (особенно газов O_2 и H_2)	Сотые и десятые вольта

Механические деформации и напряжения	Тысячные и сотые вольты ¹
Химическая природа и концентрация раствора	Десятые вольты и вольты
Температура (каждые 10 град)	Сотые вольты

Для решения вопроса, является ли потенциал данного металла в каком-либо электролите обратимым или необратимым, следует сопоставить теоретическое, рассчитанное по уравнению (277), и опытное значение электродного потенциала металла, равно как теоретический и опытный ход зависимости $V_{M} = f(\lg a_{M,n+})$ (рис. 127 и 128).

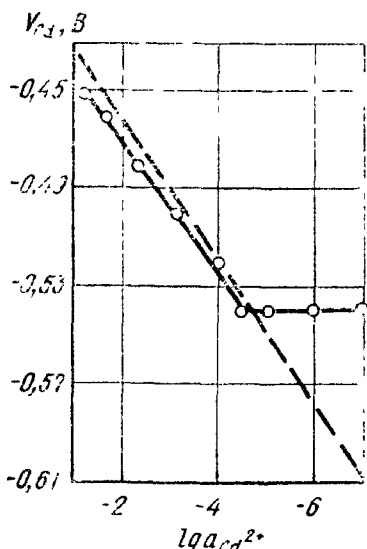


Рис. 127. $V_{Cd} = f(\lg a_{Cd^{2+}})$ в растворах $CdCl_2$ при 25° С: пунктирная линия — теоретическая зависимость; сплошная линия — опытные данные

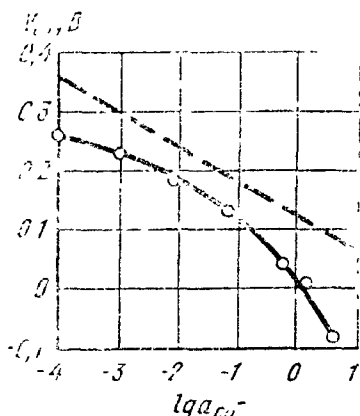


Рис. 128. $V_{Cu} = f(\lg a_{Cl^-})$ в растворах $NaCl$ при 25° С: пунктирная линия — теоретическая зависимость; сплошная линия — опытные данные

Некоторая часть электродных потенциалов металлов является искаженными обратимыми потенциалами при следующих условиях:

1) при быстром растворении металла в чужеродном растворе (Zn в HCl, Pb в HCl) — искаженные обратимые потенциалы металлических электродов первого рода;

2) при коррозии с образованием труднорастворимых продуктов коррозии ($CuCl \downarrow$ при коррозии Cu в растворах хлоридов, $CuOH \downarrow$ при коррозии Cu в щелочных растворах, $AgCl \downarrow$ при коррозии Ag в растворах хлоридов) — искаженные обратимые потенциалы металлических электродов второго рода;

3) при установлении окислительно-восстановительного потенциала на устойчивом металле (Fe и нержавеющие стали в HNO_3 ,

¹ Э. М. Г у т м а н о м было показано, что в местах локализации механических деформаций и напряжений может наблюдаться значительная микроэлектрическая гетерогенность металлов (порядка 0,10–0,15 В).

в растворах $K_2Cr_2O_7$ и других окислителей) — искаженные обратимые потенциалы окислительно-восстановительных электродов;

4) при установлении потенциалов газовых электродов (водородного электрода на никеле в кислотах, кислородного электрода на нержавеющей стали в аэрированных растворах) — искаженные обратимые потенциалы газовых электродов.

Глава 9

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

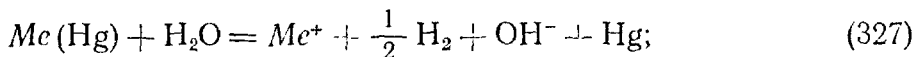
Первопричиной коррозии металлов, в том числе и электрохимической коррозии, является их термодинамическая неустойчивость. При взаимодействии с электролитами металлы самопроизвольно растворяются, переходя в более устойчивое окисленное (ионное) состояние. Большой теоретический и практический интерес представляет механизм этого саморастворения металлов, т. е. механизм коррозионного процесса, его основные закономерности, скорость протекания процесса и характер коррозионного разрушения.

1. ХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМЫ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

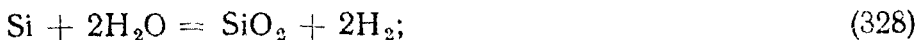
Самопроизвольный переход металлов в окисленное (ионное) состояние при взаимодействии с другими веществами может протекать по двум различным механизмам: 1) химическому; 2) электрохимическому.

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, может иметь место и в электролитах:

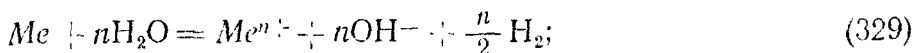
разложение амальгам щелочных металлов растворами с высоким рН (В. Н. Коршунов и З. А. Иофа)



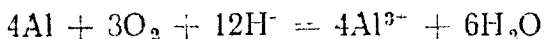
травление кремния в концентрированной щелочи (С. У. Изидинов, Т. И. Борисова, В. И. Веселовский)



растворение железа, хрома и их сплавов в 0,1-н. H_2SO_4 (Я. М. Колотыркин и Г. М. Флорианович)



растворение алюминия в 50%-ной CH_3COOH (Н. А. Михайлова, Н. П. Жук, И. А. Бартеньева и А. В. Турковская)



и др.

Электрохимический механизм в виде протекающей с участием свободных электронов электрохимической реакции, при которой ионизация атомов металла [см. уравнение (271)] и восстановление окислительного компонента коррозионной среды [см. уравнение (326)] проходят не в одном акте и их скорости зависят от величины электродного потенциала металла, имеет место в подавляющем большинстве случаев коррозии металлов в электролитах и является, таким образом преобладающим.

Возможность подразделения процесса растворения металлов в электролитах на два сопряженных процесса — анодный и катодный — облегчает в большинстве случаев его протекание по сравнению с химическим взаимодействием. При электрохимическом взаимодействии окислитель играет лишь роль деполаризатора, отнимающего валентные электроны металла и обеспечивающего переход металла в ионное состояние, но не вступает с ним при этом в химическое соединение [вторичные процессы и продукты коррозии при электрохимическом механизме коррозии металлов могут иметь место (см. с. 212), но они не обязательны].

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания процесса электрохимической коррозии металла, так же как и химической коррозии, определяется знаком изменения свободной энергии процесса. Возможно самопроизвольное протекание только коррозионных процессов, которое сопровождается убылью изобарно-изотермического потенциала, т. е. $\Delta G_T < 0$. При электрохимической коррозии металлов для расчетов более удобно пользоваться электрохимическими данными — электродными потенциалами. Термодинамически возможен процесс электрохимической коррозии, для которого соблюдается условие

$$\Delta G_T = -nE_T F < 0, \quad (330)$$

где ΔG_T — изменение изобарно-изотермического потенциала данного коррозионного процесса, кал/г-атом Me ; n — число грамм-эквивалентов; $E_T = (V_k)_{обр} - (V_a)_{обр} - \text{э. д. с. гальванического элемента, в котором обратимо осуществляется данный коррозионный процесс, В} [(V_k)_{обр} - \text{обратимый потенциал катодной реакции в данных условиях, В}; (V_a)_{обр} = (V_{Me})_{обр} - \text{обратимый потенциал металла в данных условиях (для сплавов — обратимый потенциал анодной составляющей сплава в данных условиях, В)]; } F = 23\,062 \text{ кал/г-эquiv — число Фарадея.}$

Принципиальная возможность протекания процесса электрохимической коррозии металла определяется, таким образом, соотношением обратимого потенциала металла в данных условиях и обратимого потенциала катодного процесса в данных условиях.

Самопроизвольное протекание электрохимического коррозионного процесса возможно, если

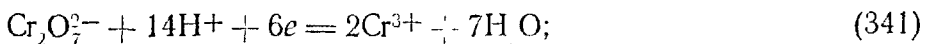
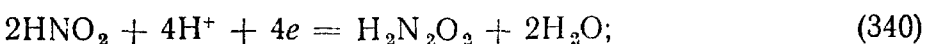
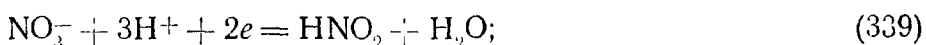
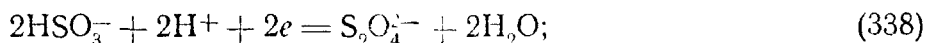
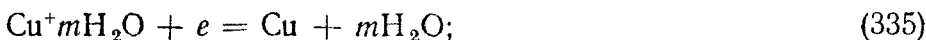
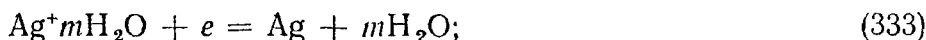
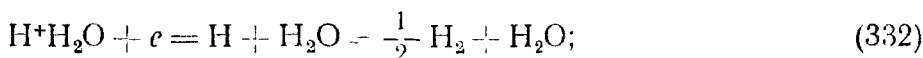
$$(V_{\text{кат}})_{\text{обр}} = (V_{\text{мет}})_{\text{обр}} < (V_{\text{к}})_{\text{обр}}, \quad (331)$$

т. е. для электрохимического растворения металла необходимо присутствие в электролите окислителя — деполяризатора, обратимый окислительно-восстановительный потенциал которого положительнее обратимого потенциала металла в данных условиях. При соблюдении этого условия $E_T > 0$, а $\Delta G_T < 0$.

3. КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Процесс катодной деполяризации электрохимической коррозии металлов может осуществляться:

1) ионами:



2) нейтральными молекулами:

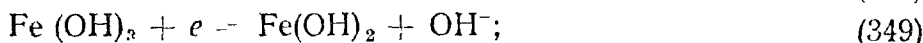
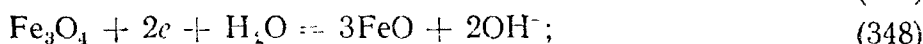
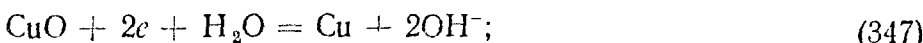


Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
катодных деполяризующих реакций в водных растворах при 25 С
(по Н. Д. Томарову и Н. Е. Ломутову)

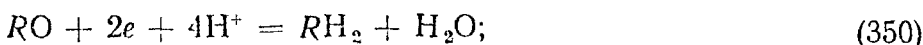
Электродная реакция	$(V_{ок-в})_{обр}^{\circ}$, В
<i>Нейтральные среды (рН = 7)</i>	
$Al(OH)_3 + 3e = Al + 3OH^-$	-1,94
$TiO_2 + 2H_2O + 4e = Ti + 4OH^-$	-1,27
$FeS + 2e = Fe + S^{2-}$	-1,00
$Cr(OH)_3 + 3e = Cr + 3OH^-$	-0,886
$Zn(OH)_2 + 2e = Zn + 2OH^-$	-0,83
$Fe(OH)_2 + 2e = Fe + 2OH^-$	-0,463
$H^+ + H_2O + 2e = H_2 + OH^-$	-0,414
$Cd(OH)_2 + 2e = Cd + 2OH^-$	-0,395
$Co(OH)_2 + 2e = Co + 2OH^-$	-0,316
$Fe_3O_4 + H_2O + 2e = 3FeO + 2OH^-$	-0,315
$Ni(OH)_2 + 2e = Ni + 2OH^-$	-0,306
$Fe(OH)_3 + e = Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,146
$PbO + H_2O + 2e = Pb + 2OH^-$	-0,136
$Cu_2O + H_2O + 2e = 2Cu + 2OH^-$	+0,056
$CuO + H_2O + 2e = Cu + 2OH^-$	+0,156
$Cu(OH)_2 + 2e = Cu + 2OH^-$	+0,19
$AgCl + e = Ag + Cl^-$	+0,222
$O_2 + 2H_2O + 2e = H_2O_2 + 2OH^-$	+0,268
$Hg_2(Cl_2) + 2e = 2Hg + 2Cl^-$	+0,268
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	+0,40
$Mn(OH)_3 + e = Mn(OH)_2 + OH^-$	+0,514
$I_2 + 2e = 2I^-$	+0,536
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	+0,560
$O_2 + 2H^+ + 4e = 2OH^-$	+0,815
$Br_2 (водн.) + 2e = 2Br^-$	+1,087
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	+1,140
$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$	+1,356
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+1,360
$O_3 + H^+ + 2e = O_2 + OH^-$	+1,654
$S_2O_3^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	+2,01
$F_2 + 2e = 2F^-$	+2,87
<i>Кислые среды (рН = 0)</i>	
$2HSO_3^- + 2H^+ + 2e = S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	-0,103
$H^+ + e = 1/2H_2$	0,000
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	+0,153
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0,771
$2HNO_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2N_2O_2 + 2H_2O$	+0,86
$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	+0,94
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+0,96
$ClO_2 + 3H^+ + 2e = HClO_2 + H_2O$	+1,21
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+1,229
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	+1,51
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+1,776
<i>Щелочные среды (рН = 14)</i>	
$Mg(OH)_2 + 2e = Mg + 2OH^-$	-2,69
$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e = Al + 4OH^-$	-2,33
$Mn(OH)_2 + 2e = Mn + 2OH^-$	-1,55
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	-0,828
$FeCO_3 + 2e = Fe + CO_3^{2-}$	-0,756

Электродная реакция	$(V_{\text{ок-р}})_{\text{обр}}^{\circ}, \text{В}$
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$	+0,33
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2e = \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,56
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{O}_2^- + 2\text{OH}^-$	+1,21

3) нерастворимыми пленками:



4) органическими соединениями:



где R — радикал или органическая молекула.

Обратимые окислительно-восстановительные потенциалы катодных реакций $(V_{\text{к}})_{\text{обр}} = (V_{\text{о-в}})_{\text{обр}}$, характеризующие возможность протекания последних, выражаются уравнением

$$(V_{\text{к}})_{\text{обр}} = (V_{\text{к}})_{\text{обр}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} - 2,303 \lg \frac{a_{\text{ок}}^p}{a_{\text{в}}^q}, \quad (352)$$

где $(V_{\text{к}})_{\text{обр}}^{\circ} = (V_{\text{о-в}})_{\text{обр}}^{\circ}$ — стандартный окислительно-восстановительный (обратимый окислительно-восстановительный потенциал при $a_{\text{ок}}^p/a_{\text{в}}^q = 1$), см. табл. 28; $a_{\text{ок}}$ и $a_{\text{в}}$ — активность окислителя и восстановителя соответственно; p и q — стехиометрические коэффициенты окислителя и восстановителя соответственно в окислительно-восстановительной реакции.

Наибольшее значение в большинстве конкретных случаев электрохимической коррозии металлов имеют катодные реакции: (342) — кислородная деполяризация и (332) — водородная деполяризация (деполяризация водородными ионами).

4. ГОМОГЕННЫЙ И ГЕТЕРОГЕННЫЙ ПУТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Современная теория электрохимической коррозии металлов¹ исходит из возможности протекания процесса как гомогенно-электрохимическим, так и гетерогенно-электрохимическим путем

¹ То м а ш о в Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959. 591 с. с ил.; Б а т р а к о в В. П. — В кн.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1962, с. 33—81.

(локальные элементы), из которых второй (гетерогенно-электрохимический) в практических случаях коррозии преобладает.

В теории неображимых электродных потенциалов металлов А. Н. Фрумкина (см. с. 176), в которой сформулирован электрохимический механизм саморастворения (коррозии) металлов в электролитах, рассматривалось *растворение металла с однородной (гомогенной) поверхностью*, т. е. предполагалось, что скорость протекающих на поверхности электрохимических реакций одинакова на всех участках и что все точки поверхности обладают одним и тем же значением потенциала¹ (т. е. что поверхность является строго эквипотенциальной). Автор этой теории считает, что такое допущение вполне законно для жидкого металла, например для поверхности ртути или амальгамного электрода, которая может служить образцом однородной поверхности. Относительно

твердого металла *это допущение может служить лишь известным приближением*. Даже если твердый металл химически вполне однороден, разные участки его поверхности не являются вполне однородными физически. . . Разные точки поверхности, различающиеся своим положением в решетке отдельных кристаллитов, обладают различной энергией и различными свойствами, что отражается на кинетике электрохимических реакций, протекающих в этих точках. Особенно резкое отклонение от *принятой упрощенной картины* получается в том случае, когда металл содержит в себе инородные включения и когда вследствие этого на его поверхности имеются разделенные участки с различными физическими и химическими свойствами¹.

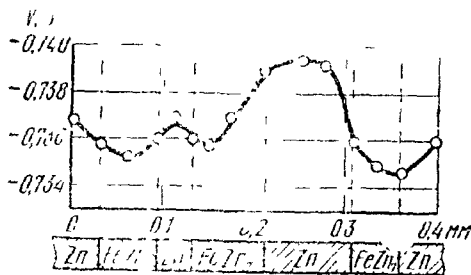


Рис. 129. Значение электродных потенциалов на структурных составляющих сплава цинк—железо в растворе 0,05-н. $\text{HCl} + 0,3\% \text{H}_2\text{O}_2$.

А. Н. Фрумкин и В. Г. Левичем² было теоретически доказано, что поверхность корродирующего металла остается приблизительно эквипотенциальной и при наличии неоднородностей, если только размеры включений малы, а электропроводность электролита достаточно велика, что подтверждено измерениями Г. В. Акимова и А. И. Голубева (рис. 129). Как видно из рис. 129, наблюдаются заметные изменения потенциала при переходе от одной составляющей сплава (анод — цинк, катод — FeZn_7) к другой, но абсолютная величина их невелика. В тех случаях, когда нас интересует только общая величина коррозии, а не распределение ее по поверхности (например, при определении величины само-

¹ Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952, с. 303. Авт.: А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов.

² Там же, с. 307.

разряда электрода источника тока), это позволяет трактовать заведомо неоднородную поверхность как однородную. . . Необходимо иметь, однако, в виду, что в случае металла с неоднородной поверхностью значение общей скорости коррозионного процесса, как правило, еще совершенно не определяет величины и степени опасности коррозионных разрушений. . . Как видно из рис. 129, скорость анодного процесса резко возрастает с приближением к краю катодного включения. Разрушение металла происходит, следовательно, неравномерно; в данном случае оно концентрируется главным образом вблизи включения¹.

Таким образом, *гомогенная трактовка протекания электрохимического коррозионного процесса*, являющаяся вполне законной для жидкого металла, при переходе к твердому металлу *может служить только известным приближением являющимся упрощенной картиной* при наличии в металле инородных включений и пригодным только для металлов повышенной частоты или для количественной оценки случаев более или менее равномерного характера разрушения поверхности корродирующего металла, т. е. когда общая величина коррозии представляет интерес.

По этой теории, в стационарных условиях суммарные скорости анодного i_a и катодного i_k процессов саморастворения (коррозии) металла равны, т. е.

$$i_a = i_k = \frac{I}{S_{Me}}, \quad (353)$$

что значительно упрощает расчеты, но дает очень грубое приближение или вовсе не пригодно для оценки и расчета неравномерных и местных коррозионных разрушений металлов.

Согласно более ранней, имеющей почти полуторавековую историю, *гетерогенной трактовке процессов электрохимической коррозии металлов* (теории локальных элементов), участки анодной и катодной реакций пространственно разделены и для протекания коррозии необходим переток электронов в металле и ионов в электролите. Такое пространственное разделение анодной и катодной реакций энергетически более выгодно, так как они локализируются на тех участках, где их прохождение облегчено (энергия активации реакции меньше).

В большинстве практических случаев протекание электрохимической коррозии обычно характеризуется локализацией анодного и катодного процессов на различных (более или менее постоянных) участках корродирующей поверхности металла, что приводит к неравномерному или местному характеру (см. с. 15) коррозионного разрушения. Эти отличающиеся по своим физическим и химическим свойствам участки корродирующей поверхности металла, на которых происходят анодный или катодный процессы, являются в зависимости от их размеров короткозамкну-

¹ Кинетика электродных процессов. М. Изд-во МГУ, 1952. с. 308.

тыми макрогальваническими (имеющими размеры, хорошо различимые невооруженным глазом) или микрогальваническими (обнаруживаемыми лишь при помощи микроскопа) элементами (рис. 130). Таким образом, электрохимическая коррозия металлов напоминает работу гальванического элемента, в котором отрицательный электрод (например, цинк) растворяется, когда он соединен проводником со вторым электродом, на котором восстанавливаются ионы водорода или другие вещества¹, и поэтому ее можно рассматривать как результат работы большого числа коррозионных гальванических элементов на корродирующей поверхности металла, соприкасающейся с электролитом.

Основателем теории микрогальванических (локальных) элементов принято считать де дэя Рива (1830 г.), хотя еще в 1813 г. аналогичная теория была сформулирована Ф. Н. Гизс. Теория микрогальванических элементов получила признание и свое дальнейшее развитие в XX г. благодаря трудам многих ученых и прежде всего Н. А. Изгарышева, Г. В. Акимова и его школы. А. И. Голубевым и Г. В. Акимовым были исследованы реальные микроэлементы.

Эта теория в ее современном виде объясняет не только общую величину коррозии, но и влияние гетерогенности поверхности корродирующих металлов (включая и структурную гетерогенность) на характер и скорость (увеличение и уменьшение ее, равно как и отсутствие влияния в ряде случаев) коррозионного разрушения. Она была широко использована для объяснения коррозионного поведения конструкционных металлов и сплавов в различных условиях².

По этой теории, в стационарных условиях суммарные скорости анодного i_a и катодного i_k процессов при саморастворении (коррозии) металлов не равны, так как площади анодных и катодных участков, как правило, не равны, т. е. $S_a \neq S_k$, поэтому

$$\left. \begin{aligned} i_a &= \frac{I}{S_a}; \\ i_k &= \frac{I}{S_k}, \end{aligned} \right\} \quad (354)$$

где $I = I_a = I_k$.

При этом скоростью собственно коррозии является только первая величина, т. е. анодная плотность тока i_a .

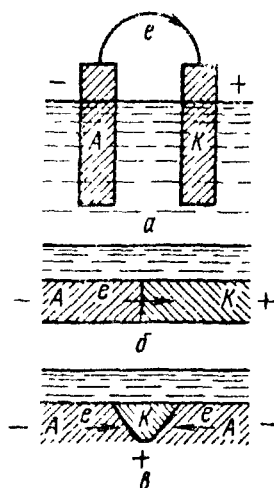


Рис. 130. Схема гальванических элементов:
a — обычный элемент;
б — модель коррозионного элемента; *e* — коррозионный элемент; *A* — анод; *K* — катод; *e* — электроны

¹ Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952. с. 279 Авт.: А. Н. Фрумкин, В. С. Благоский, Э. А. Исфа, Б. Н. Кабанов.

² Колотыркин Я. М. — «Защита металлов», 1967, т. 3, № 6, с. 667—678.

Современная теория электрохимической коррозии металлов не противопоставляет два пути (гомогенный и гетерогенный) протекания процесса, полагая, что соответствующие теоретические положения, основанные в обоих случаях на использовании электрохимической термодинамики и кинетики, дополняют друг друга, так как каждое из них имеет свои границы применения. В связи с этим попытки необъективной критики одной из этих теорий¹ являются ненужными.

5. КОРРОЗИОННЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ПРИЧИНЫ ИХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ

Поверхность корродирующего металла представляет собой обычно *многоэлектродный*, т. е. состоящий из нескольких (более двух) отличающихся друг от друга электродов, *гальванический элемент* (рис. 131). В первом приближении эту поверхность можно рассматривать как *двухэлектродную систему*, т. е. состоящую из участков двух видов — анодных (одного сорта) и катодных (тоже одного сорта).

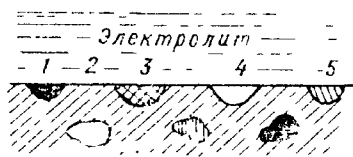


Рис. 131. Схема пятиэлектродного коррозионного гальванического элемента

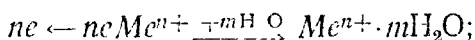
Причины возникновения электрохимической гетерогенности (неоднородности) поверхности раздела металл—электролит при электрохимической коррозии металлов приведены в таблице 29.

Таким образом, электрохимическая гетерогенность поверхности корродирующего металла приводит к дифференциации последней на анодные (с более отрицательным электродным потенциалом V_a) и катодные (с более положительным электродным потенциалом V_k) участки. Степень гетерогенности этой поверхности характеризуется разностью электродных потенциалов анодных и катодных участков, т. е. $V_k - V_a$ (см. рис. 129).

6. СХЕМА И ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА

Электрохимическое растворение металла — сложный процесс, состоящий из трех основных процессов (рис. 133):

1) анодного процесса — образования гидратированных ионов металла в электролите и некомпенсированных электронов на анодных участках по реакции



2) процесса перетекания электронов по металлу от анодных

¹ Скорреллети В. В. Теоретические основы коррозии металлов. Л., «Химия», 1973. 263 с. с ил.

Причины возникновения электрохимической гетерогенности поверхности металл—электролит (типы коррозионных гальванических элементов) по Н. Д. Томашову

Общая причина возникновения гетерогенности	Конкретная причина возникновения гетерогенности	Обычная полярность участков
1	2	3
Неоднородность металлической фазы	<ul style="list-style-type: none"> Макро- и микровключения Неоднородность сплава 	<p>Включения с более положительным электродным потенциалом являются катодами (рис. 132, а)</p> <p>Участки сплава, обогащенные компонентом с более положительным электродным потенциалом, являются, как правило, катодами</p>
Неоднородность поверхности металла	<ul style="list-style-type: none"> Наличие границ блоков и зерен кристаллитов Выход дислокаций на поверхность металла Анизотропность металлического кристалла 	<p>Границы блоков и зерен могут быть и катодами, и анодами (рис. 132, б)</p> <p>Область выхода дислокации на поверхность обычно является анодом</p> <p>Различные грани монокристаллов могут быть анодами или катодами</p>
Субмикроскопическая (атомарная) неоднородность поверхности металла	<ul style="list-style-type: none"> Наличие разнородных атомов в твердом растворе 	<p>Атомы или группы атомов металла с более отрицательным электродным потенциалом являются в ряде случаев анодами</p>
Неоднородность защитных пленок на поверхности металла	<ul style="list-style-type: none"> Макро- и микропоры в окисной пленке Неравномерное распределение на поверхности металла вторичных продуктов коррозии Неравномерная деформация 	<p>Металл в порах является анодом (рис. 132, в)</p> <p>Участки металла под продуктами коррозии, как правило, являются анодами (рис. 132, г)</p>
Неоднородность внутренних напряжений в металле	<ul style="list-style-type: none"> Неравномерность приложенных внешних нагрузок 	<p>Более деформированные участки металла являются анодами (рис. 132, д)</p> <p>Более напряженные участки металла являются анодами (рис. 130, е)</p>
Неоднородность жидкой фазы	<ul style="list-style-type: none"> Различие в концентрации собственных ионов данного металла в электролите Различие в концентрации нейтральных солей в растворе 	<p>Участки металла, соприкасающиеся с более разбавленным раствором, при установлении искаженного обратного электродного потенциала являются анодами</p> <p>Участки металла, соприкасающиеся с более концентрированными растворами солей с активным анионом, являются анодами (рис. 132, ж), а с растворами пассивирующих солей, наоборот, — катодами</p>

1	2	3
Неоднородность жидкой фазы	Различия в pH Различия в концентрации кислорода или других окислителей	Участки металла, соприкасающиеся с раствором с более низким значением pH, являются катодами Участки металла, соприкасающиеся с раствором с большей концентрацией кислорода или другого окислителя, являются катодами (рис. 132, з)
Неоднородность физических условий	Различия температуры Неравномерное распределение лучистой энергии Неравномерное наложение внешнего электрического поля	Более нагретые участки металла являются анодами (рис. 132, и) Более интенсивно облучаемые участки металла являются анодами Участки металла, где положительные заряды (катионы) выходят в электролит, являются анодами (рис. 132, к)

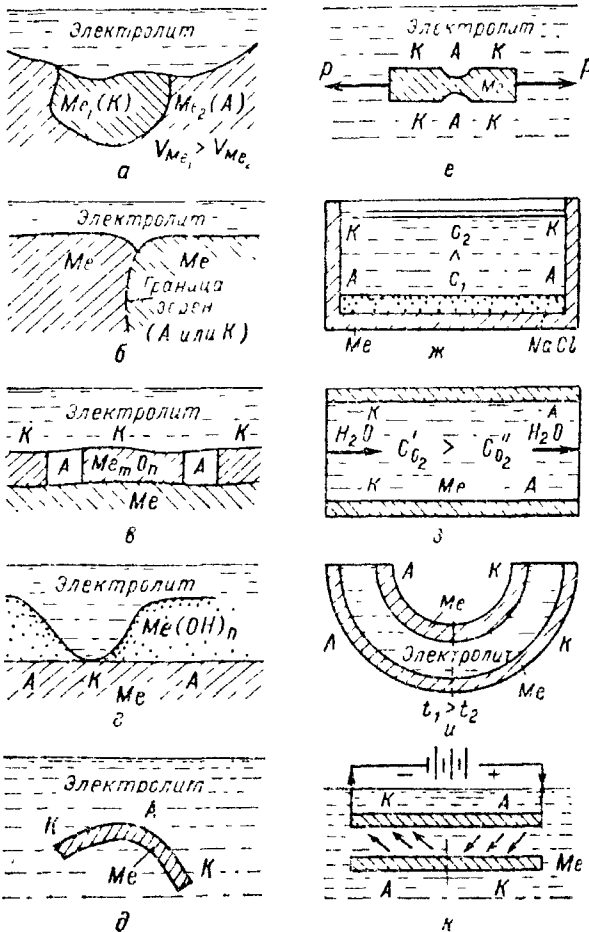
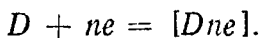


Рис. 132. Типы коррозионных гальванических элементов

участков к катодным и соответствующего перемещения катионов и анионов в растворе;

3) катодного процесса — ассимиляции электронов какими-либо ионами или молекулами раствора (деполяризаторами), способными к восстановлению на катодных участках по реакции



Таким образом, электрохимическая коррозия на неоднородной (гетерогенной) поверхности металла аналогична работе короткозамкнутого гальванического элемента.

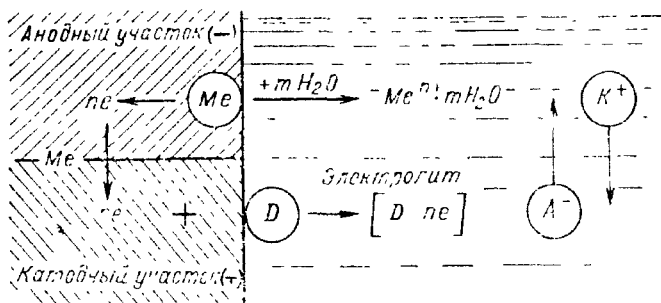


Рис. 133. Схема электрохимического коррозионного процесса

При замыкании в электролите двух обратимых электродов с разными потенциалами $\{ (V_a)_{обр} \}$ и $\{ (V_k)_{обр} \}$ происходит перетекание электронов от более отрицательного электрода (анода) к менее отрицательному (или более положительному) электроду (катоде). Это перетекание электронов выравнивает значения потенциалов замкнутых электродов. Если бы при этом электродные процессы (анодный на аноде и катодный на катоде) не протекали, потенциалы электродов сравнялись бы и наступила бы полная поляризация. В действительности анодный и катодный электродные процессы продолжают протекать, препятствуя наступлению полной поляризации вследствие перетекания электронов с анода к катоду, т. е. действуют деполяризующие. Отсюда, в частности, происходит и название ионов и молекул раствора, обеспечивающих протекание катодного процесса — *деполяризаторы*. Однако из-за отставания электродных процессов от перетока электронов в гальваническом элементе (см. с. 192) потенциалы электродов изменяются (сближаются) и короткозамкнутая система, в конечном итоге, полностью заполяризовывается (см. с. 271, 282 и 287).

Особенности электрохимического коррозионного процесса:

1) подразделение его на два одновременно протекающих, но в значительной степени независимых электродных процесса: анодный и катодный;

2) зависимость кинетики этих двух электрохимических процессов, а следовательно, и скорости коррозии в соответствии с законами электрохимической кинетики от величины электродного потенциала металла: смещение потенциала металла в положитель-

ную сторону (например, в результате поляризации от внешнего источника тока) обычно облегчает анодный процесс и затрудняет катодный; смещение потенциала в отрицательную сторону, наоборот, ускоряет катодный процесс и тормозит анодный;

3) возможность локализации электродных процессов на различных участках поверхности корродирующего металла, где их протекание облегчено;

4) при локализации электродных процессов реализация материального эффекта коррозии (растворения металла) преимущественно на анодных участках поверхности корродирующего металла.

Глава 10

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

В большинстве случаев электрохимической коррозии металлов основными тормозящими явлениями, устанавливающими определенную конечную скорость ее, служат явления поляризации.

1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ И ЕЕ ПРИЧИНЫ

Если элементы обратимого гальванического элемента с потенциалами в разомкнутом состоянии $(V_a)_{обр}$ и $(V_k)_{обр}$ и сопротивлением электролита между ними в цепи R замкнуть и измерить установившееся значение силы генерируемого тока I' , то оказывается, что эта сила тока значительно меньше рассчитанной по закону Ома, т. е.

$$I' \neq \frac{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}}{R}. \quad (355)$$

Так как практически $R = \text{const}$ (строго говоря, величина R зависит от I' , так как прохождение тока вызывает изменение концентрации, а следовательно, и электропроводности раствора, но этот эффект при небольших длительностях опыта незначителен), причину неравенства (355) следует искать в числителе дроби. И действительно, измерения показывают (рис. 134), что потенциалы электродов, через которые проходит при их работе (замыкании) электрический ток, отличаются от потенциалов, не нагруженных током: потенциал анода при прохождении через него тока становится положительнее, а потенциал катода — отрицательнее:

$$V_a = (V_a)_{обр} + \Delta V_a; \quad (356)$$

$$V_k = (V_k)_{обр} - \Delta V_k, \quad (357)$$

где V_a и V_k — устанавливающиеся при данном значении тока электродные потенциалы, называемые эффективными; ΔV_a и ΔV_k — смещение потенциалов анода и катода.

Это изменение (сближение) потенциалов, а следовательно, и их разности, приводящее к уменьшению силы тока, называют *поляризацией*.

Таким образом, в уравнении (355) должны фигурировать не начальные $(V_k)_{обр}$ и $(V_a)_{обр}$, а эффективные значения потенциалов электродов, т. е.

$$I' = \frac{V_k - V_a}{R} < \frac{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}}{R}. \quad (358)$$

Явления поляризации электродов наблюдаются как в гальванических элементах, так и в электролизерах, т. е. при прохождении через электроды постоянного электрического тока независимо от его происхождения (генерации тока в результате работы гальванического элемента или его подвода от внешнего источника к электролизеру).

Понятие электрохимической поляризации было введено Э. Х. Ленцем (1839 г.). Работы Э. Х. Ленца и А. С. Савельева, а затем Н. П. Слугинова (1877—1881 гг.), Р. А. Колли (1878 г.) и других заложили основы теории поляризации электродных процессов.

Поляризация является следствием отставания электродных процессов от перетока электронов в гальваническом элементе. Анодный процесс выхода ионов металла в электролит ($Me^{n+} \rightarrow Me^{n+} \times mH_2O$) отстает от перетока электронов от анода к катоду, что приводит к уменьшению отрицательного заряда на поверхности электрода и делает потенциал анода положительнее; катодный процесс ассимиляции электронов ($D + ne \rightarrow [Dne]$) отстает от поступления на катод электронов, что приводит к увеличению отрицательного заряда на поверхности электрода и делает потенциал катода отрицательнее (рис. 135).

Все это справедливо и для электрохимического коррозионного процесса, протекание которого аналогично работе короткозамкнутого гальванического элемента: возникающий из-за наличия начальной разности потенциалов катодной и анодной реакций $E_{обр} = (V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}$ процесс электрохимической коррозии сопровождается протеканием электрического тока от анодных участков к катодным в металле и от катодных участков к анодным в электролите, которое вызывает поляризацию на обоих участках. Эти явления дополнительно тормозят протекание коррозионного процесса.

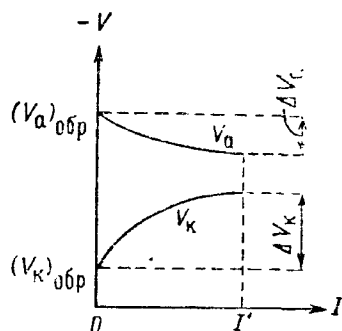


Рис. 134. Изменения потенциалов анода и катода гальванического элемента с увеличением силы протекающего между ними тока

Уравнение (1) для скорости электрохимического коррозионного процесса можно в общем виде записать следующим образом:

$$\text{Коррозионный ток металла} = \frac{\text{Движущая сила процесса}}{\text{Торможение процесса}} = \frac{\Delta G_T}{R + P} = \frac{E_{\text{обр}}}{R + P} = \frac{(V_{\text{к}})_{\text{обр}} - (V_{\text{а}})_{\text{обр}}}{R + P}, \quad (359)$$

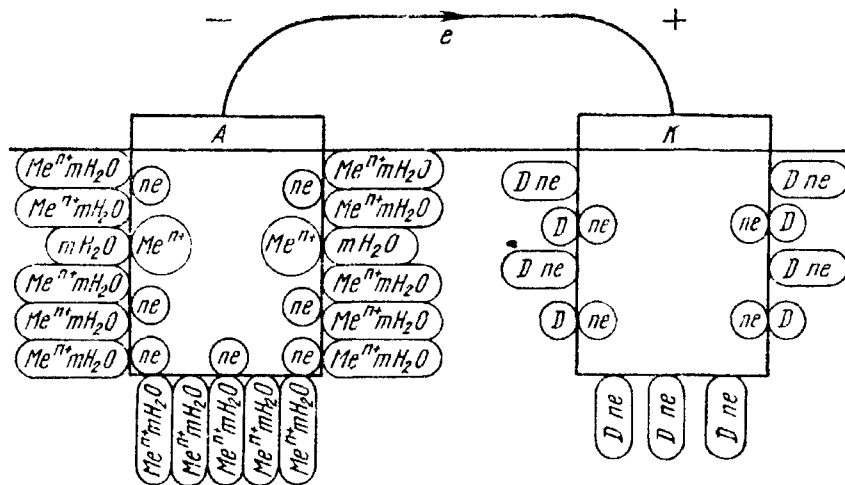


Рис. 135. Схема анодной и катодной поляризации в гальваническом элементе

где R — омическое сопротивление корродирующей системы; P — поляризационное сопротивление (сопротивление протеканию электродных процессов) системы.

Как будет показано в дальнейшем (см. с. 269), уравнение такого вида может быть получено для линейной зависимости электродных поляризаций от плотности коррозионного тока, а для более сложной зависимости уравнения имеют более сложный вид.

Кинетику электродных процессов, в том числе и электродных процессов электрохимической коррозии металлов, принято изображать в виде *поляризационных кривых*, представляющих собой графическое изображение измеренной с помощью описанной в ч. III методики зависимости потенциалов электродов V от плотности тока $i = I/S$, т. е. $V = f(i)$. На рис. 136 приведены кривые анодной и катодной поляризации металла

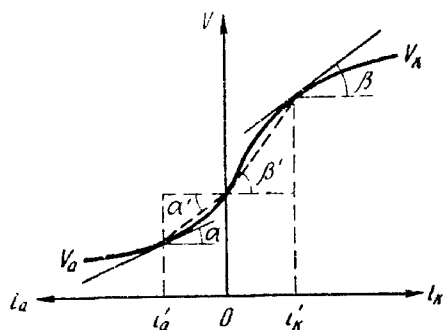


Рис. 136. Кривые анодной и катодной поляризации металла

характеризующие его поведение в качестве анода и катода коррозионного элемента. Степень наклона кривых характеризует большую (крутой ход) или малую (пологий ход) затруд-

ненность протекания электродного процесса. Количественно это может быть выражено *истинной поляризуемостью* процесса при данной плотности тока i (в данной точке поляризационной кривой):

$$\frac{dV_a}{di_a} = \operatorname{tg} \alpha, \quad (360)$$

$$\frac{dV_k}{di_k} = \operatorname{tg} \beta, \quad (361)$$

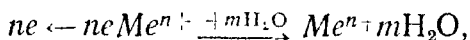
или *средней поляризуемостью* процесса для данного интервала плотности тока (на данном участке поляризационной кривой):

$$\frac{\Delta V_a}{\Delta i_a} = \operatorname{tg} \alpha'; \quad (362)$$

$$\frac{\Delta V_k}{\Delta i_k} = \operatorname{tg} \beta'. \quad (363)$$

Причины анодной поляризации, т. е. отставания процесса выхода ионов металла в электролит от перетока электронов с анодных участков на катодные, следующие:

1. *Замедленность анодной реакции коррозии металла*



которая определяется соответствующим значением энергии активации этой реакции Q_a , приводит к возникновению электрохимической поляризации $(\Delta V_a)_{э-х}$, называемой *перенапряжением ионизации металла*.

При очень малых значениях анодной плотности тока (ориентировочно при $i_a < 10^{-2}$ А/м²) зависимость перенапряжения ионизации металлов от анодной плотности тока может быть выражена линейным уравнением (участок $(V_{Me})_{обр}A$ на рис. 137):

$$(\Delta V_a)_{э-х} = k_1 i_a, \quad (364)$$

где k_1 — постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности анода, температуры и пр.

Линейная зависимость электрохимической поляризации от плотности тока при малых значениях последней была впервые установлена А. С. Савельевым (1845 г.).

При плотностях тока, больших, чем примерно 10^{-2} А/м², анодная поляризация может быть представлена логарифмическим уравнением (участок ABC на рис. 137):

$$(\Delta V_a)_{э-х} = a_1 + b_1 \lg i_a, \quad (365)$$

где a_1 — постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности анода, температуры и пр.; b_1 — постоянная, связанная с механизмом возникновения перенапряжения ионизации металла

Логарифмическая зависимость электрохимической поляризации от плотности тока при достаточно больших значениях последней была впервые установлена Тафелем: для катодного процесса разряда водородных ионов (1909 г.), и уравнение подобного типа называют уравнением Тафеля или *тафельским*.

Поляризация, вызываемая перенапряжением ионизации металлов, достигает небольших величин [пологая кривая $(V_{Me})_{обр}$ ABC на рис. 137], которые максимальны у пассивирующихся металлов

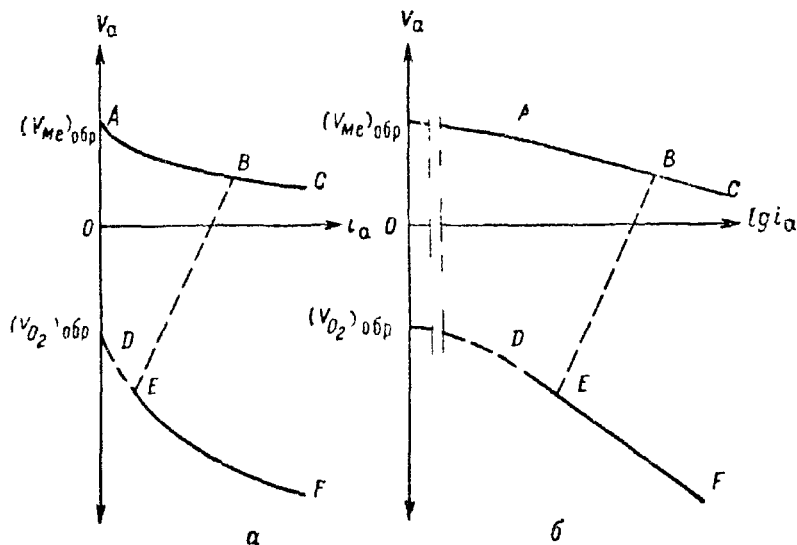


Рис. 137. Анодные поляризационные кривые:
 а — в координатах $i_a - V_a$; б — в координатах $lg i_a - V_a$ [$(V_{Me})_{обр}$; ABC — перенапряжение ионизации металла; BE — пассивирование металла; $(V_{O_2})_{обр}$ DEF — перенапряжение анодного выделения кислорода]

группы железа. Ниже приведены значения перенапряжения ионизации металлов $(\Delta V_a)_{э=х}$, В, в растворах соответствующих сернокислых солей при $i_a = 0,002 \text{ А/см}^2$ (по Ньюбери)

Cd	0,00	Co	0,02
Zn	0,01	Ni	1,60
Cu	0,02	Fe	1,66
Pt	0,30		

А. Н. Фрумкин показал, что чем выше отношение тока обмена I_0 к налагаемому току, тем труднее сдвинуть равновесие (275) пропуская через систему тока и тем ниже поляризация, вызываемая замедленностью электрохимической реакции.

2. Замедленность диффузии ионов металла от поверхности в объем раствора приводит к возникновению *концентрационной поляризации* анода $(\Delta V_a)_{конц}$, которая сравнительно невелика [пологая кривая, аналогичная кривой $(V_{Me})_{обр}$ ABC на рис. 137], кроме случаев большой активности ионов металла у поверхности.

Значение концентрационной поляризации можно представить уравнениями

$$(\Delta V_a)_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \frac{a'_{Me^{n+}}}{a_{Me^{n+}}}, \quad (366)$$

где $a'_{Me^{n+}}$ — активность ионов металла у поверхности; $a_{Me^{n+}}$ — то же, в объеме раствора,

$$(\Delta V_a)_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \left(1 + \frac{i_a}{i_{д1}} \right), \quad (367)$$

где $i_{д1}$ — предельная катодная плотность тока для данного раствора электролита (при условии, что эффективная толщина диффузионного слоя δ на аноде такая же, как и на катоде).

Концентрационная поляризация $(\Delta V_a)_{\text{конц}}$ увеличивает смещение потенциала анода, т. е.

$$\Delta V_a > (\Delta V_a)_{э=х}. \quad (368)$$

3. Очень большая замедленность анодной реакции ионизации металла имеет место при возникновении *анодной пассивности* (см. с. 305). Анодная поляризация металлов в определенных условиях может облегчать переход металлов в пассивное состояние (образование на металле первичных фазовых или адсорбционных защитных пленок), что сопровождается резким торможением анодного процесса с соответствующим самопроизвольным падением плотности тока и значительным смещением потенциала электрода в положительную сторону (участок BE на рис. 137) до значений, достаточных для протекания нового анодного процесса, обычно выделения кислорода [участок EF кривой $(V_{O_2})_{\text{обр}} DEF$ на рис. 137]. Значение этого вида анодной поляризации рассчитать нельзя и его берут обычно из опытных данных.

Процессы, уменьшающие анодную поляризацию, называются *деполяризационными процессами* (например, перемешивание, снижающее концентрационную поляризацию), а вещества, их осуществляющие, — анодными деполяризаторами (например, комплексообразователи NH_3, CN^- и др., сильно понижающие активность простых ионов металлов в растворе вследствие их связывания в труднодиссоциирующие комплексы, или ионы Cl^- , затрудняющие наступление анодной пассивности металлов).

Причинами катодной поляризации, т. е. отставания процесса ассимиляции электронов от поступления на катодные участки электронов, являются:

1. *Замедленность катодной деполяризационной реакции*

$$D + ne [Dne],$$

которая определяется соответствующим значением энергии активации этой реакции Q_k , приводит к возникновению электрохимической поляризации $(\Delta V_k)_{э=х}$, называемой *перенапряжением реакции катодной деполяризации*.

2. Замедленность диффузии деполяризатора из объема электролита к катодной поверхности или продукта катодной деполяризационной реакции в обратном направлении, которая приводит к концентрационной поляризации катода ($\Delta V'_{\text{к}}'_{\text{конц}}$). Более подробно явления катодной поляризации будут рассмотрены ниже для наиболее часто встречающихся катодных процессов кислородной и водородной деполяризации (см. с. 223 и 251).

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА АНОДНЫХ И КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Скорость гетерогенной химической реакции на металле в жидкости может быть представлена уравнением общего типа:

$$v = S k c' \exp(-Q'RT), \quad (369)$$

где v — скорость реакции; S — поверхность, на которой протекает реакция; k — константа скорости реакции; c' — поверхностная активность или концентрация реагирующего вещества, т. е. его активность или концентрация в слое жидкости, расположенном на поверхности металла; Q — энергия (теплота) активации реакции; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Если металл погрузить в раствор его соли, то для удельных скоростей (v/S), выраженных в единицах соответствующих плотностей тока i , его частных анодной \vec{i} (271) и катодной \overleftarrow{i} (272) реакций можно написать следующие уравнения:

$$\vec{i} = k_1 \exp(-Q_1'RT), \quad (370)$$

так как a_{Me} или $c_{\text{Me}} - \text{const} = 1$;

$$\overleftarrow{i} = k_2 c' \exp(-Q_2'RT), \quad (371)$$

где $c' = c \exp(-\psi_1 nF/RT)$, как это следует из теории растворов; c — концентрация ионов металла в объеме раствора; ψ_1 — потенциал, приходящийся на диффузионную часть двойного электрического слоя; n — число электронов, принимающих участие в данном элементарном процессе (в нашем случае — валентность ионов металла).

Особенностью электрохимических гетерогенных реакций является зависимость их энергий активации Q , а следовательно, и скорости от потенциала электрода V или его поляризации ΔV , т. е.

$$Q_1 = f(\Delta V) \text{ и } Q_2 = f(\Delta V). \quad (372)$$

Нашей задачей является нахождение этих зависимостей.

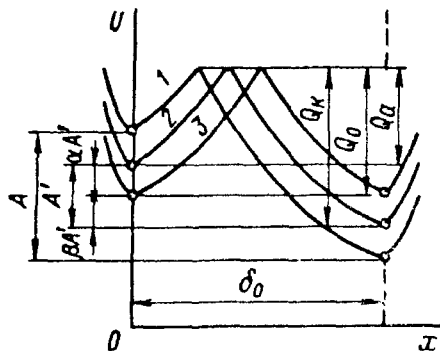
На рис. 138 приведено изменение потенциальной энергии ионов металла, склонного к самопроизвольному окислению (растворению). На этом рисунке кривые 1 и 2 воспроизводят рис. 107, иллюстрирующий механизм возникновения скачка потенциала на границе

металл—электролит за счет окисления и восстановления самого металла. Кривая 1 соответствует моменту погружения металла в раствор его соли, а кривая 2 — моменту установления равновесия. Часть устанавливающегося при этом потенциала металла ($V_{a,обр}$ относительно раствора, приходящаяся на плотную часть двойного электрического слоя $\psi_{обр}$, может служить мерой максимальной работы A , совершаемой при переходе 1 г-иона катионов металла в раствор, т. е.

$$A = \psi_{обр} nF. \quad (373)$$

Рис. 138. Схема изменения энергии U катионов металла, склонного к самопроизвольному растворению, при анодной поляризации;

1 — в момент погружения металла в раствор его соли; 2 — в момент установления равновесия; 3 — при анодной поляризации



Анодная поляризация металла, т. е. сдвиг потенциала металла в положительную сторону, когда $V_{Me} > (V_{Me})_{обр}$ и $\Delta V > 0$, повышает энергетический уровень катионов на поверхности металла и понижает его у катионов, находящихся в растворе на расстоянии δ_0 от поверхности металла, как это представлено кривой 3 на рис. 138. Устанавливающийся при этом скачок потенциала, поляризуемого внешним током металла относительно раствора V_a , дает в плотной части двойного слоя скачок $\psi \neq \psi_{обр}$, а совершаемая работа A' при переходе 1 г-иона катионов металла в раствор будет равна

$$A' = \psi nF, \quad (374)$$

где $\psi = V_a - \psi_1$.

При анодной поляризации ΔV энергетический барьер анодной частной реакции $Q_a = Q_0$ уменьшается на величину $\alpha A'$, а энергетический барьер катодной частной реакции $Q_k = Q_0$ увеличивается на величину $\beta A'$, причем $\alpha + \beta = 1$. Множители α и β принято называть коэффициентами переноса (или перехода). Таким образом, можно написать следующие уравнения:

$$Q_1 = Q_0 - \alpha A'; \quad (375)$$

$$Q_2 = Q_0 + \beta A' \quad (376)$$

или с учетом уравнения (374):

$$Q_1 = Q_0 - \alpha \psi nF; \quad (377)$$

$$Q_2 = Q_0 + \beta \psi nF, \quad (378)$$

или с учетом уравнения (283).

$$Q_1 = Q_0 - \alpha (V_a - \psi_1) nF; \quad (379)$$

$$Q_2 = Q_0 + \beta (V_a - \psi_1) nF. \quad (380)$$

Чтобы перейти от потенциала поляризуемого металла V_a относительно раствора (потенциал которого в середине условно принимается равным нулю)

$$V_a = (V_a)_{обр} + \Delta V \quad (381)$$

к электродному потенциалу металла V_{Me} , т. е. измеренному относительно стандартного водородного электрода

$$V_{Me} = (V_{Me})_{обр} + \Delta V, \quad (382)$$

можно написать следующее уравнение:

$$V_a = (V_{Me})_{обр} + \Delta V + \text{const}, \quad (383)$$

где $\text{const} = -V(0)$ — потенциал нулевого заряда металла, измеренный относительно того же электрода сравнения [см. уравнение (293)].

При подстановке уравнения (383) в уравнения (379) и (380) получим

$$Q_1 = Q_0 - \alpha \{(V_{Me})_{обр} + \Delta V - \psi_1\} nF + \beta nF \text{const}; \quad (384)$$

$$Q_2 = Q_0 + \beta \{(V_{Me})_{обр} + \Delta V - \psi_1\} nF + \beta nF \text{const}. \quad (385)$$

Таким образом, величины Q_1 и Q_2 зависят от потенциала металла $V_{Me} = (V_{Me})_{обр} + \Delta V$ и строения двойного электрического слоя на границе металл—раствор, так как Q_1 и $Q_2 = f(\psi_1)$, а ψ_1 определяется строением двойного электрического слоя.

Подставляя уравнения (384) и (385) соответственно в уравнения (370) и (371), получаем

$$\begin{aligned} \vec{i} &= k_1 \exp \left\{ \frac{-Q_0 + \alpha [(V_{Me})_{обр} + \Delta V - \psi_1] nF}{RT} + \right. \\ &\left. \frac{\alpha nF \text{const}}{RT} \right\} = K_1 \exp \left\{ + \frac{\alpha [(V_{Me})_{обр} + \Delta V - \psi_1] nF}{RT} \right\}; \end{aligned} \quad (386)$$

$$\begin{aligned} \vec{i} &= k_2 c' \exp \left\{ \frac{Q_0 - \beta [(V_{Me})_{обр} + \Delta V - \psi_1] nF}{RT} - \frac{\beta nF \text{const}}{RT} \right\} = \\ &= K_2 c' \exp \left\{ - \frac{\beta [(V_{Me})_{обр} + \Delta V - \psi_1] nF}{RT} \right\}, \end{aligned} \quad (387)$$

где Q_0 и члены, содержащие const , вошли в новые постоянные K_1 и K_2 .

Для катодной поляризации металла, т. е. при сдвиге потенциала металла в отрицательную сторону, когда $V_{Me} < (V_{Me})_{обр}$ и $\Delta V \ll$

< 0 , могут быть получены аналогичным образом следующие уравнения с учетом, что работа восстановления A' отрицательна:

$$Q_1 = Q_0 \div (-\alpha A') = Q_0 - \alpha A' = Q_0 - \alpha \psi n F - Q_0 - \alpha (V_a - \psi_1) n F; \quad (388)$$

$$Q_2 = Q_0 - (-\beta A') = Q_0 + \beta A' = Q_0 + \beta \psi n F - Q_0 + \beta (V_a - \psi_1) n F, \quad (389)$$

что снова приведет нас к уравнениям (386) и (387).

Уравнения (386) и (387) справедливы для любого окислительно-восстановительного электрода и показывают зависимость скоростей электродных процессов от потенциала и строения двойного электрического слоя. При этом видно, что на скорость электродного процесса оказывает влияние только часть общего скачка потенциала, приходящаяся на плотную часть двойного электрического слоя (т. е. на зону, где протекает электрохимическая реакция), $\psi = (V_{Me})_{обр} + \Delta V - \psi_1$.

Величины коэффициентов переноса α и $\beta < 1$, а их сумма $\alpha + \beta = 1$. Во многих случаях $\alpha = \beta = 0,5$. Если концентрация раствора достаточно велика, то $\psi_1 \approx 0$, а $V_a \approx \psi$, и уравнения (386) и (387) упрощаются. При любом значении потенциала металла V_{Me} \vec{i} и \overleftarrow{i} имеют определенную величину:

- 1) если $V_{Me} = (V_{Me})_{обр}$, т. е. $\Delta V = 0$, то $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$

и коррозии нет;

- 2) если $V_{Me} \neq (V_{Me})_{обр}$, $\vec{i} \neq \overleftarrow{i}$; если $V_{Me} > (V_{Me})_{обр}$,

т. е. $\Delta V > 0$, то $i_a = \vec{i} - \overleftarrow{i}$ и идет окисление (растворение) металла; если $V_{Me} < (V_{Me})_{обр}$, т. е. $\Delta V < 0$, то $i_k = \overleftarrow{i} - \vec{i}$ и идет восстановление (осаждение) ионов металла;

- 3) при достаточно больших ΔV $i_a \approx \vec{i}$ или $i_k \approx \overleftarrow{i}$.

3. УРАВНЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

На рис. 139 сплошными линиями нанесены зависимости (386) и (387), т. е. частные анодная и катодная поляризационные кривые, а пунктирной линией — суммарная поляризационная кривая, которая пересекает ординату в точке $V_{Me} = (V_{Me})_{обр}$, когда $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$. Правая ветвь этой кривой, т. е. $i_a = f(V)$, соответствует разности $i_a = \vec{i} - \overleftarrow{i}$, а левая, т. е. $i_k = f(V)$, — разности $i_k = \overleftarrow{i} - \vec{i}$.

Для упрощения уравнений примем $\psi_1 \approx 0$.

Для достаточно больших значений поляризаций ΔV (когда $\vec{i} \gg \vec{i}$ и $\vec{i} \gg \vec{i}$) можно написать следующие уравнения суммарной поляризационной кривой:

$$i_a \approx \vec{i} = K_1 \exp \left\{ + \frac{\alpha [(V_{Me})_{обр} + \Delta V] nF}{RT} \right\} = K_1^{\circ} \exp \left(+ \frac{\alpha \Delta V nF}{RT} \right), \quad (390)$$

$$i_k \approx \vec{i} = K_2^{\circ} c' \exp \left\{ - \frac{\beta [(V_{Me})_{обр} + \Delta V] nF}{RT} \right\} = K_2^{\circ} c' \exp \left(- \frac{\beta \Delta V nF}{RT} \right), \quad (391)$$

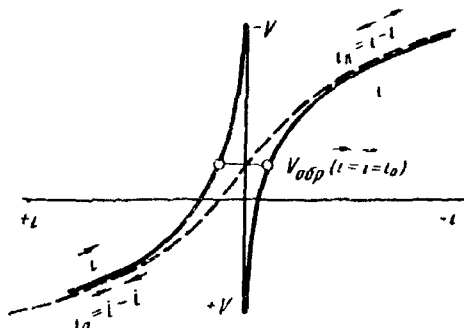


Рис. 139. Поляризационные кривые

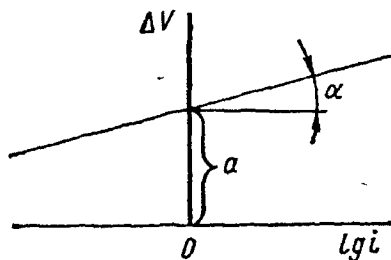


Рис. 140. Поляризационная кривая в координатах $\lg i - \Delta V$

где члены, содержащие $(V_{Me})_{обр}$, введены в новые постоянные K_1 и K_2° .

Если уравнение (390) прологарифмировать:

$$\ln i_a = \ln K_1^{\circ} + \frac{\alpha \Delta V nF}{RT}$$

и решить относительно поляризации, т. е. ΔV , получим

$$\Delta V = - \frac{RT}{\alpha nF} \ln K_1^{\circ} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_a$$

или, принимая

$$- \frac{RT}{\alpha nF} 2,303 \lg K_1^{\circ} = a_1; \quad \frac{RT}{\alpha nF} 2,303 = b_1,$$

получим уравнение, совпадающее с эмпирическим уравнением (365):

$$\Delta V_a = a_1 + b_1 \lg i_a. \quad (391a)$$

Так же может быть получено уравнение для катодной ветви суммарной поляризационной кривой:

$$\Delta V_k = - \frac{RT}{\beta nF} \ln K_2^{\circ} - \frac{RT}{\beta nF} \ln c' + \frac{RT}{\beta nF} \ln i_k$$

или, принимая

$$-\frac{RT}{\beta nF} 2,303 \lg K_2 - \frac{RT}{\beta nF} 2,303 \lg c' = a_2,$$

$$-\frac{RT}{\beta nF} 2,303 = b_2,$$

получим уравнение, аналогичное уравнению (365):

$$\Delta V_{\kappa} = a_2 + b_2 \lg i_{\kappa}. \quad (3916)$$

Уравнения (391a) и (3916) в координатах $\Delta V - f(\lg i)$ дают прямую линию (рис. 140), у которой $\lg \alpha = b$. Численное значение коэффициента b при $\alpha = \beta = 0,5$ и 25°C получаем из уравнения

$$b = \frac{0,118}{n}. \quad (392)$$

По опытному значению коэффициента b уравнений (391a) и (3916) можно, пользуясь уравнением (392), составить суждение о величине n , т. е. числе электронов, принимающих участие в элементарном процессе, ответственном за перенапряжение данного электрохимического процесса.

Для малых значений поляризации ΔV , когда величиной обратной частной реакции пренебрегать нельзя, можно написать следующие уравнения суммарной поляризационной кривой:

$$i_a = \vec{i} - \overleftarrow{i} = K_1 \exp \left\{ \frac{\alpha [(V_{Me})_{\text{обр}} + \Delta V] nF}{RT} \right\} - \\ - K_2 c' \exp \left\{ - \frac{\beta [(V_{Me})_{\text{обр}} + \Delta V] nF}{RT} \right\}; \quad (393)$$

$$i_{\kappa} = \overleftarrow{i} - \vec{i} = K_2 c' \exp \left\{ \frac{\beta [(V_{Me})_{\text{обр}} + \Delta V] nF}{RT} \right\} - \\ - K_1 \exp \left\{ + \frac{\alpha [(V_{Me})_{\text{обр}} + \Delta V] nF}{RT} \right\}. \quad (394)$$

Учитывая, что в условиях равновесия (когда $\Delta V = 0$) $i_a = i_{\kappa} = i_0$, можно написать

$$i_a = i_0 = K_1 \exp \left[+ \frac{\alpha (V_{Me})_{\text{обр}} nF}{RT} \right]. \quad (395)$$

$$i_{\kappa} = i_0 = K_2 c' \exp \left[- \frac{\beta (V_{Me})_{\text{обр}} nF}{RT} \right]. \quad (396)$$

Заменяя соответствующие уравнениям (395) и (396) части уравнений (393) и (394) на i_0 , получаем

$$i_a = i_0 \left[\exp \left(+ \frac{\alpha \Delta V nF}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{\beta \Delta V nF}{RT} \right) \right]; \quad (397)$$

$$i_{\kappa} = i_0 \left[\exp \left(- \frac{\beta \Delta V nF}{RT} \right) - \exp \left(+ \frac{\alpha \Delta V nF}{RT} \right) \right]. \quad (398)$$

Разлагаем экспоненты уравнений (397) и (398) в ряд, ограничиваясь двумя первыми членами ряда (что вследствие малости величины ΔV не вносит большой погрешности):

$$i_a \approx i_0 \left(1 + \frac{\alpha \Delta V n F}{RT} - 1 + \frac{\beta \Delta V n F}{RT} \right) =$$

$$i_0 (\alpha + \beta) \frac{\Delta V n F}{RT} = i_0 \frac{\Delta V n F}{RT}; \quad (399)$$

$$i_k \approx i_0 \left(1 - \frac{\beta \Delta V n F}{RT} - 1 - \frac{\alpha \Delta V n F}{RT} \right) =$$

$$-i_0 (\alpha + \beta) \frac{\Delta V n F}{RT} = -i_0 \frac{\Delta V n F}{RT}, \quad (400)$$

где $\alpha + \beta = 1$.

Решая уравнения (399) и (400) относительно ΔV , находим

$$\Delta V_a \approx \frac{i_a}{i_0} \frac{RT}{nF} = k_1 i_a; \quad (401)$$

$$\Delta V_k \approx \frac{i_k}{i_0} \frac{RT}{nF} = k_2 i_k. \quad (402)$$

т. е. теоретические уравнения совпадают с эмпирическим уравнением (364) для малых поляризаций (низких i_a или i_k).

Из уравнений (401) и (402) следует, что чем меньше ток обмена i_0 данной электрохимической реакции, тем больше электрохимическая поляризация ΔV .

4. ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Электродные процессы электрохимической коррозии металлов обязательно включают в себя, как всякий гетерогенный процесс, помимо электрохимической реакции, стадии массопереноса, осуществляемые диффузией или конвекцией: отвод продукта анодного процесса (ионов металла) от места реакции — поверхности металла, перенос частиц деполяризатора катодного процесса к поверхности металла и отвод продуктов катодной деполяризационной реакции от места реакции — поверхности металла в глубь раствора и т. п. Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется торможениями его отдельных стадий. Если, однако, торможение одной из последовательных его стадий значительно больше других, то суммарная скорость процесса определяется в основном скоростью этой наиболее заторможенной стадии. В коррозионных процессах довольно часты случаи диффузионного или диффузионно-кинетического контроля, т. е. значительной заторможенности стадий массопереноса. В связи с этим диффузионная кинетика представляет теоретический и практический интерес.

А. Н. Щукарев (1896 г.) на примере простейшей диффузионной кинетики растворения твердых тел в жидкостях сформулировал закон:

$$m = k (c_n - c_0) S, \quad (403)$$

где m — количество вещества, растворяющееся в единицу времени; c_n — концентрация насыщенного раствора; c_0 — фактическая концентрация раствора в данный момент времени; S — величина поверхности растворяющегося тела; k — коэффициент пропорциональности.

В дальнейшем было показано, что коэффициент k пропорционален коэффициенту диффузии вещества в жидкости k_d , так что уравнение (403) для m может быть записано, по Нернсту (1904—1905 гг.), в виде

$$m = k_d \frac{c_n - c_0}{\delta} S, \quad (404)$$

где δ — постоянная.

Согласно теории Нернста, к поверхности твердого тела прилегает тонкий слой неподвижной жидкости толщиной δ , в котором происходит диффузия растворяющегося вещества. За пределами этого слоя движение жидкости, увлекающей растворенное вещество, приводит к поддержанию постоянства концентрации во всем остальном объеме раствора. Толщина δ получила название толщины диффузионного слоя Нернста. Она зависит только от скорости перемещения диффундирующего вещества

$$\delta \approx 1/v^n, \quad (405)$$

где v — скорость движения жидкости; $n = 1/2 \div 1$.

Распределение концентраций в диффузионном слое имеет линейный характер (рис. 141).

В обычных условиях перемешивания $\delta = 10^{-2} - 10^{-3}$ см, что соответствует десяткам тысяч молекулярных слоев. Такой слой не может удерживаться молекулярными силами. Кроме того, прямые опыты показали, что на расстояниях порядка 10^{-5} см от твердой стенки наблюдается движение жидкости, а следовательно, линейный закон распределения концентрации теряет свое обоснование. Теория Нернста не позволяет оценить значение потока m теоретически, так как толщина δ в ней не вычисляется, поэтому теория является только качественной, а не количественной. Уравнение (404) позволяет найти значение δ , исходя из известных величин m , концентраций c_n и c_0 и известного коэффициента диффузии k_d , а затем производить количественные расчеты.

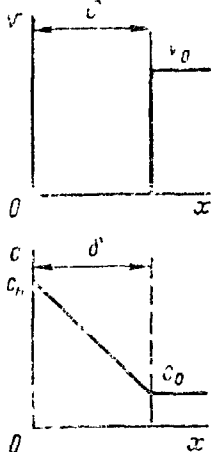


Рис. 141 Зависимость скорости движения жидкости v и концентрации раствора c от расстояния (по Нернсту)

Скорость диффузии в приэлектродном слое в направлении x , нормальном к поверхности электрода, дается *первым законом Фика*:

$$\frac{dm}{dt} = -k_d \frac{dc}{dx} S, \quad (406)$$

где $\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации; $S = S_{Me}$ — сечение потока диффузии, равное площади электрода.

Учитывая, что $\frac{dc}{dx} < 0$, и полагая $S = 1 \text{ см}^2$, можно получить удельную скорость диффузии:

$$\frac{dm}{dt} = k_d \frac{dc}{dx}. \quad (407)$$

Если принять, по Нернсту, линейное изменение концентрации, можно уравнение (107) записать следующим образом:

$$\frac{dm}{dt} = k_d \frac{\Delta c}{\Delta x}. \quad (408)$$

При толщине диффузионного слоя δ (расстояние, на котором c претерпевает линейное изменение от c_0 до c — рис. 142) и разности концентраций $c_0 - c$, предполагая молекулярную диффузию в слое толщиной δ и конвективный перенос в остальном объеме электролита, получим следующее уравнение:

$$\frac{dm}{dt} = k_d \frac{c_0 - c}{\delta}. \quad (409)$$

Если m — число грамм-ионов, перенесенных диффузией к (или от) 1 см^2 поверхности электрода, то для плотности тока, которая может поддерживаться диффузией, можно написать следующее уравнение:

$$i = \frac{dm}{dt} nF, \quad (410)$$

где n — число электронов на одну частицу, молекулу или ион реагирующего вещества, исчезающих (или освобождающихся) при электродном процессе.

Если в это уравнение подставить значение dm/dt из уравнения (409), получим

$$i = k_d \frac{(c_0 - c)}{\delta} nF. \quad (411)$$

При выводе уравнения (411) предполагали, что вещество, в том числе и ионы, подводится к электроду только диффузией; однако часть ионов может доставляться к электроду нормальным процессом

переноса в электрическом поле — *миграцией*. Если, например, n_+ — число переноса разряжающегося катиона в пределах диффузионного слоя, то удельная скорость, с которой ионы подводятся миграцией к электроду, равна n_+i/nF . В стационарном состоянии скорость переноса ионов равна сумме скоростей диффузии и миграции, так что

$$\frac{i}{nF} = k_d \frac{(c_0 - c)}{\delta} + \frac{n_+i}{nF},$$

откуда

$$i = \frac{k_d nF}{(1 - n_+)} \delta (c_0 - c). \quad (411a)$$

Заменив множитель $k_d nF (1 - n_+) \delta$ в уравнении (411a) на k , получим $i = k (c_0 - c)$.

Наибольший (предельный) диффузионный ток наблюдается, когда $c \approx 0$ (например, когда каждый приближающийся к электроду ион немедленно вступает в электрохимическую реакцию):

$$i_d = k_d \frac{c_0}{\delta} nF \quad (412)$$

или для ионов (например, катионов), переносимых, помимо диффузии, частично и миграцией:

$$i_d = k_d \frac{c_0}{(1 - n_+) \delta} nF, \quad (412a)$$

где i_d — предельная диффузионная плотность тока.

При проведении расчетов по диффузионной кинетике особое внимание следует обратить на соответствие размерности всех входящих в уравнение величин, в частности, на размерность концентрации, которая при размерности k_d см²/с, δ см должна быть выражена в г-моль или г-ион/см³.

Конвективная диффузия (диффузия в движущейся жидкости)

Движение жидкости относительно электрода стабилизирует толщину диффузионного слоя δ и делает ее меньше, что соответствует конвективной диффузии, т. е. диффузии в движущейся жидкости. Увеличение скорости перемещения жидкости приводит к ускорению диффузии. *Теория диффузии в движущейся жидкости* разрабатывалась в работах ряда исследователей (Д. А. Франк-Каменецкого, Эйкена, В. Г. Левича) и была сформулирована В. Г. Левичем¹.

Из гидродинамики известно, что скорость жидкости, обтекающей твердую поверхность, только в непосредственной близости от нее равна нулю, а далее постепенно возрастает и достигает величины, свойственной потоку жидкости (рис. 143). Этот слой жидкости с постепенно нарастающей от нуля до v_0 скоростью движения, толщиной δ , называют *граничным слоем Прандтля*.

¹ Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Изд-во АН СССР, 1952. 537 с. с ил.

Из гидродинамической теории следует, что толщина граничного слоя Прандтля зависит от скорости движения жидкости относительно твердого тела v_0 и кинематической вязкости жидкости ν ($\nu = \frac{\text{Вязкость жидкости}}{\text{Плотность жидкости}}$). Кроме того, эта толщина зависит от расстояния рассматриваемой точки x от точки набегания струи на плоский электрод (рис. 144). По мере увеличения этого расстояния x толщина δ возрастает, согласно уравнению

$$\delta = 5,2 \sqrt{\frac{\nu x}{v_0}}, \quad (113)$$

до какого-то расстояния x , после чего она стабилизируется, т. е. $\delta = \text{const.}$

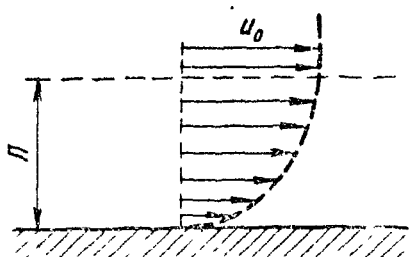


Рис. 113. Распределение скорости движения жидкости вблизи поверхность твердого тела

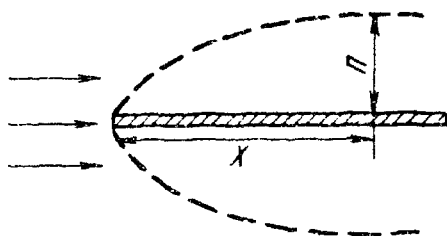


Рис. 114. Изменение толщины граничного слоя Прандтля вдоль поверхности пластинки, обтекаемой жидкостью

Перенос вещества в движущейся жидкости обусловлен двумя разными механизмами:

1) при наличии разности концентраций в жидкости возникает *молекулярная диффузия*, т. е. самопроизвольное выравнивание концентрации;

2) частицы растворенного в жидкости вещества увлекаются последней в процессе ее движения (*конвекции*) и переносятся вместе с ней.

Совокупность обоих этих процессов называют *конвективной диффузией* вещества в жидкости.

На рис. 145 показаны конвекционные потоки, возникающие в называемой обычно неподвижной (неперемешиваемой) теплой воде вследствие охлаждения последней возле стенок сосуда, что делает ее более тяжелой и заставляет опускаться вниз, а на ее место поступает более теплая вода из центральной части сосуда. Это самоперемешивание неподвижной жидкости можно наблюдать, если в ней имеются пылинки или другие мелкие частицы (например, волоски ваты) при пропускании через сосуд яркого света, например солнечного. При приближении температуры общей массы воды к комнатной эти конвекционные потоки ослабевают, но поддерживаются за счет охлаждения воды ее испарением с поверхности (скрытая теплота испарения воды $Q_{\text{исп}} = 539$ кал/г). Если в сосуде не вода, а раствор, то вследствие испарения воды с поверхности происходит дополнительное (помимо охлаждения)

утяжеление его поверхностного слоя в результате изменения концентрации, сопровождающееся опусканием вниз. Все это снижает воспроизводимость результатов опытов по диффузии в неподвижных растворах из-за непостоянства толщины граничного слоя Прандтля жидкости у поверхности твердого тела (электрода) и толщины части ее, называемой *диффузионным* слоем.

Более воспроизводимые результаты получаются для перемешиваемой с определенной контролируемой скоростью жидкости и, в частности, для вращающегося дискового электрода, для которого и была в первую очередь сформулирована теория конвективной диффузии.

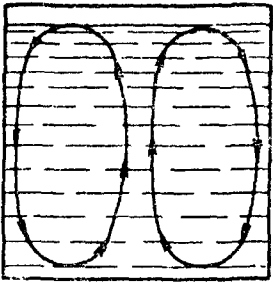


Рис. 145. Конвекционные потоки в неподвижной теплой воде

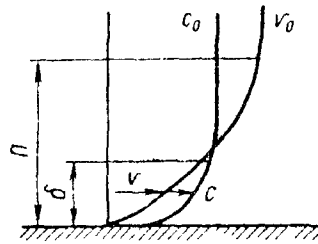


Рис. 146. Распределение концентрации и касательная слагающая скорости движения жидкости у поверхности твердого тела

В объеме жидкого электролита с постоянной концентрацией перенос вещества осуществляется конвекцией, т. е. движением жидкости. При наличии градиента концентрации в слое жидкости становится возможным перенос молекулярной диффузией.

Таким образом, в *граничном слое Прандтля* при наличии в нем градиента концентрации массоперенос осуществляется двумя разными параллельно протекающими путями. Суммарная скорость процесса массопереноса определяется скоростью протекания каждого элементарного процесса переноса. Если, однако, торможение одного из этих параллельных процессов значительно меньше торможения другого, то суммарная скорость массопереноса определяется в основном скоростью этого наименее заторможенного, т. е. быстрого, процесса переноса. Скорость конвективного массопереноса в граничном слое Прандтля снижается по мере уменьшения скорости движения v в нем жидкости (см. рис. 143) и его роль в определении суммарной скорости массопереноса тоже уменьшается, а роль молекулярной диффузии возрастает. Начиная с какого-то расстояния от твердой поверхности δ молекулярный перенос вещества становится преобладающим по сравнению с конвективным переносом, который преобладает в части слоя Прандтля ($P - \delta$).

Таким образом, диффузионный слой, являющийся частью слоя Прандтля, не неподвижный, а движущийся с уменьшающейся до

пуля скоростью, но массоперенос в нем осуществляется в основном за счет молекулярной диффузии, которая значительно превосходит массоперенос за счет конвекции (движения) жидкости, т. е. это область наиболее резкого изменения концентрации вещества (рис. 146).

Теория конвективной диффузии учитывает молекулярную диффузию, идущую как поперек слоя, так и в тангенциальном направлении, вдоль него, и дает для толщины диффузионного слоя следующее уравнение:

$$\delta \approx \left(\frac{k_d}{\nu} \right)^{1/3} \Pi = \frac{\Pi}{Pr^{1/3}}, \quad (414)$$

где $Pr = \nu / k_d$ — безразмерное число Прандтля, которое у воды и сходных с ней жидкостей равно примерно 10^3 , а в вязких жидкостях достигает значения порядка 10^6 и более.

Таким образом, при $Pr \approx 10^3$ толщина диффузионного пограничного слоя составляет примерно десятую часть слоя Прандтля. Поэтому, как следует из теории, касательная слагающая скорости движения жидкости на границе диффузионного пограничного слоя составляет около 10% значения скорости движения жидкости вдали от твердой поверхности.

Комбинируя уравнения (413) и (414), получаем

$$\delta \approx k_d^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{x}{\nu_0}}. \quad (415)$$

Расчеты показывают, что в пределах диффузионного пограничного слоя концентрация раствора быстро изменяется (см. рис. 146). В первом приближении закон изменения концентрации можно считать линейным (т. е. $\sim dc/dx = \Delta c/\delta$). Поэтому уравнение для диффузионного потока m на единицу поверхности электрода можно приближенно представить в следующем виде:

$$m = k_d \frac{c_0}{\delta},$$

т. е. в таком же виде, как и в теории [Нернста {уравнение (404)}, но δ в нем является вполне определенной функцией свойств жидкости и скорости ее движения, а также коэффициента диффузии, т. е. зависит от природы диффундирующего вещества. В случае, когда диффундирует одновременно несколько веществ, при данных условиях перемешивания одновременно существует несколько пограничных слоев. Кроме того, по зависимости δ от k_d (414) диффузионный поток пропорционален не k_d , а $k_d^{2/3}$.

При зависимости коэффициента диффузии от кинематической вязкости

$$k_d = \frac{\text{const}}{\nu}, \quad (416)$$

диффузионный поток данного сорта частиц в растворах с различной вязкостью изменяется как $1 \nu^{5,0}$. Зависимость диффузионного потока m от температуры дается уравнением

$$m \approx \exp\left(-\frac{5Q_v}{6RT}\right), \quad (417)$$

где Q_v — энергия активации для вязкости жидкости.

Соответственно температурная зависимость δ дается уравнением

$$\delta \approx \exp\left(-\frac{Q_v}{6RT}\right), \quad (418)$$

а зависимость толщины слоя Прандтля Π от угловой скорости вращения ω дискового электрода — уравнением

$$\Pi = 2,6 \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}. \quad (419)$$

Уравнения для смешанной кинетики (диффузионно-кинетического контроля процесса) имеют более сложный вид.

Так как толщина диффузионного слоя δ зависит от расстояния x до переднего края обтекаемой потоком жидкости пластинки [см. рис. 146 и уравнение (415) I], различные точки этой пластинки не равнодоступны в диффузионном отношении (рис. 147): тангенциальный перенос вещества движущейся жидкостью весьма существенно увеличивает эффективность диффузионного потока, который у переднего края пластинки больше, чем у заднего.



Рис. 147. Диффузионный поток m на различных расстояниях x от края пластинки

При постоянном режиме перемешивания, диффузии определенных частиц и постоянной температуре толщина диффузионного слоя $\delta = \text{const}$; при этом изменение концентрации в диффузионном слое, как указывалось выше, почти линейно, что делает приемлемым уравнение (404).

Концентрационная поляризация

Замедленность диффузионной стадии электрохимического процесса приводит, как это отмечалось выше (см. с. 196), к возникновению концентрационной поляризации, значение которой для неконцентрированных растворов можно представить уравнением, соответствующим э. д. с. концентрационного элемента:

$$\Delta V_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \cdot 2,303 \lg \frac{c}{c_0}, \quad (420)$$

где c — концентрация диффундирующего вещества вблизи поверхности корродирующего металла; c_0 — то же, в объеме раствора.

Согласно уравнению (411), можно написать для смешанного диффузионно-кинетического и чисто диффузионного ($c \approx 0$) контролей следующие уравнения:

$$i = k(c_0 - c); \quad (421)$$

$$i_d = kc_0, \quad (422)$$

где i_d — предельная диффузионная плотность тока.

Находим из этих уравнений значения c_0 и c :

$$c_0 = i_d/k; \quad c = \frac{i_d - i}{k},$$

и, подставляя их в уравнение (420), получаем для неконцентрированных растворов уравнение

$$\Delta V_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \left(1 - \frac{i}{i_d} \right). \quad (423)$$

График этой зависимости приведен на рис. 148.

Концентрационная поляризация всегда имеет место при электрохимических электродных процессах, увеличивая значение поляризации данного процесса на меньшую или большую величину ($\Delta V > \Delta V_{\text{э-х}}$), а часто (при высоких, близких к i_d плотностях тока) определяет суммарную скорость процесса (*диффузионный контроль процесса*).

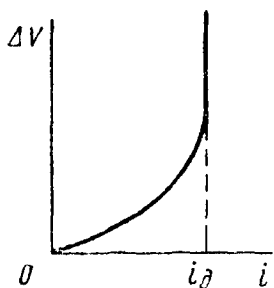


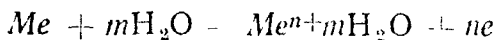
Рис. 148. Зависимость концентрации поляризации от плотности тока

Смешанная поляризация

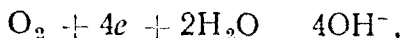
Если заторможенности электродной реакции и диффузии соизмеримы, то суммарная скорость электрохимического процесса будет зависеть от обеих этих стадий (*смешанный диффузионно-кинетический контроль*), т. е. поляризация процесса будет смешанной. Этот случай поляризации будет рассмотрен в дальнейшем на широко распространенном примере кислородной деполяризации (см. с. 240).

5. ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ

Анодная реакция окисления металла (271)



и катодная реакция ассимиляции электронов, например реакции кислородной деполяризации (342)



являются первичными процессами электрохимической коррозии металлов, а их продукты (Me^{n+} , mH_2O и OH^-) — первичными продуктами коррозии.

При электрохимической коррозии металлов веро-подобно с первичными процессами все южно происходят *вторичные процессы* — взаимодействие первичных продуктов коррозии друг с другом или с электролитом и растворенными в нем газами с образованием пленок *вторичных трудно растворимых продуктов коррозии*.

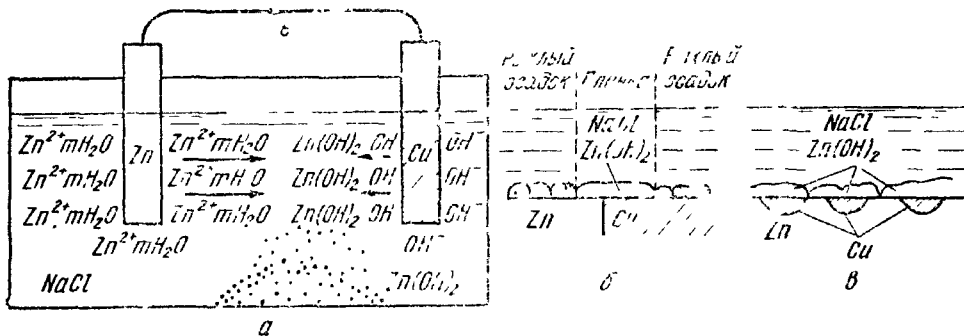
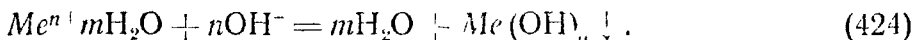


Рис. 149. Образование вторичного продукта коррозии цинка в водном растворе NaCl: а — осадка $Zn(OH)_2$ при работе гальванической пары Zn—Cu; б — пленки $Zn(OH)_2$ в месте контакта Zn—Cu и осадка; в — пленки $Zn(OH)_2$ при работе микропар Zn—Cu

Так, ионы многих металлов (Al, Fe, Mg, Ni и др.) при определенных значениях pH среды образуют труднорастворимые гидраты окислов (рис. 149):



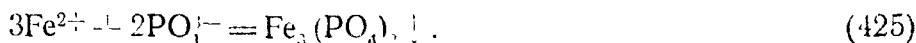
В табл. 30 приведены значения pH начала осаждения гидроксидов металлов.

Таблица 30

pH начала осаждения гидроксидов металлов (по Бриттону)

$Me(OH)_n$	pH	$Me(OH)_n$	pH	$Me(OH)_n$	pH	$Me(OH)_n$	pH
Fe(OH) ₃	2	Pb(OH) ₂	5,0	Fc(OH) ₂	5,5	Ni(OH) ₂	8,0
Zr(OH) ₂	2	Zn(OH) ₂	5,2	Vc(OH) ₂	5,7	Mn(OH) ₂	8,5—8,7
Sn(OH) ₂	3	Cr(OH) ₃	5,3	Cd(OH) ₂	6,7	AgOH	9,0
Al(OH) ₃	4,1	Cu(OH) ₂	5,3	Co(OH) ₂	7,5—8,0	Mg(OH) ₂	10,5

Железо в фосфорнокислых средах образует труднорастворимый фосфат:



Свинец в растворах H_2SO_4 и ее солей образует нерастворимый сульфат:



Произведение растворимости L некоторых труднорастворимых в воде электролитов при $p = 1$ атм

Электролит	$t, ^\circ\text{C}$	L	Электролит	$t, ^\circ\text{C}$	L	Электролит	$t, ^\circ\text{C}$	L
Ag_2AsO_2	25	$1,5 \cdot 10^{-19}$	CdS	25	$1,2 \cdot 10^{-28}$	NiCO_3	25	$1,35 \cdot 10^{-7}$
Ag_2AsO_4	25	$1,0 \cdot 10^{-19}$	CoCO_3	25	$1,45 \cdot 10^{-17}$	Ni(OH)_2	25	$1,6 \cdot 10^{-14}$
AgBO_2	25	$3,6 \cdot 10^{-3}$	Co(OH)_2	25	$1,3 \cdot 10^{-15}$	$\text{NiS-}\sigma$	18	$3 \cdot 10^{-21}$
AgBr	25	$6 \cdot 10^{-13}$	Co(OH)_3	25	$2,5 \cdot 10^{-43}$	$\text{NiS-}\beta$	20	$1,1 \cdot 10^{-27}$
AgBrO_3	25	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$\text{CoS-}\alpha$	25	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$\text{NiS-}\gamma$	18	$1,1 \cdot 10^{-24}$
AgCH_2COO	25	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$\text{CoS-}\beta$	25	$1,9 \cdot 10^{-37}$	PbBr_2	25	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$\text{AgC}_6\text{H}_5\text{COO}$	20	$8 \cdot 10^{-5}$	$\text{CoS-}\gamma$	18	$3,0 \cdot 10^{-26}$	$\text{Pb(BrO}_3)_2$	25	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$\text{AgC}_6\text{H}_7\text{OHCOO}$	20	$1,4 \cdot 10^{-5}$	Cr(OH)_2	18	$2,0 \cdot 10^{-27}$	PbCO_3	25	$7,24 \cdot 10^{-14}$
$\text{AgC}_6\text{H}_5\text{COO}$	25	$9 \cdot 10^{-5}$	Cr(OH)_3	25	$6,7 \cdot 10^{-31}$	Pb(COO)_2	25	$3,5 \cdot 10^{-11}$
AgCN	25	$7 \cdot 10^{-15}$	CuBr	25	$5,3 \cdot 10^{-9}$	PbCl_2	25	$1,7 \cdot 10^{-5}$
AgCNO	19	$2,3 \cdot 10^{-15}$	CuCNS	25	$4 \cdot 10^{-14}$	PbClF	25	$2,8 \cdot 10^{-9}$
AgCNS	25	$1,16 \cdot 10^{-12}$	CuCO_3	25	$2,36 \cdot 10^{-11}$	PbCrO_4	25	$1,8 \cdot 10^{-14}$
AgCNSe	19	$4,0 \cdot 10^{-18}$	Cu(COO)_2	25	$2,87 \cdot 10^{-8}$	PbF_2	27	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Ag_2CO_3	25	$6,15 \cdot 10^{-12}$	CuCl	25	$1,8 \cdot 10^{-7}$	PbHPO_4	25	$1,2 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ag}_2(\text{COO})_2$	25	$1,1 \cdot 10^{-11}$	CuCl_2	25	$2,9 \cdot 10^{-8}$	PbI_2	25	$8,7 \cdot 10^{-9}$
AgCl	25	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CuI	25	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Pb(IO}_3)_2$	26	$2,6 \cdot 10^{-13}$
Ag_2CrO_4	25	$4,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Cu(IO}_3)_2$	25	$1,4 \cdot 10^{-7}$	PbO	25	$5,5 \cdot 10^{-16}$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	25	$2 \cdot 10^{-7}$	Cu_2O	25	$1,2 \cdot 10^{-15}$	PbO_2	25	$1 \cdot 10^{-84}$
$\text{Ag}_2[\text{Fe(CN)}_6]$	25	$9,8 \cdot 10^{-26}$	Cu(OH)_2	25	$5,6 \cdot 10^{-21}$	Pb_2O_4	25	$5,3 \cdot 10^{-51}$
$\text{Ag}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$	25	$1,5 \cdot 10^{-41}$	Cu_2S	25	$2,6 \cdot 10^{-35}$	Pb(OH)_2	25	$1,0 \cdot 10^{-10}$
AgI	25	$1,5 \cdot 10^{-16}$	CuS	25	$3,2 \cdot 10^{-38}$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	25	$1,5 \cdot 10^{-32}$
AgIO_3	25	$4,2 \cdot 10^{-8}$	FeCO_3	25	$2,11 \cdot 10^{-11}$	PbS	25	$6,8 \cdot 10^{-29}$
AgMnO_4	25	$3,1 \cdot 10^{-11}$	Fe(COO)_2	25	$2,1 \cdot 10^{-17}$	PbSO_4	25	$1,8 \cdot 10^{-8}$
Ag_2MoO_4	18	$3,1 \cdot 10^{-11}$	Fe(OH)_2	25	$1,65 \cdot 10^{-11}$	Pb(OH)_2	25	$1 \cdot 10^{-14}$
AgNO_2	25	$7,2 \cdot 10^{-4}$	Fe(OH)_3	25	$4 \cdot 10^{-38}$	Pt(OH)_2	25	$1 \cdot 10^{-31}$
AgOH	25	$1,93 \cdot 10^{-8}$	FeS	25	$3,8 \cdot 10^{-26}$	PtS	25	$1 \cdot 10^{-65}$
Ag_3PO_4	20	$1,46 \cdot 10^{-21}$	Fe_2S_3	22	$1,0 \cdot 10^{-88}$	RaSO_4	25	$4,2 \cdot 10^{-13}$
Ag_2S	25	$5,9 \cdot 10^{-52}$	Ga(OH)_3	25	$5 \cdot 10^{-37}$	H_2SiO_4	25	$1 \cdot 10^{-11}$
Ag_2SO_4	25	$7,7 \cdot 10^{-5}$	GeO_2	25	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Sn(OH)_2	25	$5 \cdot 10^{-26}$
Ag_2HVO_4	20	$2 \cdot 10^{-14}$	Ir_2O_3	25	10^{-45}	Sn(OH)_4	20	$1 \cdot 10^{-56}$
Ag_3VO_4	20	$5 \cdot 10^{-7}$	MgCO_3	25	$1,0 \cdot 10^{-8}$	SnS	25	$1,0 \cdot 10^{-27}$
AgWO_4	18	$5,2 \cdot 10^{-10}$	Mg(COO)_2	18	$8,6 \cdot 10^{-5}$	Th(OH)_4	25	$1 \cdot 10^{-76}$
Al(OH)_3	25	$1,9 \cdot 10^{-33}$	MgF_2	27	$6,4 \cdot 10^{-9}$	Ti_2O_3	25	$1 \cdot 10^{-46}$
H_2AlO_3	25	$3,7 \cdot 10^{-15}$	$\text{Mg(FO}_3)_2$	18	$3 \cdot 10^{-17}$	Ti(OH)_2	25	$1 \cdot 10^{-36}$
Au(OH)_3	25	$8,5 \cdot 10^{-46}$	MgNH_4PO_4	25	$2,5 \cdot 10^{-12}$	ZnCO_3	25	10^{-10}
Be(OH)_2	25	$2,7 \cdot 10^{-19}$	Mg(OH)_2	25	$5,5 \cdot 10^{-12}$	Zn(COO)_2	25	$7,5 \cdot 10^{-9}$
H_2BeO_2	25	$2 \cdot 10^{-30}$	MgS	25	$2,0 \cdot 10^{-15}$	Zn(OH)_2	25	$4,5 \cdot 10^{-17}$
CdCO_3	25	$1,82 \cdot 10^{-14}$	MnCO_3	25	$5,05 \cdot 10^{-10}$	$\text{ZnS-}\alpha$	25	$7,4 \cdot 10^{-27}$
Cd(COO)_2	27	$2,1 \cdot 10^{-8}$	Mn(OH)_2	18	$1,3 \cdot 10^{-18}$	$\text{ZnS-}\beta$	25	$1,1 \cdot 10^{-34}$
Cd(OH)_2	25	$7,4 \cdot 10^{-15}$	MnS	25	$1,1 \cdot 10^{-15}$	ZrO(OH)_2	25	$1 \cdot 10^{-26}$

Железо с крепкой (70%-ной) H_2SO_4 образует нерастворимый в ней сульфат:



Железо и магний в крепких растворах HF образуют нерастворимые в HF фториды:



В табл. 31 приведены произведения растворимости некоторых труднорастворимых в воде соединений металлов.

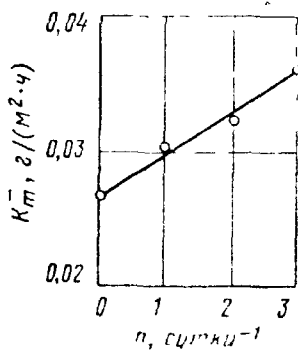
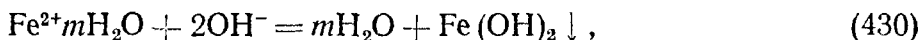
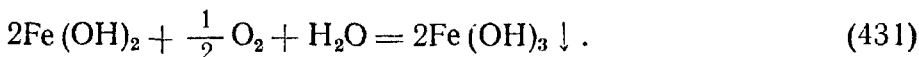


Рис. 150. Влияние частоты n удаления продуктов коррозии на среднюю скорость коррозии низкоуглеродистой стали K_m за 200 ч в перемешиваемом нейтральном 1%-ном растворе NaCl при 23°C .

Вторичные продукты коррозии металлов могут претерпевать дальнейшие изменения. Так, железо при коррозии в средах с $\text{pH} > 5,5$ образует труднорастворимый в воде вторичный продукт коррозии — гидрат закиси железа белого цвета:

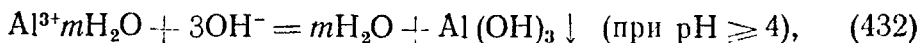


который, взаимодействуя с растворенным в электролите кислородом, образует еще более труднорастворимый гидрат окиси железа бурого цвета:



Эти вторичные продукты коррозии железа $[\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3]$ могут претерпевать дальнейшие превращения с образованием сложных гидратированных окислов $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — ржавчины.

При коррозии алюминия имеет место вторичный процесс:



а в некоторых случаях — дальнейшее изменение гидрата окиси алюминия:



Пленки вторичных труднорастворимых продуктов коррозии металлов обладают большими или меньшими защитными свойствами и часто придают металлу повышенную коррозионную стой-

кость (Al и Zn в нейтральных растворах, Pb в H_2SO_4 , Fe и Mg в крепкой HF и пр.). Ржавчина на стали также обладает некоторыми защитными свойствами (рис. 150).

Пленки вторичных труднорастворимых продуктов коррозии заметно затрудняют диффузионные процессы (толщина таких пленок является часто дополнительной толщиной диффузионного слоя), увеличивая их роль в общем торможении процесса и способствуя часто наступлению диффузионного контроля процесса.

Глава 11

АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Как уже говорилось, электрохимическое саморастворение (коррозия) металла является сложным процессом, но собственно коррозия (растворение) реализуется в анодном процессе ионизации металла.

1. АНОДНАЯ РЕАКЦИЯ ИОНИЗАЦИИ МЕТАЛЛА

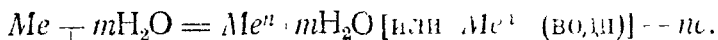
По Нернсту (1890 г.), реакция ионизации металла в электролите выглядит следующим образом:



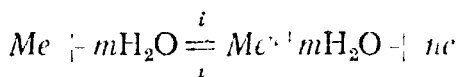
Нернст полагал, что электродный потенциал металла возникает в результате обмена ионами между металлом и раствором, но в качестве движущих сил этого обмена ионами Нернстом были приняты электролитическая упругость растворения металла P и осмотическое давление растворенного вещества π . На этой основе им была создана качественная картина возникновения скачка потенциала на границе металл—раствор и количественная зависимость величины скачка этого потенциала для металлических электродов первого рода от концентрации раствора. Из теории Нернста, в частности, следовал вывод о независимости стандартных («нормальных») потенциалов электродов от природы растворителя, поскольку величина электролитической упругости растворения P , определяющая нормальный (или стандартный) потенциал металла, не являлась функцией свойств растворителя, а зависела только от свойств металла.

В 1914 г. Л. В. Писаржевским было дано новое толкование электродных процессов, позволившее заменить формальную схему осмотической теории Нернста реальной физической картиной. Несколько позже (1926 г.) аналогичные идеи высказали Н. А. Изгарыштым и А. И. Бродским. По Л. В. Писаржевскому, причинами перехода ионов металла в раствор являются диссоциация атомов металла на ионы и электроны и стремление образовавшихся ионов сольватироваться, т. е. вступать в соединение с растворителем. Необходимо, следовательно, учитывать два равновесия: одно — между атомами металла и продуктами его распада (ионы и электроны) и другое — при сольватации (в водных растворах — гидратации). Таким образом, потенциал металла, погруженного в раствор, зависит от обоих процессов и состоит из двух слагаемых, одно из которых зависит от свойств металла, а второе — от свойств как металла, так и растворителя. Эти новые взгляды, основанные на электронных представлениях, качественно совпадают с современными представлениями, которые, таким образом, были предвосхищены Л. В. Писаржевским задолго до квантовой механики, статистики Ферми и других современных теоретических методов

С учетом идей Л. В. Писаржевского, Н. А. Изгарышева и других реакция ионизации металла в электролитах в общем ее виде стала выглядеть применительно к водным растворам следующим образом (271):



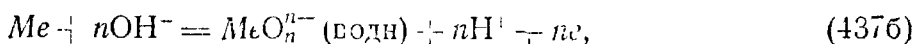
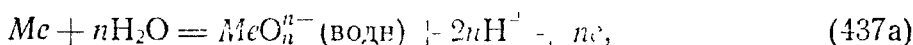
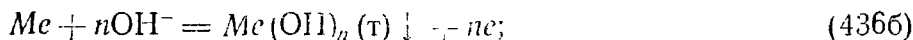
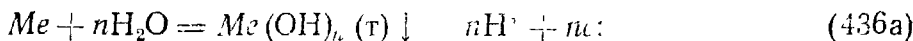
По теории необратимых (стационарных) электродных потенциалов металлов А. Н. Фрумкина (см. с. 176), электрохимическое саморастворение (коррозия) металла является результатом нарушения равновесного обмена катионами между металлом и раствором:



и протекает со скоростью $i_a = \vec{i} - \overleftarrow{i}$, которая в случаях, когда $\vec{i} \gg \overleftarrow{i}$, становится приближенно равной скорости частной анодной реакции, т. е. $i_a \approx \vec{i}$.

2. АНОДНЫЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛА И ВОДНОГО РАСТВОРА

Все анодные реакции, протекающие с участием металла и водного раствора, не содержащего комплексобразующих или осаждающих анионов (за исключением иона гидроксила), можно представить в виде одного из следующих общих уравнений:



где Me^{n+} (водн.) и MeO_n^{n-} (водн.) -- растворимые в воде катионы и соответственно оксианионы, ассоциированные с соответствующим числом молекул воды; $Me(OH)_n$ (т) -- слабо растворимая твердая гидроокись, способная гидратироваться или терять молекулы воды с образованием мономерных или полимерных окислов или гидроокислов.

Аналогичный вид имеют уравнения для гидроксинокислов и оксианионов металла, содержащих гидроксильные группы. Каждые два процесса, представленные уравнениями (436a) и (436b), а также (437a) и (437b), с термодинамической точки зрения идентичны, за исключением выбора стандартных состояний, хотя они предполагают различные пути протекания реакций. Во всех случаях уравнения описывают процессы в общем виде без детального рассмотрения промежуточных механизмов.

Для многих металлов электродные потенциалы полуэлементов, для которых осуществляются обратимые реакции, соответствующие процессам (435)–(437б), измерены или вычислены из других термодинамических величин.

Данные об этих реакциях, а также растворимости анионов и гидроокисей были представлены в виде равновесных диаграмм зависимости изменения потенциала электродов и растворимости твердых фаз от рН раствора: для железа — Пурбе (1938 г.), а для меди — А. И. Шульциным (1941 г.). Пурбе и его школа собрали, оценили и сопоставили такие данные для многих металлов и составили соответствующие диаграммы — диаграммы Пурбе¹.

3. ДИАГРАММЫ ПУРБЕ

Диаграммы Пурбе (диаграммы состояния системы металл—вода) могут быть использованы для установления границ термодинамической возможности протекания электрохимической коррозии металлов и решения некоторых других вопросов. Эти диаграммы представляют собой графики зависимости обратимых электродных потенциалов (в вольтах по водородной шкале) от рН раствора для соответствующих равновесий с участием электронов (горизонтальные линии) и электронов и ионов H^+ или OH^- (наклонные линии); на этих же диаграммах показаны (вертикальными линиями) равновесия с участием ионов H^+ или OH^- , но без участия электронов (значения рН гидратообразования). На рис. 151 приведена диаграмма Пурбе для системы алюминий—вода, соответствующая уравнениям табл. 32.

Диаграммы состоят из областей, разграниченных кривыми равновесия. Положение этих кривых часто зависит от активности не только водородных, но и других ионов, участвующих в установлении равновесия в растворе. В этих случаях вместо одной кривой на диаграмме нанесено семейство кривых, каждая из которых отвечает определенной активности соответствующих ионов, значение логарифма которой приведено на каждой кривой. Отсутствию коррозии отвечает условная граница $a_{Me^{n+}} < 10^{-6}$ (или $Ig a_{Me^{n+}} < -6$).

Каждой области диаграммы соответствует одно термодинамически устойчивое состояние. Так, в области, расположенной в нижней части диаграммы системы $Al-H_2O$ (см. рис. 151), наблюдается металлическое состояние; здесь металлический алюминий термодинамически устойчив и не подвержен коррозии.

Области в левой части диаграммы, расположенной выше линий *б*, соответствуют термодинамически устойчивое состояние алюминия в виде иона Al^{3+} в растворе. Металлический алюминий, находящийся в условиях, отвечающих какой-либо точке этой области, термодинамически не устойчив и будет с той или иной скоростью корродировать с образованием иона Al^{3+} .

¹ Справочник химика. Т. III. М.—Л., «Химия», 1964, с. 755—825.

Данные о равновесии в системе алюминий—вода (электродные потенциалы pH гидратообразования) при 25 °С в атмосфере воздуха (по Пурбе)

Обозначение на рис. 151	Равновесие	Уравнение равновесия
<i>a</i>	$\text{H}_2 - 2\text{H}^+ + 2e \quad (p_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм})$	$(V_{\text{H}_2})_{\text{обр}} = 0,186 - 0,0591 \text{ pH}, \text{ В}$
<i>б</i>	$2\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \quad (p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ атм})$	$(V_{\text{O}_2})_{\text{обр}} = 1,218 - 0,0591 \text{ pH}, \text{ В}$
	$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} - \text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+$	$\lg(a_{\text{AlO}_2^-}/a_{\text{Al}^{3+}}) = -20,30 - 4 \text{ pH}$
<i>1'</i>	$\text{Al}^{3+}/\text{AlO}_2^-$	$\text{pH} = 5,07$
	$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e \quad (\text{не гидрат})$	$V_{\text{обр}} = -1,550 - 0,0591 \text{ pH}, \text{ В}$
	$\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e \quad (\text{гидрат})$	$V_{\text{обр}} = -1,471 - 0,0591 \text{ pH}, \text{ В}$
<i>3</i>	$2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \quad (\text{не гидрат})$	$\lg a_{\text{Al}^{3+}} = 5,70 - 3 \text{ pH}$
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \quad (\text{гидрат})$	$\lg a_{\text{Al}^{3+}} = 9,66 - 3 \text{ pH}$
<i>4</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{AlO}_2^- + 2\text{H}^+ \quad (\text{не гидрат})$	$\lg a_{\text{AlO}_2^-} = -14,60 - \text{pH}$
	$\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \quad (\text{гидрат})$	$\lg a_{\text{AlO}_2^-} = -10,64 - \text{pH}$
<i>5</i>	$\text{Al} - \text{Al}^{3+} + 3e$	$(V_{\text{Al}})_{\text{обр}} = -1,663 - 0,0197 \lg a_{\text{Al}^{3+}}, \text{ В}$
<i>6</i>	$\text{Al} - 2\text{H}_2\text{O} - \text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e$	$V_{\text{обр}} = -1,262 - 0,0788 \text{ pH} - 0,0197 \lg a_{\text{AlO}_2^-}, \text{ В}$

Средняя область диаграммы, расположенная выше линии 2, соответствует твердому окислу Al_2O_3 или твердому гидрату окиси $\text{Al}(\text{OH})_3$. Алюминий, находящийся в условиях какой-нибудь точки в этой области, также термодинамически неустойчив, но будет корродировать с образованием защитной пленки Al_2O_3 или защитной пленки $\text{Al}(\text{OH})_3$, которые тормозят протекание процесса.

Область в правой части диаграммы, расположенная над линией 6, соответствует термодинамически устойчивому состоянию алюминия в виде аннона AlO_2^- в растворе. В условиях какой-либо точки этой области Al будет корродировать, превращаясь в соответствующий алюминат.

Линии 3 и 4 отвечают равновесиям соответствующих продуктов коррозии.

Для веществ, существующих в гидратированной и негидратированной формах, приходится, как правило, два варианта соответствующих уравнений.

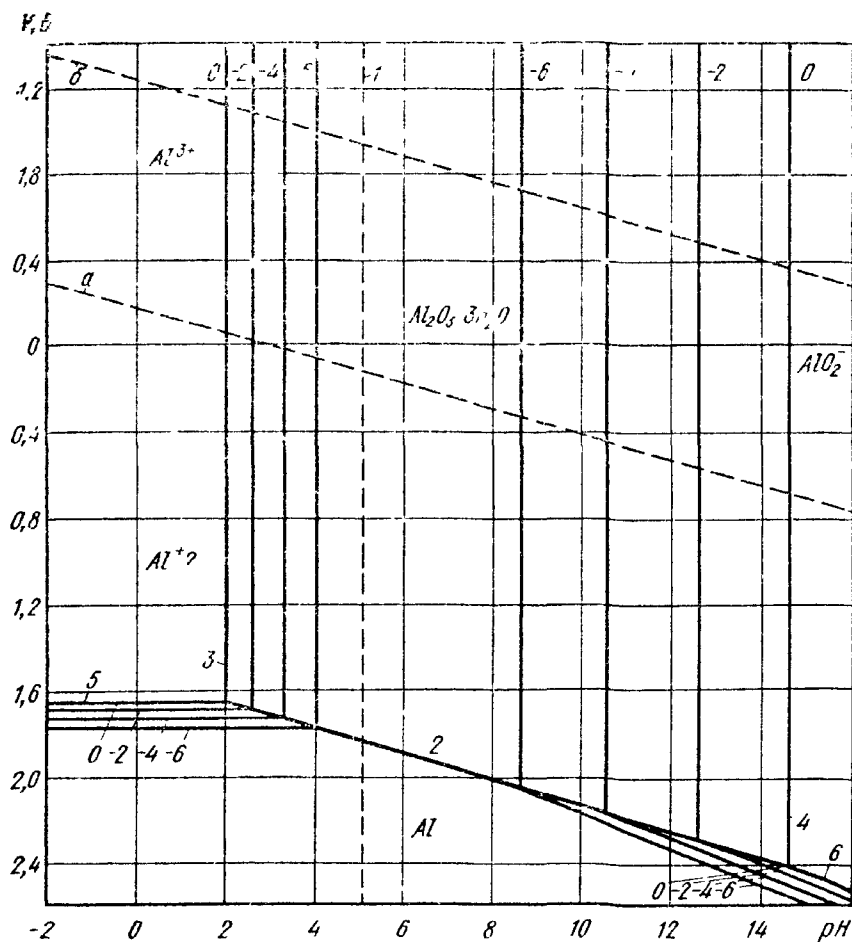


Рис. 151 Диаграмма V — pH для системы $Al-H_2O$ при $25^\circ C$

Линии a и b на диаграммах соответствуют электрохимическим равновесиям воды с продуктами ее восстановления — водородом и окисления — кислородом. Область, заключенная между этими двумя линиями, является областью устойчивости воды. При потенциалах, лежащих вне этой области, вода термодинамически неустойчива; при потенциалах, лежащих выше линии b , вода окисляется, а ниже линии a восстанавливается. При обратимых потенциалах алюминия, которые отрицательнее потенциалов, соответствующих линии b (в соответствии с гл. 12, п. 1, эта линия на рис. 151—153 нанесена для $p_{O_2} = 0,21$ атм), термодинамически возможна коррозия с кислородной деполяризацией, а для тех, ко-

торые отрицательные потенциалов, соответствующих линии *a* (в соответствии с гл. 13, п. 1, эта линия на рис. 151—153 нанесена для $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм), может идти коррозия с водородной депполяризацией.

Таким образом, с помощью соответствующей диаграммы Пурбе можно определить термодинамическую возможность коррозии или анодного растворения алюминия (области диаграммы выше

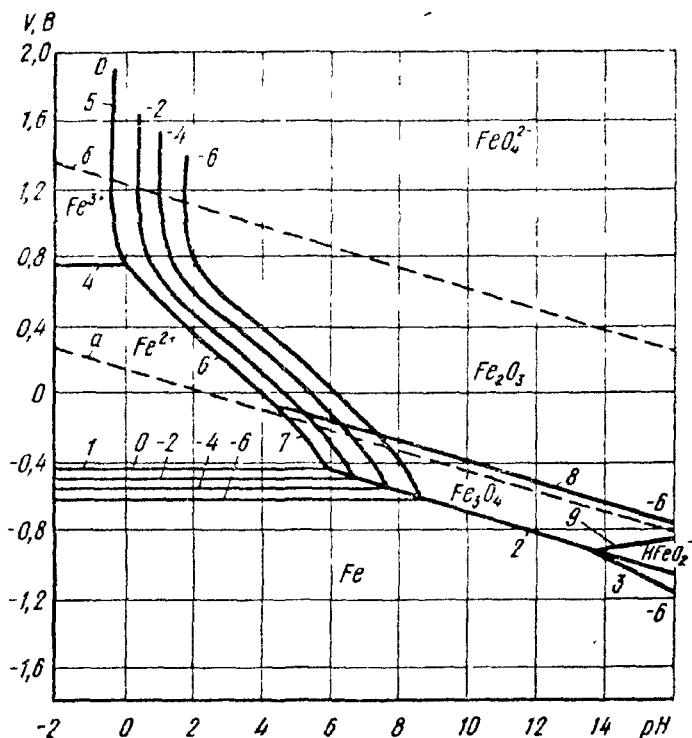


Рис. 152. Диаграмма V — pH для системы Fe — H_2O при $25^\circ C$ — негидратированная форма окислов

линий 5—2—6 на рис. 151), термодинамически возможный катодный депполяризационный процесс и ожидаемые продукты коррозии данного металла.

На рис. 152 и 153 приведены два варианта (для негидратированной и гидратированной форм окислов) более сложной диаграммы Пурбе для системы железо—вода, соответствующие уравнениям табл. 33.

В этой более сложной системе, содержащей металл, способный к образованию нескольких различных ионов, приводятся уравнения, описывающие равновесия между этими ионами. На диаграммах эти равновесия отражены следующим образом. Уравнение решается для того частного случая, когда активности ионов, находящихся в равновесии друг с другом, равны. Кривые для этих частных случаев разбивают диаграмму на поля, называемые областями преобладания. Точкам, лежащим в той или иной области преобла-

дания, отвечает равновесное сосуществование двух или более ионов в растворе, но активность одного из ионов в данной области больше активности другого иона. Так, на диаграмме системы Fe—H₂O (см. рис. 152 и 153) нанесена линия 4, соответствующая равенству активностей ионов Fe²⁺ и Fe³⁺. Уравнением этой линии является уравнение $V_{обр} = 0,771В$. Выше этой линии расположена область преобладания иона Fe³⁺, ниже — область преобладания иона Fe²⁺.

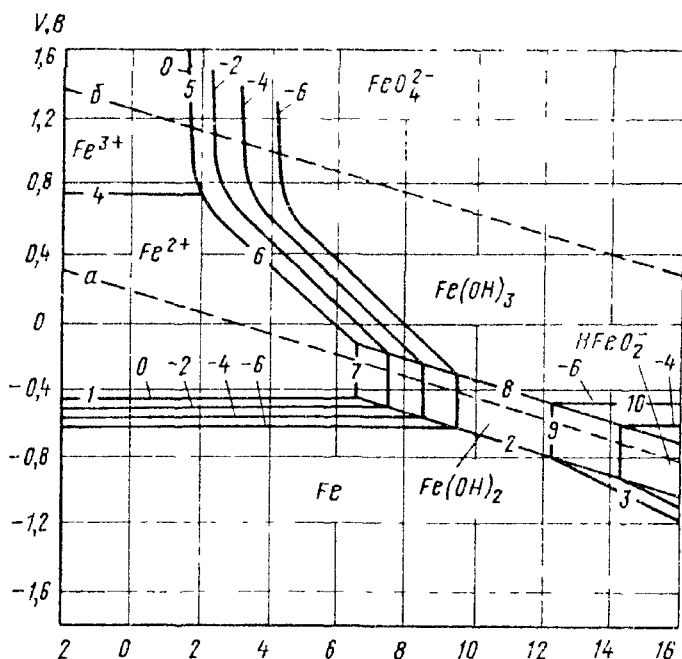


Рис. 153 Диаграмма V — pH для системы Fe — H₂O при 25° С — гидратированная форма окислов

И. Г. Горичевым с использованием найденной им эмпирической закономерности постоянства приведенного химического потенциала атомов кислорода в окислах $Me_{1-x}O$ в некоторых интервалах значения x и соотношения Гиббса—Дюгема получена приближенная функциональная связь между изобарно-изотермическим потенциалом образования окислов из элементов и стехиометрическим составом окислов.

$$\frac{\Delta G_x^0}{x} = \frac{\Delta G_i^0}{i} - \frac{\Delta G_{i;i}^0 - \Delta G_{j;j}^0}{i - j} (i - x). \quad (438)$$

Подстановка в уравнение (438) значений ΔG образования окислов Fe₃O₄ и Fe₂O₃ из элементов позволила получить уравнение изотермы для 298 К

$$\frac{\Delta G_{FeOx}^0}{x} = [-74,9 + 10,8x] \pm 0,5 \text{ ккал г-атом O} \quad (439)$$

и с помощью этого уравнения рассчитать значения изобарно-изотермических потенциалов образования ряда окислов железа, в том числе гипотетических и нестойких (Fe₃O, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeO₂, Fe₂O₅, FeO₃, FeO₄), найти стандартные электродные окислительно-восстановительные потенциалы реакций, обратимых по катионному анионному (при условии присоединения ионов водорода

Данные о равновесии в системе железо—вода
(электродные потенциалы и pH гидратообразования)
при 25° С в атмосфере воздуха (по Пурбе)

Обозначение на рис.		Равновесие	Уравнение равновесия
152	153		
a	a	$H_2 - 2H^+ - 2e$ ($p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм)	$(V_{H_2})_{обр} = -0,186 - 0,0591 \text{ pH, В}$
b	b	$2H_2O - O_2 - 4H^+ - 4e$ ($p_{O_2} = 0,21$ атм)	$(V_{O_2})_{обр} = 1,218 - 0,0591 \text{ pH, В}$
1	1	$Fe - Fe^{2+} - 2e$	$(V_{Fe})_{обр} = -0,440 - 0,295 \lg a_{Fe^{2+}}, В$
2	—	$3Fe - 4H_2O - Fe_3O_4 - 8H^+ - 8e$	$(V_{Fe})_{обр} = -0,085 - 0,0591 \text{ pH, В}$
—	2	$Fe - 2H_2O - Fe(OH)_2 - 2H^+ - 2e$	$(V_{Fe})_{обр} = -0,047 - 0,0591 \text{ pH, В}$
3	3	$Fe + 2H_2O - HFeO_2^- - 3H^+ - 2e$	$(V_{Fe})_{обр} = 0,493 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0295 \lg a_{HFeO_2^-}, В$
4	4	$Fe^{2+} - Fe^{3+} - e$	$V_{обр}^\circ = 0,771 В$
5	—	$2Fe^{3+} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+$	$\lg a_{Fe^{3+}} = -0,72 - 3 \text{ pH}$
—	5	$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$	$\lg a_{Fe^{3+}} = 4,84 - 3 \text{ pH}$
6	—	$2Fe^{2+} + 3H_2O - Fe_2O_3 + 6H^+ - 2e$	$V_{обр} = 0,728 - 0,1773 \text{ pH} - 0,0591 \lg a_{Fe^{2+}}, В$
—	6	$Fe^{2+} + 3H_2O - Fe(OH)_3 + 3H^+ - e$	$V_{обр} = 1,057 - 0,1773 \text{ pH} - 0,0591 \lg a_{Fe^{2+}}, В$
7	—	$3Fe^{2+} + 4H_2O - Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e$	$V_{обр} = 0,980 - 0,2364 \text{ pH} - 0,0886 \lg a_{Fe^{2+}}, В$
—	7	$Fe^{2+} + 2H_2O - Fe(OH)_2 + 2H^+$	$\lg a_{Fe^{2+}} = 13,29 - 2 \text{ pH}$
8	—	$2Fe_2O_4 + H_2O - 3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e$	$V_{обр} = 0,221 - 0,0591 \text{ pH, В}$
—	8	$Fe(OH)_2 + H_2O - Fe(OH)_3 + H^+ + e$	$V_{обр} = 0,271 - 0,0591 \text{ pH, В}$
9	—	$3HFeO_2^- + H^+ = Fe_3O_4 + 2H_2O + 2e$	$V_{обр} = -1,819 + 0,0295 \text{ pH} - 0,0886 \lg a_{HFeO_2^-}, В$
—	9	$Fe(OH)_2 = HFeO_2^- + H^+$	$\lg a_{HFeO_2^-} = -18,30 - \text{pH}$
—	10	$HFeO_2^- + H_2O - Fe(OH)_3 - e$	$V_{обр} = -0,810 - 0,0591 \times \lg a_{HFeO_2^-}, В$

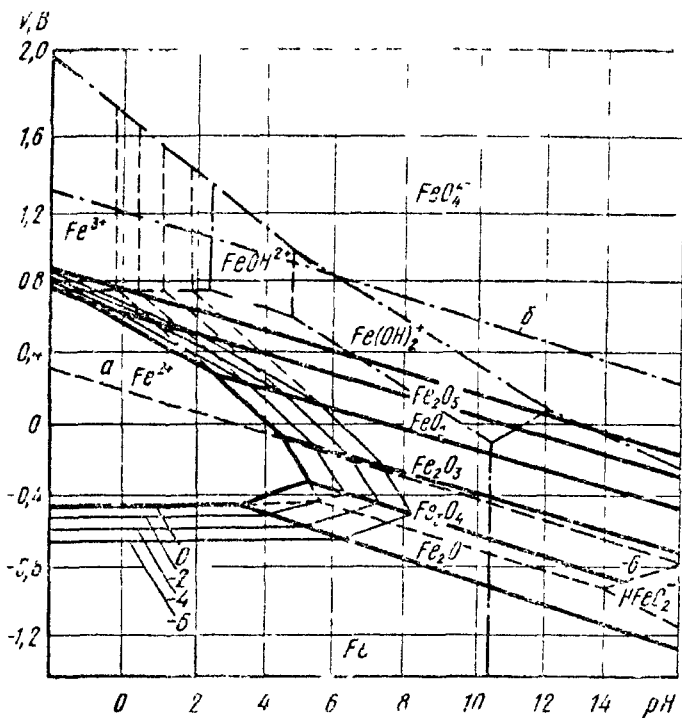


Рис. 154. Диаграмма V — pH для системы $Fe-H_2O$ при $25^\circ C$ — негидратированная форма окислов по И. Г. Горичеву

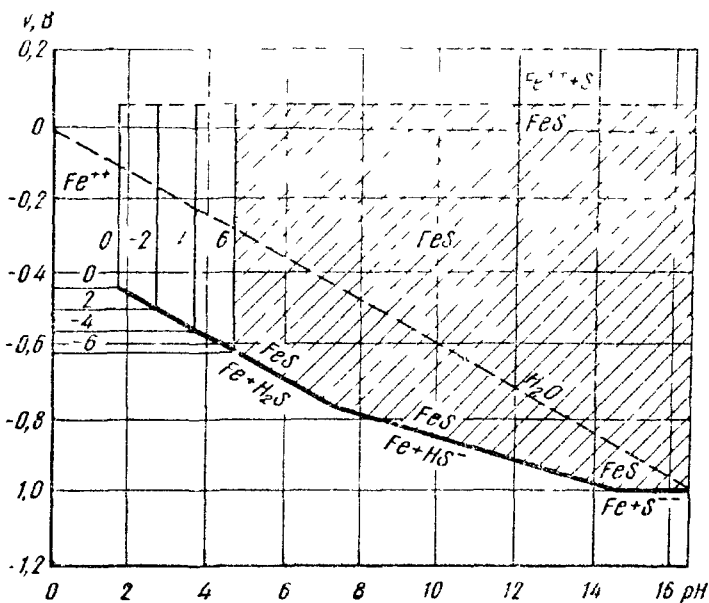


Рис. 155. Диаграмма V — pH для систем $Fe-S-H_2O$ при $25^\circ C$ (по Хорвагу и Новяку)

к атомам кислорода) и катионно-анионному (впервые для подобного рода реакций) составу окисной фазы и построить в соответствии с правилами, предложенными Пурбе, диаграмму потенциал — рН для системы железо—вода (рис. 154). Как видно из приведенной диаграммы, области существования известных окислов совпадают с границами областей устойчивости, описанными в литературе, что подтверждает пригодность упомянутых выше расчетов.

Во многих анодных процессах образуются растворимые комплексы или слабо растворимые продукты, не являющиеся гидратированными катионами, окислами или оксианионами. Если имеются соответствующие термодинамические данные, то для графического изображения такого рода процессов также можно пользоваться диаграммами зависимости между обратимым потенциалом и рН (рис. 155) *.

Отсутствующие в справочной литературе значения, в частности изобарно-изотермических потенциалов, могут быть рассчитаны по одному из описанных в гл. I методу; для труднорастворимых в воде продуктов коррозии металлов их можно вычислить из произведений растворимости по описанному ранее (см. с. 25) методу.

4. УЧАСТИЕ АНИОНОВ В АНОДНОМ ПРОЦЕССЕ

Зависимость скорости коррозии металлов в растворах кислот не только от рН, но и от природы кислоты (рис. 156) наталкивала исследователей на мысль о том, что анионы кислот принимают непосредственное участие в этом процессе, влияя на его скорость.

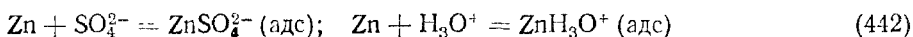
Впервые эта мысль была сформулирована Центнершвером (в 1928 г.) для объяснения зависимости скорости растворения *v* кадмия от концентрации соляной кислоты:

$$v \sim k[\text{HCl}]^4 \quad (440)$$

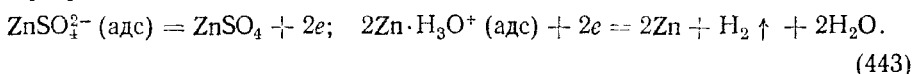
как взаимодействие поверхностных атомов металла и хлор-ионов с образованием комплексного аниона:



скорость которого определяет скорость процесса растворения кадмия. Аналогичные представления были развиты Питчем и сотрудниками (1931 г.), согласно которым коррозионный процесс начинается с адсорбции ионов или молекул среды на наиболее энергетически выгодных местах поверхности металла



с образованием комплексных соединений, которые затем претерпевают дальнейшие превращения:

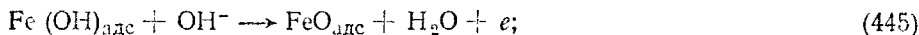


Б. В. Эршлер (1940—1944 гг.) также пришел к выводу об участии хлор-ионов в процессе анодного растворения платины в водных растворах хлоридов, а Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис (1946 г.) установили, что при анодном растворении железа в щелочах происходит адсорбция ионов OH^- по реакции



* Horvath J., Novak M. — «Corros, Sci», 1964, № 2, 159—178.

которая, по Б. Н. Кабанову, Р. Х. Бурштейн и Л. Н. Фрумкин (1947 г.), идет быстро и сопровождается последующими стадиями:



из которых замедленной (\rightarrow) является стадия (445), а стадия (446) проходит, как и стадия (444), быстро (\rightleftharpoons).

З. А. Иофа и Л. А. Медведова (1949 г.) установили, что адсорбция ионов нода на поверхности железа замедляла реакции ионизации атомов металла и разряда водородных ионов при растворении железа в растворах HCl, а Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведова (1955 г.) отметили непосредственное участие иод-иона в процессе растворения кадмия в растворах иодидов Герцшером было доказано (1953 г.), что в большинстве случаев анодное растворение амальгам, а также твердых металлов протекает через образование комплексов металла с анионами и другими компонентами раствора непосредственно в электрохимической стадии. Последующие работы в этой области Бонгоффера, Хойслера, В. В. Лосева, Бокриса, Кристьянсена, Я. М. Колотыркина с сотрудниками, Я. Д. Зытнера и А. Л. Ротиняна, Л. П. Автропова и других развили представление о растворении металлов по механизму комплексообразования, причем эти комплексы анионов с металлом могут быть промежуточными, которые затем распадаются на простые ионы или продукты гидролиза, т. е. часто имеет место каталитический механизм.

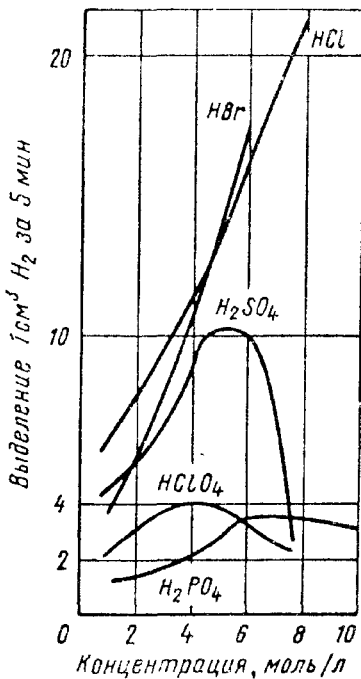


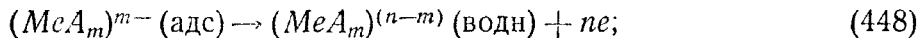
Рис. 156. Зависимость скорости растворения цинка от концентрации различных кислот

Согласно современным воззрениям, обобщенным Я. М. Колотыркиным (1962 г.), анодное растворение металлов идет через образование комплекса металла с ионами (или другими компонентами раствора) в несколько последовательных стадий, из которых одна (или иногда две) определяет скорость всего процесса (\rightarrow), в то время как остальные протекают быстро (\rightleftharpoons):

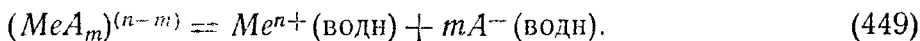
1) специфическая адсорбция анионов на поверхности металла



2) электрохимическая стадия, определяющая скорость всего процесса -- переход комплекса в раствор:

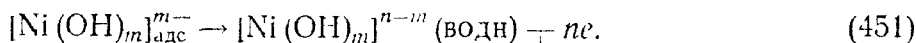
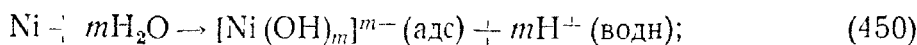


3) распад комплекса на простые ионы (или продукты гидролиза):



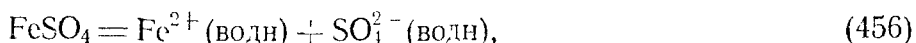
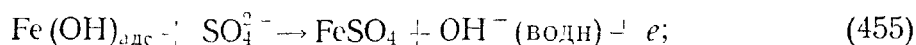
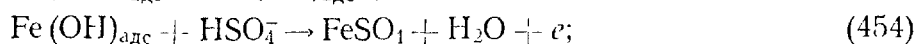
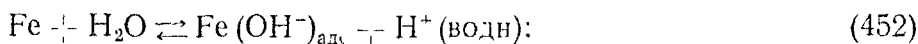
Ускоряющее действие аниона имеет место по достижении определенной концентрации $c_{\text{кр}}$, которая зависит от природы металла и аниона.

Анионами в этом процессе могут быть и гидроксильные ионы OH^- . Так, анодное растворение никеля в растворах сульфатов может быть представлено следующим образом:



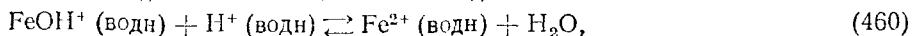
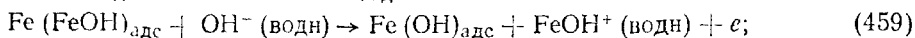
Если добавить KI, то реакция замедляется, так как на поверхности никеля адсорбируются ионы I^- , что подавляет стимулирующее действие ионов OH^- .

Растворение железа в серной кислоте может быть представлено следующей схемой:



при этом предполагается, что стадии (454) и (455) протекают замедленно с близкими или равными скоростями.

Хойслер (1958 г.), предположив, что поверхностная концентрация ионов OH^- в кислых растворах может быть значительно больше объемной вследствие диссоциации молекул воды, адсорбированных на поверхности железа, представил процесс растворения железа в кислых растворах протекающим через следующие стадии:



где $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}$ — поверхностный продукт, автокаталитически ускоряющий растворение железа.

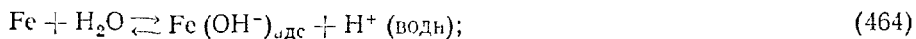
По Хойслеру, скорость всего процесса определяется стадией (459).

Бокрис с сотрудниками предложил (1961 г.) следующую схему анодного растворения железа:

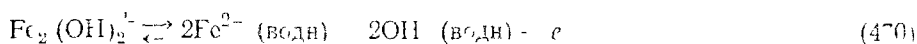
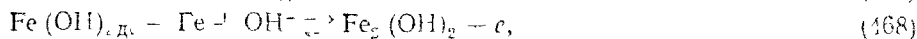


причем замедлена стадия (462).

Кристиансен с сотрудниками установил (1961 г.) несколько другую схему растворения железа:



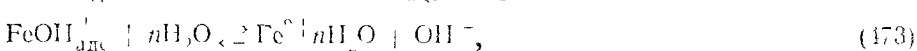
Я. Д. Зыглер и А. Л. Ротрич (1966 г.) дали механизм реакции (467), сходный с механизмом Хогслера



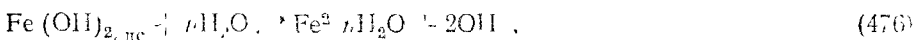
Замедленной предполагается стадия (469). Авторы дополнительно указывают учитывать степень загрязнения θ поверхности железа промежуточным продуктом $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$.

Л. П. Альтронов и Ю. А. Саввира (1967 г.) предложили следующие схемы механизма коррозии железа в растворах H_2SO_4 :

1) в области $\text{pH} < 2$



где определяющая скорость является стадия (472),
2) в области $\text{pH} > 2$.

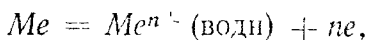


где определяющей скоростью является стадия (475)

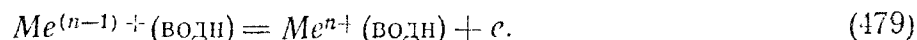
В перечисленных выше механизмах анодного процесса аноны не входят в стехиометрическое уравнение суммарного процесса и механизм их действия может быть выяснен только путем изучения зависимости скорости анодного процесса или тока обмена от концентрации анона.

Б. СТАДИЙНОСТЬ РЕАКЦИЙ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

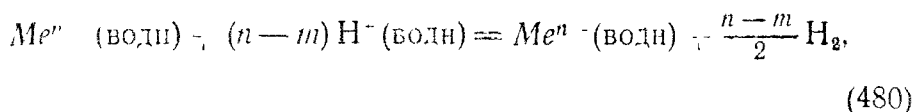
Образование многозарядного иона Me^{n+} из металла Me при его растворении может происходить не в одну стадию



а путем последовательного отщепления электронов, т. е. в несколько последовательных стадий:



При этом не исключена возможность вступления части ионов промежуточной валентности в химические реакции с компонентами раствора, например:



без затраты электрического тока, с чем может быть связан повышенный выход процесса по току и отклонение эффективной валентности от величины n .

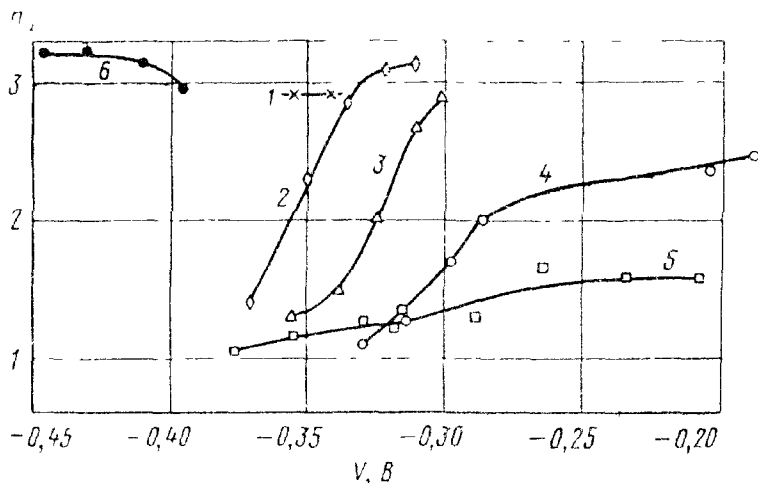


Рис. 157. Зависимость эффективной валентности n_{eff} от потенциала при различных концентрациях $HClO_4$:
 1 — $3 \cdot 10^{-3}$ -м; 2 — $1 \cdot 10^{-2}$ -м; 3 — $5 \cdot 10^{-2}$ -м; 4 — 0,2-м; 5 — 1-м;
 6 — 0,05-м. $HClO_4$ + 0,2-м $NaCl$

Идея о возможности образования ионов пониженной валентности при анодном растворении металлов высказывалась очень давно (1866 г.) и использовалась многими исследователями (см. п. 4). Так, опытное значение коэффициента $b_1 = 2,303 RT \alpha n F = 0,03$ уравнения (365) для железа в растворах H_2SO_4 при валентности $n = 2$ дает значение коэффициента переноса $\alpha = 1$ (?), что устраняется, если принять в качестве определяющей одноэлектронную стадию процесса (472) или (475). Наиболее полное экспериментальное обоснование стадийности реакций растворения металлов было сделано В. В. Лосевым с сотрудниками (1955—1965 гг.).

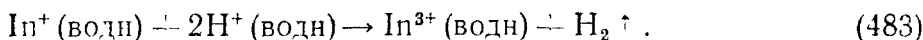
Определением эффективной валентности анодно растворяющегося индия в растворах $HClO_4$ с добавками Na_2ClO_4 электрохимическими и радиохимическими методами и измерениями с помощью индикаторного электрода В. В. Лосевым с сотрудниками было доказано, что анодное растворение индия протекает стадийно с образованием в качестве промежуточного продукта ионов одновалентного индия:



дальнейшее окисление которых может происходить не только на электроде:



но и в растворе:



Это подтверждается тем, что величина эффективной валентности $n_{\text{н}}$ (рис. 157), определяемая соотношением скоростей реакций (482) и (483), изменяется в пределах

$$1 \leq n_{\text{н}} \leq 3. \quad (484)$$

Был также получен и выделен труднорастворимый иодид одновалентного индия при анодном растворении индия в перхлоратном растворе с добавкой иодистого натрия.

Представление о стадийном механизме растворения металлов может быть применено для истолкования закономерностей анодного растворения других многовалентных металлов.

Глава 12

КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ С КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

Процессы коррозии металлов, в которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом по реакции (342), называют процессами *коррозии металлов с кислородной деполяризацией*.

Теория этих процессов разработана Эвансом, Г. В. Акимовым, Н. Д. Томашовым, А. И. Красильщиковым и др.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ С КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере (например, ржавление металлического оборудования заводов); металлы, соприкасающиеся с водой и нейтральными водными растворами солей (например, металлическая обшивка речных и морских судов, различные охлаждающие системы, в том числе охлаждающие системы доменных, мартеновских и других печей, охлаждаемые водой шейки валков блюмингов); металлы, находящиеся в грунте (например, различные трубопроводы) и др. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является самым распространенным коррозионным процессом.

Согласно уравнению (331), самопроизвольное протекание процесса коррозии металла с кислородной деполяризацией возможно если

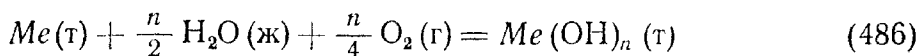
$$(V_{Me})_{обр} < (V_{O_2})_{обр}, \quad (485)$$

где $(V_{O_2})_{обр} = (V_{O_2})_{обр}^{\circ} + \frac{RT}{4F} 2,303 \lg \frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}}$ — обратимый потенциал кислородного электрода в данных условиях (см. табл. 25).

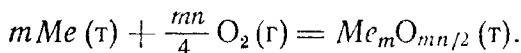
Коррозия металлов с кислородной деполяризацией в большинстве практических случаев происходит в электролитах, соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление кислорода в которой $p_{O_2} = 0,21$ атм. Следовательно, при определении термодинамической возможности протекания коррозионных процессов с кислородной деполяризацией расчет обратимого потенциала кислородного электрода в этих электролитах следует производить, учитывая реальное парциальное давление кислорода в воздухе (табл. 34).

Так как значения $(V_{O_2})_{обр}$ очень положительные, условия (330) и (485) соблюдаются в очень многих случаях.

В табл. 35 приведены значения э. д. с. и изменения изобарно-изотермических потенциалов коррозионных процессов с кислородной деполяризацией:



или (8)



2. СХЕМА КАТОДНОГО ПРОЦЕССА КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

Катодный процесс кислородной деполяризации включает следующие последовательные стадии (рис. 158):

1) растворение кислорода воздуха в электролите (прохождение кислорода через поверхность раздела воздух—электролит);

2) перенос растворенного кислорода в объеме электролита в результате движения электролита, обусловленного естественной конвекцией или дополнительным перемешиванием;

3) перенос кислорода в части граничного слоя Прандтля толщиной $\Pi = \delta$ в результате движения электролита, т. е. конвекции;

Т а б л и ц а 34

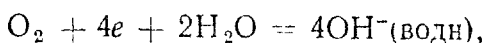
Обратимый потенциал кислородного электрода $(V_{O_2})_{обр}$ при 25° С и различных значениях рН среды и p_{O_2}

p_{O_2} , атм	$(V_{O_2})_{обр}$, В, при рН среды		
	0	7	14
0,21	+1,218	+0,805	+0,381
1	+1,229	+0,815	+0,400

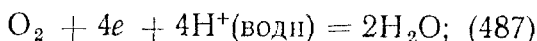
4) перенос кислорода в диффузионном слое электролита толщиной δ или в пленке продуктов коррозии на металле к катодным участкам поверхности корродирующего металла;

5) ионизацию кислорода:

а) в нейтральных и щелочных растворах (342)



б) в кислых растворах



б) диффузию и конвективный перенос ионов OH^- от катодных участков поверхности корродирующего металла в глубь электролита.

В большинстве практических случаев коррозии металлов с кислородной деполаризацией наиболее затрудненными стадиями катодного процесса являются: в спокойных электролитах — диффузия кислорода, а при очень больших скоростях подвода кислорода к корродирующему металлу (сильное перемешивание электролита или очень

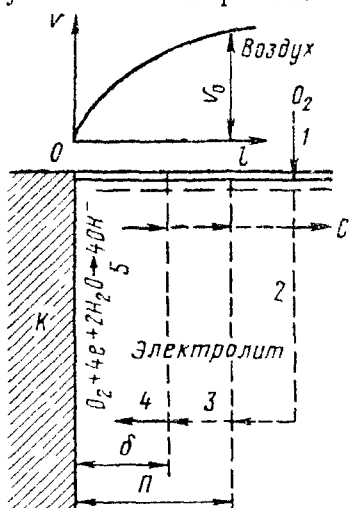


Рис. 158. Схема катодного процесса кислородной деполаризации:

l — слой Прандтля; δ — диффузионный слой; K — катодный участок поверхности корродирующего металла; v — скорость движения электролита; l — расстояние от катодных участков; 1–6 — стадии процесса

Таблица 35

Э. д. с. (E_{298})_{обр} и изменение изобарно-изотермических потенциалов ΔG_{298} коррозионных процессов с кислородной деполаризацией ($p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм при 25°C и $\text{pH} = 7$)

Металл	Твердый продукт коррозии	$(E_{298})_{\text{обр}} = (V_{\text{O}_2})_{\text{обр}} - (V_{\text{Me}})_{\text{обр}}$	ΔG_{298} , ккал/г-экв Me
Mg	Mg(OH) ₂	+3,104	-71,6
Al	Al(OH) ₃	+2,488	-57,4
Mn	Mn(OH) ₂	+1,837	-42,4
Mn	MnO ₂	+1,11	-25,6
Cr	Cr(OH) ₃	+1,696	-39,1
Zn	Zn(OH) ₂	+1,636	-37,7
Fe	Fe ₃ O ₄	+1,303	-30,0
Fe	Fe(OH) ₂	+1,268	-29,2
Fe	Fe(OH) ₃	+1,164	-26,3
Cd	Cd(OH) ₂	+1,224	-28,2
Co	Co(OH) ₂	+1,194	-27,5
Ni	Ni(OH) ₂	+1,049	-24,4
Hg	Hg ₂ O	+0,994	-22,9
Hg	HgO	+0,300	-6,9
Pb	PbO	+0,968	-22,3
Cu	Cu ₂ O	+0,751	-17,3
Cu	CuO	+0,648	-14,9
Cu	Cu(OH) ₂	+0,615	-14,2
Ag	Ag ₂ O	+0,047	-1,1

тонкая пленка электролита на поверхности металла) — ионизация кислорода. Часто наблюдается соизмеримая заторможенность обеих этих стадий.

3. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА

Электрохимическую поляризацию вследствие замедленности реакций (342) или (487), каждая из которых при отсутствии поляризации должна была бы протекать при потенциале катода, рав-

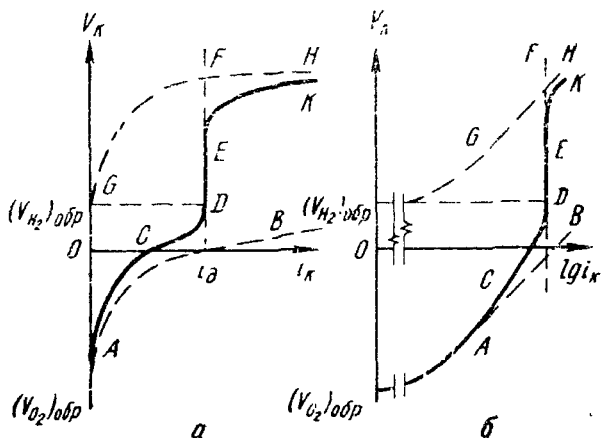


Рис. 159. Катодные поляризационные кривые: а — в координатах $i_K - V_K$; б — в координатах $\lg i_K - V_K$ [(V_{O_2})_{обр} AB — перенапряжение (ионизация кислорода); (V_{H_2})_{обр} GH — перенапряжение водорода; (V_{O_2})_{обр} CDEK — общая кривая катодной поляризации]

ном (V_{O_2})_{обр}, называют перенапряжением ионизации кислорода, абсолютную величину которого обозначают ϑ :

$$-(\Delta V_K)_{э=x} = \vartheta. \quad (488)$$

Перенапряжение ионизации кислорода зависит от катодной плотности тока, материала катода, температуры и пр.

При очень малых плотностях катодного тока, когда скорости частных реакций \overleftarrow{i} и \overrightarrow{i} соизмеримы:

$$i_K = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i} = i_0 \frac{\Delta V_K n F}{RT},$$

а перенапряжение ионизации кислорода линейно зависит от плотности тока [участок (V_{O_2})_{обр}A на рис. 159]:

$$\vartheta = -(\Delta V_K)_{э=x} \approx \frac{i_K}{i_0} \frac{RT}{nF} = k_2 i_K, \quad (488a)$$

где k_2 — постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и пр.

При достаточно больших плотностях тока ($i \gg \vec{i}$) и значительной скорости подвода кислорода к катоду

$$i_k \approx i = K_2' c_{O_2} \exp(-\beta \Delta V_k n F / RT),$$

а перенапряжение ионизации кислорода имеет логарифмическую зависимость от плотности тока (участок AB на рис. 159):

$$\vartheta = -(\Delta V_k)_{\text{из-х}} = a_2 + b_2 \lg i_k, \quad (4886)$$

где a_2 — постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и других факторов, численно равная величине ϑ при $i_k = 1$; b_2 — постоянная, связанная с механизмом возникновения перенапряжения ионизации кислорода ϑ ; если ϑ возникает вследствие замедленности элементарной реакции соединения деполаризатора с электронами, то $b_2 = \frac{RT}{\beta n F} \approx 2,303$

$$\frac{0,118}{n} \text{ [см. уравнение (392)]}.$$

Перенапряжение ионизации кислорода на различных металлах, измеренное Н. Д. Томашовым, приведено на рис. 160. С по-

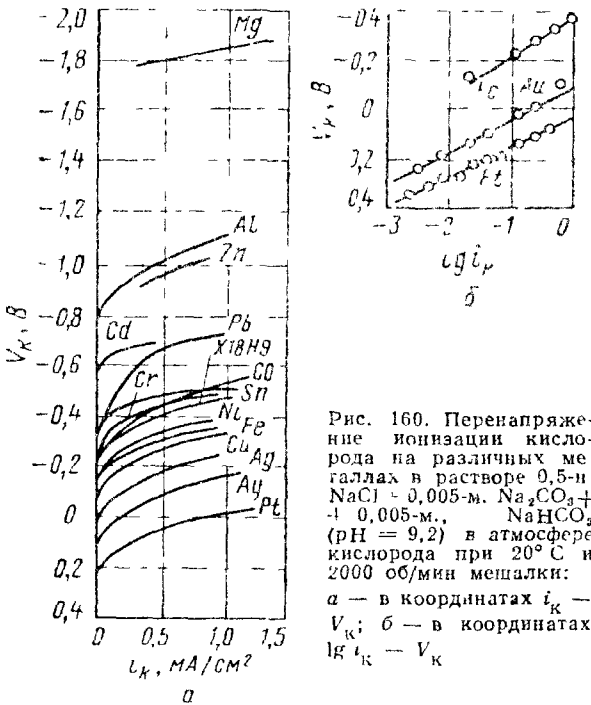
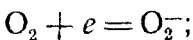


Рис. 160. Перенапряжение ионизации кислорода на различных металлах в растворе 0,5-н NaCl - 0,005-м. Na₂CO₃ + 1 0,005-м. NaHCO₃ (pH = 9,2) в атмосфере кислорода при 20° С и 2000 об/мин мешалки: а — в координатах $i_k - V_k$; б — в координатах $\lg i_k - V_k$

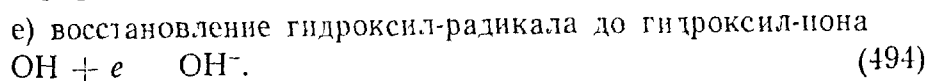
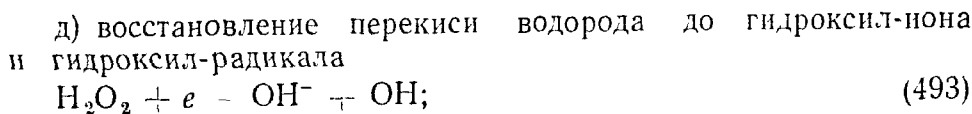
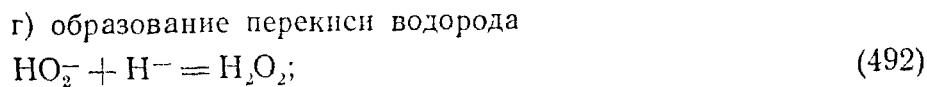
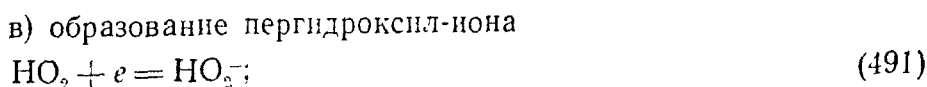
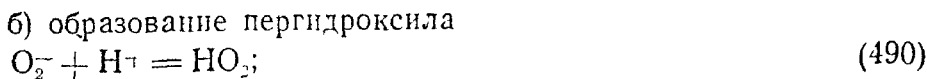
вышением температуры перенапряжение ионизации кислорода уменьшается.

Катодная реакция ионизации кислорода состоит из цепи последовательных элементарных реакций, т. е. протекает стадийно:

а) образование мелекулярного иона кислорода



(489)



Для ряда металлов (Fe, Cu, Au, Pt) при 25° С постоянная $b_2 = 0,10 - 0,13$. Это свидетельствует о том, что причиной перенапряжения ионизации кислорода является замедленность элементарной реакции ассимиляции одного электрона ($n = 1$). Для кислых растворов такой реакцией является, по-видимому, образование молекулярного иона кислорода (489), а для щелочных сред — образование пергидроксил-иона (491).

4. ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА

Для процессов коррозии металлов с кислородной деполяризацией весьма характерна замедленность переноса кислорода к катодным участкам поверхности корродирующего металла. Это обусловлено малой концентрацией кислорода в электролитах вследствие плохой его растворимости в воде (рис. 161) и в водных растворах (рис. 162), медленностью диффузии кислорода через слой электролита, прилегающий к поверхности корродирующего металла, дополнительным затруднением диффузии кислорода часто образующейся на поверхности корродирующего металла пленкой вторичных труднорастворимых продуктов коррозии.

Поляризацию вследствие замедленности диффузии кислорода к катодной поверхности называют *концентрационной* ($\Delta V_{к, конц}$); значение этой поляризации можно вычислить по уравнению (420):

$$(\Delta V_{к, конц}) = \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \frac{c_{O_2}}{(c_{O_2})_0},$$

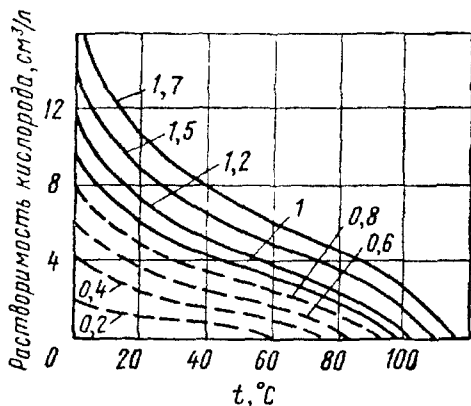


Рис. 161. Зависимость растворимости кислорода воздуха в воде от температуры. Цифры на кривых — давление, ат

где n — число электронов, участвующих в катодном процессе ионизации одной молекулы кислорода; c_{O_2} — концентрация кислорода у поверхности катода; $(c_{O_2})_0$ — концентрация кислорода в объеме раствора.

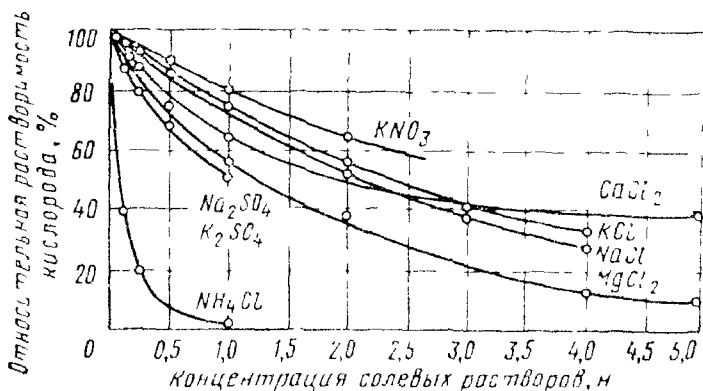


Рис. 162. Относительная растворимость кислорода в водных растворах неорганических веществ при 25° С (растворимость в чистой воде принята за 100%)

Зависимость этого вида поляризации от плотности тока дается уравнением (423)

$$(\Delta V_k)_{\text{конд}} = \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \left(1 - \frac{i_k}{i_{k2}} \right),$$

где i_{k2} — предельная диффузионная плотность тока по кислороду, которую можно определить экспериментально или рассчитать.

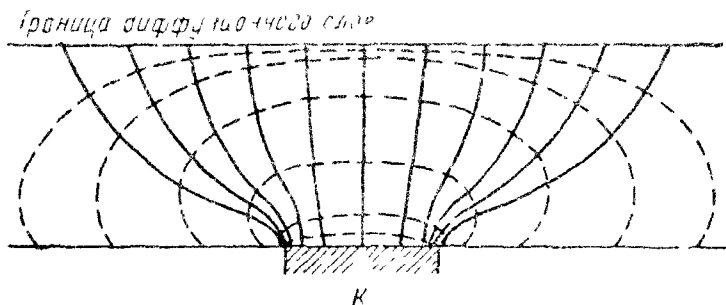


Рис. 163. Изоконцентрационные линии (пунктир) и линии диффузии (сплошная) при диффузии кислорода к поверхности круглого катода K через плоско-параллельный диффузионный слой

И. Д. Томашов показал, что при расчете количества диффундирующего к отдельному катоду K кислорода в первом приближении весь неограниченный объем электролита, принимающий участие в диффузии кислорода к поверхности катода (рис. 163), может быть заменен некоторой условной фигурой $FGDE$ (рис. 164), дающей ту же скорость диффузии кислорода, но с изоконцентрационными поверхностями, параллельными поверхности катода и поверхности раздела диффузионного слоя, т. е. эта фи-

гура не имеет градиента концентрации кислорода в горизонтальном направлении.

Для стационарного состояния из первого закона диффузии Фика (406) следует

$$\frac{dm}{d\tau} = -k_d \frac{dc}{dx} q, \quad (495)$$

где $\frac{dm}{d\tau}$ — П — количество грамм-молекул кислорода, диффундирующее в единицу времени через любое горизонтальное сечение данной фигуры $FGDE$; q — горизонтальное сечение конуса $FGDE$ на расстоянии x от поверхности катода; k_d — коэффициент диффузии кислорода; $\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации кислорода.

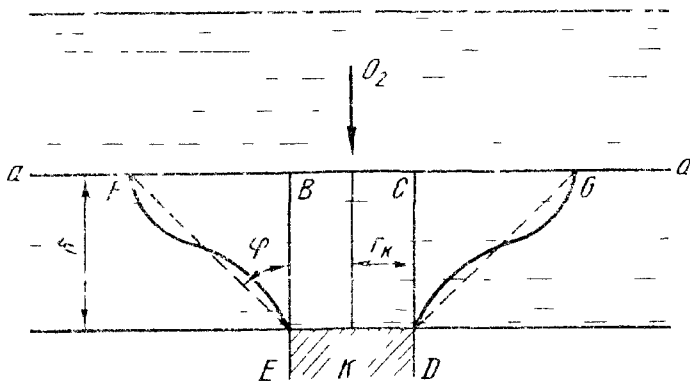


Рис. 164. Часть электролита $FGDE$, принимающая основное участие в диффузии кислорода к круглому катоду

Можно также написать:

$$\frac{dc}{dx} dx = c - c_0 = \Delta c. \quad (495a)$$

Подставляя $\Delta c \, dx$ из уравнения (495) в (495a) и заменяя $\frac{dm}{d\tau} =$ П, получим

$$\frac{\Pi}{k_d} \int_0^{\delta} \frac{dx}{q} = (c_0)c - c_{O_2} = \Delta c \quad (496)$$

где q — функция от x

Если в первом приближении допустить, что указанный на рис. 164 объем $FGDE$ представляет собой усеченный конус, то, согласно схеме рис. 165, q связано с x следующей зависимостью.

$$q = \pi (r_k + x \operatorname{tg} \varphi)^2, \quad (497)$$

где r_k — радиус катода; $\varphi = 51^\circ 50'$ — угол между образующей принятого конуса и перпендикуляром к плоскости катода; x — расстояние сечения q от поверхности катода.

Из уравнений (496) и (497) имеем

$$\frac{\Pi}{k_d \tau} \int_0^{\delta} \frac{dx}{(r_k + x \operatorname{tg} \varphi)^2} = (c_{O_2})_0 - c_{O_2}. \quad (498)$$

Решая этот интеграл и заменяя $\pi r_k^2 = S_k$, получим

$$\Pi = k_d \frac{[(c_{O_2})_0 - c_{O_2}]}{\delta} S_k + k_d [(c_{O_2})_0 - c_{O_2}] \operatorname{tg} \varphi \sqrt{\pi S_k}. \quad (499)$$

Первый член правой части уравнения (499) учитывает прямые пути диффузии (участие в диффузионном переносе кислорода

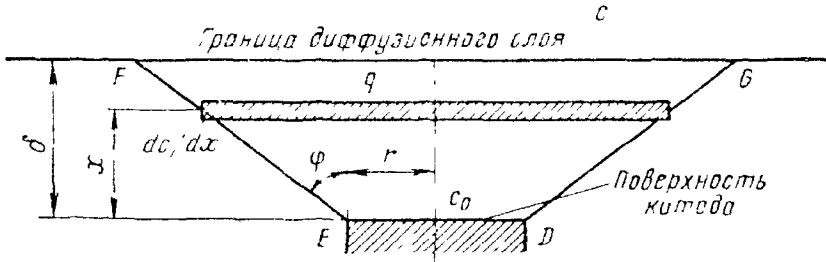


Рис. 165. Схема для расчета скорости диффузии кислорода в круглому катоду

электролита в объеме цилиндра $BCDE$ (на рис. 164), а второй член — боковые пути диффузии (участие в диффузионном переносе кислорода электролита в остальной части объема усеченного конуса $FGDE$ на рис. 164, т. е. $v_{\text{усеч. конуса}} - v_{\text{цилиндра}}$.

Как указывалось выше, толщина диффузионного слоя (которая колеблется обычно в пределах 0,001—0,1 см) растет при увеличении кинематической вязкости электролита ν и коэффициента диффузии диффундирующего вещества k_d и уменьшается при увеличении скорости движения электролита v_0 . Коэффициент диффузии кислорода в воде равен $1,86 \cdot 10^{-5}$ см²/с при 16° С и $1,875 \cdot 10^{-5}$ см²/с при 21,7° С, т. е. увеличивается с ростом температуры. Изменение коэффициента диффузии кислорода в водных растворах NaCl при 18° С приведено ниже:

$c_{\text{NaCl}}, \%$	0	1	20	30	40
$k_d, \text{см}^2/\text{с}$...	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Уравнение для силы коррозионного тока, обеспечиваемого диффузией кислорода, имеет вид

$$I = \Pi n F = n F k_d \frac{[(c_{O_2})_0 - c_{O_2}]}{\delta} S_k + n F k_d [(c_{O_2})_0 - c_{O_2}] \operatorname{tg} \varphi \sqrt{\pi S_k} = \frac{\beta}{\delta} S_k + \alpha \sqrt{S_k} = k_1 S_k + k_2 r_k, \quad (500)$$

а для плотности катодного тока получаем уравнение

$$i_k = \frac{I}{S_k} = nFk_d [(CO)_0 - c_0] \left(\frac{1}{\delta} + \frac{\operatorname{tg} \varphi}{r_k} \right) \quad (501)$$

Данные рис. 163 свидетельствуют о большой интенсивности диффузии кислорода к краю катода за счет боковых путей диффузии, что приводит к повышенной плотности тока в краевой зоне катода и подтверждено опытами Н. Д. Томашова (рис. 166). Данный эффект следует также из созданной позднее теории конвективной диффузии.

Максимально возможная катодная плотность тока, т. е. предельная диффузионная плотность тока по кислороду $i_{д_2}$, наблюдается при максимальном градиенте концентрации кислорода в диффузионном слое [при $(CO_2)_0 = c_0$, $p_{CO_2} = 0$] и может быть найдена из уравнения

$$i_{д_2} = nFk_d [(CO)_0] \left(\frac{1}{\delta} + \frac{\operatorname{tg} \varphi}{r_k} \right). \quad (502)$$

Если размеры катода по сравнению с толщиной диффузионного слоя достаточно велики (макрокатоды) или $\varphi \rightarrow 0$, вторым слагаемым в уравнениях (499) – (502) можно пренебречь (рис. 167, а), а если они достаточно малы (микрокатоды), можно пренебречь первым слагаемым в этих уравнениях (рис. 167, б).

Получаемые при этом приближенные уравнения приведены в табл. 36.

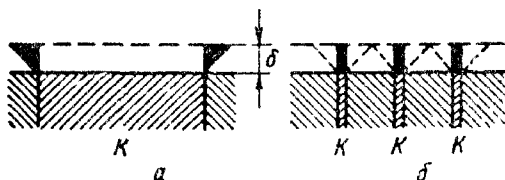


Рис. 167 Схема прямых и боковых путей диффузии кислорода к макрокатоду (а) и микрокатоду (б)

Таким образом, локальный коррозионный ток I , обеспечиваемый диффузией кислорода к макрокатоду, прямо пропорционален площади катода S_k , а к микрокатоду – прямо пропорционален квадратному корню из площади, т. е. линейным размерам (радиусу или периметру) катода (правило площадей для макро- и микрокатодов).

Решение вопроса о том, когда катод можно рассматривать в качестве макрокатода, а когда в качестве микрокатода, зависит от допустимой при приближенном расчете относительной ошибки.

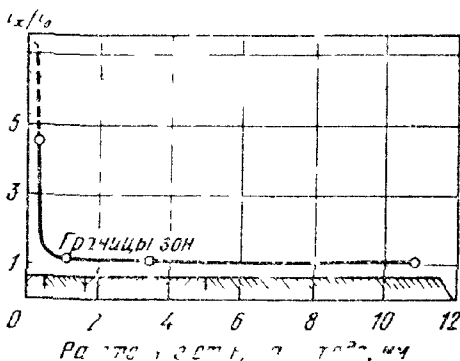


Рис. 166 Изменение относительной плотности тока на катоде в зависимости от расстояния от края катода

Приближенные уравнения для расчета диффузии кислорода к катодам
(катод — площадь круга с радиусом r_k)

Рассчитываемая величина	Приближенное уравнение	
	для макрокатода и для $\varphi = 0$	для микрокатада
Количество диффундирующего кислорода	$P = k_d \frac{(c_{O_2})_0 - c_{O_2}}{\delta} S_k \quad (503)$	$P = k_d [(c_{O_2})_0 - c_{O_2}] \lambda \times \operatorname{tg} \varphi \sqrt{\pi S_k} \quad (504)$
Сила коррозионного тока, обеспечиваемого диффузией кислорода	$I = nFk_d \frac{(c_{O_2})_0 - c_{O_2}}{\delta} S_k - \frac{\beta}{\delta} S_k - k_1 S_k \quad (505)$	$I = nFk_d [(c_{O_2})_0 - c_{O_2}] \times \lambda \sqrt{\pi S_k} = \alpha \sqrt{S_k} - k_2 r_k \quad (506)$
Диффузионная плотность тока	$i_k = nFk_d \frac{(c_{O_2})_0 - c_{O_2}}{\delta} \quad (507)$	$i_k = nFk_d \frac{(c_{O_2})_0 - c_{O_2}}{r_k} \lambda \times \operatorname{tg} \varphi \quad (508)$
Предельная диффузионная плотность	$i_d = \frac{nFk_d (c_{O_2})_0}{\delta} \quad (509)$	$i_d = nFk_d \frac{(c_{O_2})_0}{r_k} \operatorname{tg} \varphi \quad (510)$

Например, допустимой относительной ошибке не более 10% и толщине диффузионного слоя $\delta = 0,1$ см соответствуют следующие размеры: для макрокатодов $d_k \geq 2$ см, для микрокатодов $d_k \leq 0,03$ см.

Перемешивание электролита и повышение его температуры облегчают диффузию кислорода.

5. СМЕШАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Если заторможенности катодной деполаризационной реакции ионизации кислорода и диффузии кислорода к катоду соизмеримы, то суммарная скорость катодного процесса будет зависеть от обоих этих процессов (*смешанный диффузионно-кинетический контроль*).

Для стационарного режима работы катода установившаяся скорость диффузии i_d и скорость реакции i_p равны, так как эти стадии протекают последовательно, т. е.

$$i_p = i_d = i. \quad (511)$$

Для определения установившейся плотности тока i находим из уравнения (507)

$$c_{O_2} = (c_{O_2})_0 - \frac{i\delta}{k_d n F} \quad (512)$$

и из уравнения (391, б)

$$C_{O_2} = \frac{i}{K_2'' \exp(-\beta \Delta V_{кн} n F / RT)}; \quad (513)$$

приравниваем правые части этих уравнений:

$$\frac{i}{K_2'' \exp(-\beta \Delta V_{кн} n F / RT)} = (C_{O_2})_0 - \frac{i\delta}{k_d n F} \quad (514)$$

и решаем полученное уравнение (514) относительно i :

$$i = \frac{1}{\frac{1}{K_2'' (C_{O_2})_0 \exp(-\beta \Delta V_{кн} n F / RT)} - \frac{\delta}{n F k_d (C_{O_2})_0}} = \frac{1}{1/i_p + 1/i_d}, \quad (515)$$

где i_p — плотность тока при полном кинетическом контроле процесса; i_d — плотность тока при полном диффузионном контроле процесса.

Уравнение (515) можно написать следующим образом:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_p} + \frac{1}{i_d}. \quad (516)$$

Возможна следующая замена для постоянного значения поляризации ΔV :

$$i = \frac{\Delta V}{P}; \quad i_p = \frac{\Delta V}{P_p}; \quad i_d = \frac{\Delta V}{P_d}, \quad (517)$$

где P — общее сопротивление катодному процессу; P_p — сопротивление максимальному току реакции; P_d — сопротивление предельному току диффузии. Следовательно, уравнение (516) можно записать следующим образом:

$$P = P_p + P_d, \quad (518)$$

т. е. общее сопротивление катодному процессу P может быть представлено как сумма двух сопротивлений P_p и P_d .

Если $P_p = P_d$ (т. е. $i_p = i_d$), то

$$i = \frac{i_d}{2}, \quad \text{а } (c_{O_2})_i = \frac{(c_{O_2})_0}{2}. \quad (519)$$

Из уравнения (514) можно найти

$$\exp(-\beta \Delta V_{кн} n F / RT) = \frac{i}{K_2'' \left[(c_{O_2})_0 - \frac{i\delta}{k_d n F} \right]}. \quad (520)$$

Логарифмируя (520), получаем

$$-\beta \Delta \varphi_{\text{кат}} nF/RT = \ln i - \ln K_2^0 - \ln \left[(c_{\text{O}_2})_0 - \frac{i\delta}{k_{\text{д}} nF} \right]. \quad (521)$$

Подставляя в уравнение (521) $i_{\text{д}_2} = k_{\text{д}} nF (c_{\text{O}_2})_0 \delta$ и решая его относительно ΔV , получим

$$\begin{aligned} -\Delta \varphi_{\text{кат}} = & \frac{RT}{\beta nF} 2,303 \lg i - \frac{RT}{\beta nF} 2,303 \lg K_2^0 - \frac{RT}{\beta nF} \delta \cdot \\ & \cdot 2,303 \lg (c_{\text{O}_2})_0 - \frac{RT}{\beta nF} 2,303 \lg \left(1 - \frac{i}{i_{\text{д}_2}} \right) = \\ & (a_2 + b_2 \lg i) - b_2 \lg \left(1 - \frac{i}{i_{\text{д}_2}} \right), \end{aligned} \quad (522)$$

$$\text{где } a_2 = -\frac{RT}{\beta nF} 2,303 \lg K_2^0 - \frac{RT}{\beta nF} 2,303 \lg (c_{\text{O}_2})_0;$$

$$b_2 = \frac{RT}{\beta nF} 2,303.$$

Таким образом, концентрационная поляризация увеличивает смещение потенциала катода ($a_2 + b_2 \lg i_{\text{д}_2}$) в отрицательную сторону вследствие электрохимической поляризации на величину

$$b_2 \lg (1 - i/i_{\text{д}_2}).$$

Из-за все увеличивающегося торможения за счет ограниченной диффузии катодная поляризационная кривая идет вверх более круго (участок кривой AC на рис. 159), чем при наличии только перенапряжения ионизации кислорода (участок AB на рис. 159), и при приближении к предельной диффузионной плотности тока по кислороду $i_{\text{д}_2}$ она переходит в вертикальное положение (участок DE на рис. 159).

При определенном смещении потенциала в отрицательную сторону на катоде может начаться какой-либо новый процесс. В водных растворах таким процессом обычно является разряд водородных ионов, обратимый потенциал которого более чем на 1 В отрицательнее обратимого потенциала процесса ионизации кислорода. При достижении обратимого потенциала водородного электрода в данном растворе ($V_{\text{H}_2})_{\text{обр}}$ на процесс кислородной деполяризации начинает накладываться процесс водородной деполяризации [кривая $(V_{\text{H}_2})_{\text{обр}}GH$ на рис. 159] и общий процесс катодной деполяризации будет соответствовать кривой $(V_{\text{O}_2})_{\text{обр}} ACDEK$ на рис. 159, которую называют *общей кривой катодной поляризации*.

6. ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ С КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

Замедленность катодного процесса заметно влияет на скорость коррозии металлов с кислородной деполяризацией, а во многих случаях это влияние является преобладающим. Как указывалось в § 2, наиболее затрудненными стадиями катодного процесса кислородной деполяризации, а часто и всего коррозионного процесса в зависимости от условий коррозии являются:

- 1) ионизация кислорода (*кинетический контроль*);
- 2) диффузия кислорода (*диффузионный контроль*);
- 3) одновременно ионизация и диффузия кислорода (*смешанный диффузионно-кинетический контроль*).

Кинетический контроль протекание катодного процесса, т. е. контроль перенапряжением ионизации кислорода, имеет место при сравнительно небольших катодных плотностях тока и очень больших скоростях подвода кислорода к корродирующему металлу: а) при сильном перемешивании электролита; б) при очень тонкой пленке электролита на поверхности металла, что наблюдается при влажной атмосферной коррозии металлов.

Если электролитом является вода, то обильный подвод к корродирующему металлу кислорода может сильно замедлить протекание анодного процесса вследствие наступления пассивности металла, что приведет к большой анодной поляризации и повышению коррозионной стойкости металла при преобладающем влиянии анодного процесса (см. с. 305).

При отсутствии пассивности скорость коррозии металлов в условиях сильной аэрации определяется в основном перенапряжением ионизации кислорода. В этом случае скорость коррозии металлов сильно зависит от природы и содержания катодных примесей или структурных составляющих: чем ниже перенапряжение ионизации кислорода на микрокатадах и чем выше содержание этих микрокатодов, тем больше скорость катодной реакции [см. уравнения (488а) и (488б)], а следовательно, и коррозионного процесса.

Диффузионный контроль протекания катодного процесса, т. е. контроль диффузией кислорода к катодным участкам, имеет место при катодных плотностях тока, близких к предельной диффузионной плотности тока $i_{дс}$, и очень малых скоростях подвода кислорода к корродирующему металлу, обусловленных затрудненностью диффузионного процесса: а) в спокойных (неперемешиваемых) электролитах; б) при наличии на поверхности корродирующего металла пленки вторичных труднорастворимых продуктов коррозии; г) при подземной коррозии металлов.

Во многих случаях коррозии металлов с кислородной деполяризацией диффузия кислорода определяет скорость всего коррозионного процесса. В этих условиях коррозионный ток (скорость коррозии металла) определяется только площадью и размерами

(или периметром, связанным с конфигурацией) катодов. В самом деле, так как $I S_k = i_{д,к}$, то из уравнений (358) и (502) следует

$$I = \frac{V_k - V_a}{R} = i_{д,к} S_k = \text{const } S_k \quad (523)$$

Уравнение (523) свидетельствует о том, что

а) если $R = \text{const}$ и $S_k = \text{const}$, то $V_k - V_a = \text{const}$, таким образом, независимо от начальной разности потенциалов и, следовательно, материала катода и анода устанавливается постоянная разность эффективных электродных потенциалов,

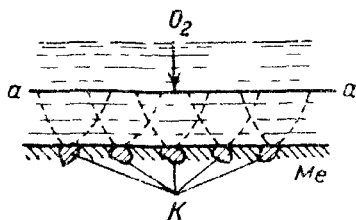


Рис. 168. Схема диффузии кислорода в электролите к микрокатодам:
 $a-a$ — границы диффузионного слоя в электролите; K — микрокатоды; Me — коррозирующий металл.

б) если R изменяется, то пропорционально ему изменяется разность эффективных потенциалов $V_k - V_a$, а величина коррозионного тока I при этом остается приблизительно неизменной.

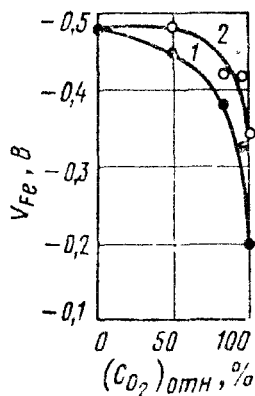
Таким образом, в условиях контроля процесса коррозии металлов диффузией кислорода природа катодных и анодных участков и омическое сопротивление электролита не влияют существенно на скорость процесса.

Если в особо чистый металл вводить катодные примеси или структурные составляющие, то в условиях контроля катодного процесса диффузией кислорода это приведет, согласно уравнению (499), к увеличению путей диффузии кислорода и повышению скорости коррозии металла. Однако начиная с некоторой сравнительно низкой степени загрязненности катодными примесями, которая свойственна техническим металлам, дальнейшее увеличение катодных примесей или структурных составляющих мало влияет на скорость процесса. Н. Д. Томашов доказал, что при достаточно тонкой дисперсности катодов на поверхности металла или сплава, корродирующего с кислородной депполяризацией при ограниченной скорости диффузии кислорода, даже при сравнительно небольшой общей поверхности микрокатодов, практически используется весь возможный объем электролита для диффузии кислорода к данной корродирующей поверхности (рис. 168), т. е. микрокатоды работают так, как будто $S_k \approx S_M$.

Смешанный диффузионно-кинетический контроль протекает в катодном процессе, т. е. с неизмеримым влиянием на скорость катодного процесса перенапряжения ионизации и замедленности диффузии кислорода, по-видимому, наиболее распространенный случай коррозии металлов с кислородной депполяризацией, и довольно часто замедленность обеих стадий катодного процесса определяет скорость коррозии металлов. Этот случай коррозии металлов.

так же как и предыдущий, чувствителен к изменениям условий диффузии кислорода. Вместе с тем скорость процесса зависит от природы и содержания катодных примесей, но в меньшей степени, чем при чисто кинетическом контроле процесса.

Рис. 169. Влияние относительного содержания кислорода в электролитах (~0% в 0,1-м. Na_2SO_4 ; 47% в 0,1-м. NH_4Cl , 82% в 0,1-м. Na_2SO_4 , 96,5% в 0,1 м. NaCl , 100% в H_2O) на потенциал железа при $\text{pH} = 7,0$, $t = 25^\circ \text{C}$ и времени выдержки: 1 — 5 мин; 2 — 30 мин



Аэрационные пары (пары неравномерной аэрации), теория которых разработана Эвансом, возникают на поверхности ряда металлов, корродирующих с кислородной деполяризацией при диффузионном или диффузионно-кинетическом контроле в результате того, что приток кислорода к одной части поверхности

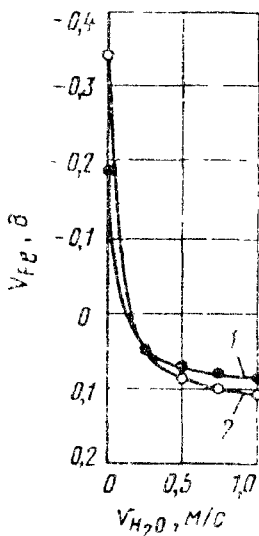


Рис. 170. Влияние скорости движения воды $v_{\text{H}_2\text{O}}$ на потенциал железа при 35°C и времени выдержки: 1 — 5 мин; 2 — 30 мин

металла больше, чем к другой. На более аэрируемых участках металлов локализуется протекание катодного процесса, на что указывает сдвиг потенциала металлов в положительную сторону при увеличении концентрации кислорода в электролите или облегчении доставки кислорода к поверхности металла перемешиванием электролита (рис. 169 и 170).

В то же время на менее аэрируемых участках металлов локализуется анодный процесс, что приводит к усиленной коррозии

этих участков. Аэрационные пары часто возникают в условиях коррозии в пресной и морской воде (коррозия газгольдеров, наружной металлической обшивки судов) и грунтовой коррозии металлов (рис. 171). Работой аэрационных пар в значительной степени обусловлены эффект *усиленного разрушения по ватер-*

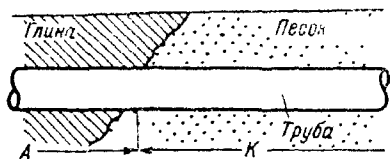


Рис. 171. Возникновение аэрационной гальванической пары при прохождении стальной трубы через участки грунта с разной проницаемостью для воздуха

линии в зоне капиллярного поднятия электролита при коррозии в условиях неполного погружения металлов в электролит (вблизи границы между погруженной и непогруженной в электролит частями металла) и усиленное коррозионное разрушение металлов в узких зазорах и щелях (*щелевая коррозия*).

Эффект неравномерной (дифференциальной) аэрации можно количественно оценить по величине тока, протекающего между одинаковыми железными или цинковыми образцами, погруженными в раствор NaCl, разделенный диафрагмой (пористой пере-

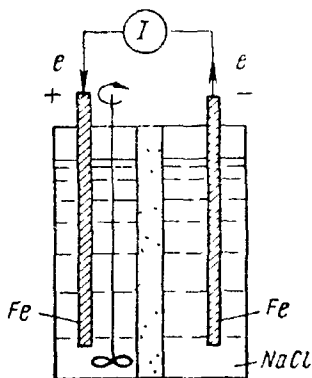


Рис. 172. Вид ячейки для изучения неравномерной аэрации

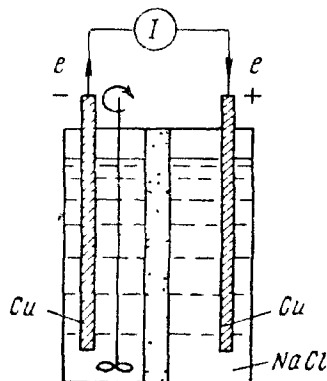


Рис. 173. Вид ячейки для изучения мотозлектрического эффекта

городкой) на две части (рис. 172). Более аэрируемый образец, находящийся в перемешиваемом растворе, работает в качестве катода гальванической макропары, а менее аэрируемый, находящийся в неподвижном растворе, — в качестве анода. С увеличением скорости перемешивания электролита в одном из пространств ячейки величина протекающего во внешней цепи электрического тока возрастает, приближаясь к предельному значению.

Мотозлектрический эффект наблюдается в описанном выше опыте, если железные или цинковые образцы заменить медными (рис. 173). В этом случае ток гальванической макропары имеет противоположное направление, т. е. образец, находящийся в перемешиваемом электролите, является анодом, а в перемешиваемом

мом — катодом. Возникающие в подобного рода гальванических элементах токи называют *мотоэлектрическими токами*. Обусловлены они тем, что перемешивание электролита уменьшает анодную концентрационную поляризацию, облегчая отвод первичных продуктов анодного процесса — ионов меди — в глубь раствора, а анодная концентрационная поляризация у меди превосходит ее катодную концентрационную поляризацию по кинлоруду.

Мотоэлектрическим эффектом объясняются случаи местной коррозии медных сплавов в местах, где скорость движения электролита по отношению к металлу наиболее высока.

Таким образом, перемешивание электролита в одном из пространств ячейки, облегчая диффузионные процессы (в результате уменьшения толщины диффузионного слоя), одновременно снижает концентрационную поляризацию и катодного, и анодного процесса, т. е. вызывает одновременно и эффект неравномерной аэрации, и мотоэлектрический эффект, которые действуют в противоположных направлениях. Направление тока при этом, т. е. полярность электродов гальванической макропары, обусловлено преобладанием одного из этих эффектов. Для менее термодинамически устойчивых металлов (Fe, Zn и др.) преобладает эффект неравномерной аэрации, а для более термодинамически устойчивых металлов (серебра, меди и их сплавов, иногда свинца) — мотоэлектрический эффект. Следует, забегая несколько вперед, отметить, что у электродов макропары неравномерной аэрации или мотоэлектрического эффекта за счет работы микропар в большей или меньшей степени сохраняются функции — у катода анодные, а у анода катодные (см. с. 289).

7. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Для защиты металлических конструкций от коррозии с кислородной деполяризацией в нейтральных электролитах (пресной и морской воде, водных растворах солей, грунтах) существуют следующие методы:

1) *применение достаточно устойчивых металлов и сплавов*: с повышенной термодинамической устойчивостью — никеля, меди и медных сплавов (бронз) в морской воде; склонных к пассивированию — алюминия, хромистых и хромоникелевых сталей в воде; покрываемых защитными пленками вторичных труднорастворимых продуктов коррозии — цинка в воде, свинца в растворах сульфатов и др.;

2) *удаление из электролита деполяризатора* — кислорода, например деаэрация или обескислороживание питательной воды паровых котлов или воды охлаждающих систем;

3) *введение в воду или разбавленные растворы солей различных добавок, замедляющих коррозию* за счет сильного торможения

анодного процесса, — пассиваторов, например K_2CrO_4 , $NaNO_2$ и др., или пленкообразователей, например фосфатов, полифосфатов, аминов;

4) *нанесение* на металлы различных *защитных покрытий*: металлических (например, на сталь — цинка, кадмия, никеля, олова, свинца и др.), неметаллических неорганических (оксидных и фосфатных для защиты от атмосферной коррозии) и органических (например, лакокрасочных, асфальто-битумных, полиэтиленовых и др.);

5) *электрохимическая защита* металлических конструкций *катодной поляризацией* от внешнего источника постоянного тока или при помощи протекторов при коррозии металла в активном состоянии, или *анодной поляризацией* при возможности пассивации металла.

Глава 13

КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ С ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

Процессы коррозии металлов, у которых $D = H'$, т. е. катодная деполяризация осуществляется водородными ионами по реакции (332) с выделением водорода, называют процессами *коррозии металлов с водородной деполяризацией*.

Теория этого процесса разработана А. Н. Фрумкиным с сотрудниками, Г. В. Акимовым и др.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ С ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

С водородной деполяризацией корродируют металлы, соприкасающиеся с растворами кислот, например стальные железнодорожные цистерны, в которых перевозят кислоты, металлические баки и различные аппараты на химических заводах, металлическое оборудование травильных отделений прокатных цехов и цехов гальванических покрытий, в которых осуществляется кислотное травление окалины и ржавчины, травимые в кислотах металлические изделия.

Согласно уравнению (331), протекание процесса коррозии металла с водородной деполяризацией возможно, если

$$(V_{Me})_{обр} < (V_{H_2})_{обр}, \quad (524)$$

где $(V_{H_2})_{обр} = \frac{RT}{F} 2,303 \lg(a_{H^+}/p_{H_2}^{1/2})$ — обратимый потенциал водородного электрода в данных условиях (см. табл. 25).

Коррозия металлов с водородной деполяризацией в большинстве случаев имеет место в электролитах, соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление водорода в которой $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм. Следовательно, при определении термодинамической возможности протекания коррозионных процессов с водородной деполяризацией обратимый потенциал водородного электрода в этих электролитах следует рассчитывать, учитывая реальное парциальное давление водорода в воздухе (табл. 37). При насыщении электролита водородом или повышенном содержании этого газа в соприкасающейся с электролитом атмосфере при расчетах следует учитывать соответствующее парциальное давление водорода.

Таблица 37

Обратимый потенциал водородного электрода $(V_{H_2})_{обр}$ при 25° С и различных значениях pH среды и p_{H_2}

p_{H_2} , атм	$(V_{H_2})_{обр}$, В, при pH среды		
	0	7	14
$5 \cdot 10^{-7}$	+0,186	-0,228	-0,641
1	0	-0,414	-0,828

В табл. 38 приведены значения э. д. с. и изменения изобарно-изотермических потенциалов коррозионных процессов с водородной деполяризацией:

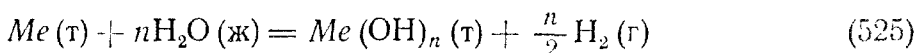
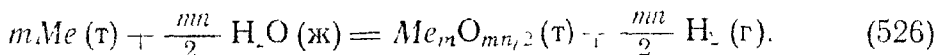


Таблица 38

Э. д. с. E_{298} и изменение изобарно-изотермических потенциалов ΔG_{298} коррозионных процессов с водородной деполяризацией ($p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм при 25° С и pH = 7)

Металл	Твердый продукт коррозии	$(E_{298})_{обр} = (V_{H_2})_{обр} - (V_{Me})_{обр}$, В	ΔG_{298} , ккал/г-экл. Me
Mg	Mg(OH) ₂	+ 2,071	-47,8
Al	Al(OH) ₃	+1,455	-33,6
Mn	Mn(OH) ₂	+0,804	-18,5
Mn	MnO ₂	+0,077	-1,8
Cr	Cr(OH) ₃	+0,663	-15,3
Zn	Zn(OH) ₂	+1,059	-24,4
Fe	Fe ₃ O ₄	+0,270	-6,2
Fe	Fe(OH) ₂	+0,235	-5,4
Fe	Fe(OH) ₃	+0,131	-3,0
Cd	Cd(OH) ₂	+0,191	-4,4
Co	Co(OH) ₂	+0,161	-3,7
Ni	Ni(OH) ₂	+0,016	-0,4
Hg	Hg ₂ O	-0,039	+0,9
Hg	HgO	-0,733	+16,9
Pb	PbO	-0,065	+1,5
Cu	Cu ₂ O	-0,282	+6,5
Cu	CuO	-0,385	+8,9
Cu	Cu(OH) ₂	-0,418	+9,6
Ag	Ag ₂ O	-0,986	+22,7



В связи с более отрицательным значением $(V_{H_2})_{обр}$ коррозия металлов с водородной деполяризацией является термодинамически менее вероятным процессом, чем коррозия металлов с кислородной деполяризацией. Коррозия металлов с преобладанием водородной деполяризации имеет место:

1) при достаточной активности водородных ионов в растворе (например, коррозия железа, цинка и многих других металлов в растворах серной и соляной кислот);

2) при достаточно отрицательных значениях потенциала металла вследствие очень отрицательного значения $(V_{Me})_{обр}^{\circ}$ (например, коррозия магния в воде и растворах NaCl) или очень низкой активности ионов $a_{Me^{n+}}$ в электролите (например, коррозия свинца, олова и других металлов в щелочных и железа в сильнощелочных растворах).

2. СХЕМА КАТОДНОГО ПРОЦЕССА ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

Катодный процесс водородной деполяризации в кислых средах состоит из следующих стадий (рис. 174):

1) диффузии и миграции гидратированных ионов водорода $H^+ \cdot H_2O$ к катодным участкам поверхности корродирующего металла;

2) разряда водородных ионов:

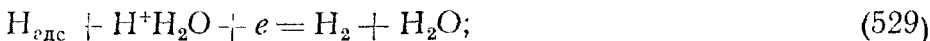


3) растворения и диффузии части $H_{адс}$ -атомов в металле;

4) рекомбинации (молизации) водородных атомов:

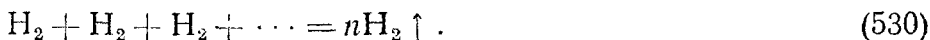


или электрохимической десорбции:



5) диффузии и переноса конвекцией водорода от катодных участков в глубь раствора, а затем его диффузии в воздух;

6) образования и отрыва пузырька водорода от поверхности металла:



В щелочных растворах, в которых концентрация ионов $H^+ H_2O$ крайне мала, коррозия металлов с выделением водорода идет за счет восстановления водорода из молекул воды:



и появляется дополнительная к перечисленным выше стадия отвода ионов OH^- в глубь раствора.

В большинстве случаев коррозии металлов с водородной деполаризацией при высокой концентрации ионов $\text{H}^+\text{H}_2\text{O}$ в растворе концентрационная поляризация вследствие замедленности переноса водородных ионов к катодным участкам незначительна. Это обусловлено большой подвижностью водородных ионов, наличием дополнительного перемешивания раствора у катода выделяющимся газообразным водородом и дополнительным переносом водородных ионов к катоду миграцией. В нейтральных растворах или при очень больших скоростях коррозии ионная концентрационная поляризация становится заметной.

Главными причинами катодной поляризации, т. е. отставания процесса ассимиляции электронов от поступления их на катодные участки, являются: а) замедленность катодной реакции, которая приводит к возникновению *перенапряжения водорода*; б) *концентрационная поляризация по молекулярному водороду* вследствие замедленности процесса отвода образующегося молекулярного водорода с поверхности металла, которая наблюдается до насыщения приэлектродного слоя электролита водородом, когда становится возможным выделение его в виде пузырьков, в которых $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм.}$

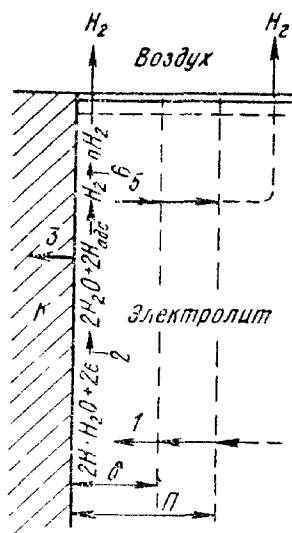


Рис. 174. Схема катодного процесса водородной деполаризации:

Π — слой Прандтля; δ — диффузионный слой; K — катодный участок поверхности коррозирующего металла; 1—6 — стадии процесса

3. ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

Электрохимическую поляризацию вследствие замедленности катодного деполаризационного процесса называют перенапряжением водорода, абсолютную величину которого обозначают греческой буквой η :

$$-(\Delta V_{\text{к}})_{\text{э=х}} = \eta. \quad (532)$$

Перенапряжение водорода зависит от катодной плотности тока, материала катода, состояния его поверхности (включая адсорбцию на катодной поверхности различных веществ), температуры и пр.

При очень малых плотностях катодного тока перенапряжение водорода линейно зависит от него [участок $(V_{\text{H}_2})_{\text{обр}} G$ на рис. 159]:

$$\eta = k_3 i_{\text{к}},$$

где k_3 — постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и др.

При достаточно больших плотностях тока перенапряжение водорода можно выразить логарифмическим уравнением, которое принято называть уравнением Тафеля (участок GH на рис. 159):

$$\eta = a_3 - b_3 \lg i_k,$$

где a_3 — постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и других факторов, численно равная величине η при $i_k = 1$; b_3 — постоянная, связанная с механизмом возникновения перенапряжения водорода.

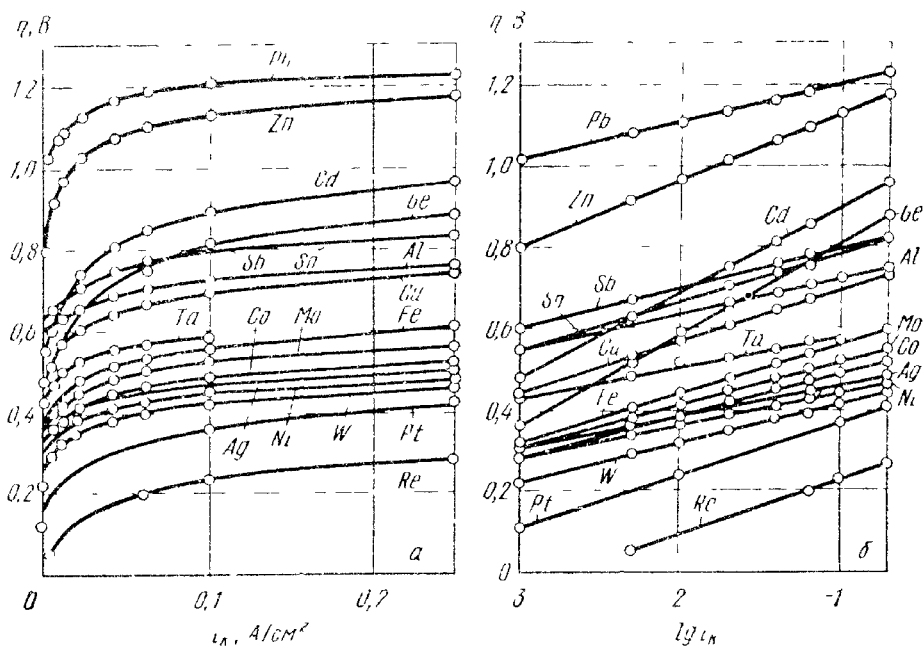


Рис. 175 Перенапряжение водорода при выделении его на технических чистых металлах из 2-н. раствора H_2SO_4 при $25^\circ C$:

a — в координатах $i_k - \eta$, b — в координатах $\lg i_k - \eta$

Перенапряжение водорода при выделении его на технических металлах из 2-н. раствора H_2SO_4 приведено на рис. 175. Присутствие в растворе и адсорбция на катодной поверхности некоторых веществ (солей мышьяка и висмута, некоторых органических веществ) увеличивают перенапряжение водорода. С повышением температуры перенапряжение водорода уменьшается (примерно на 2—4 мВ на 1 град для металлов с большим перенапряжением водорода).

Предложено много теорий перенапряжения водорода, из которых можно было вывести эмпирические зависимости (линейную и логарифмическую) перенапряжения водорода от катодной плотности тока; наиболее важными и общепризнанными являются две теории: теория замедленного разряда и теория замедленной рекомбинации.

Теория замедленного разряда была выдвинута Колли, количественно сформулирована Эрдей-Грузом и Фольмером, развита и усовершенствована А. Н. Фрумкинским и его школой.

Р. А. Колли, рассматривавший электрод, погруженный в электролит, как конденсатор, впервые высказал мысль о затрудненности отделения ионов от молекул электролита у электрода как о причине медленного заряда электрода, производящего поляризацию последнего (1878 г.).

Эрдей-Груз и Фольмер (1930 г.), исходя из предположения замедленности стадии разряда водородных ионов и предполагая, что разряду подвергаются не все ионы, но лишь наиболее активные, концентрация которых является постоянной при $t \rightarrow \infty$ и в сильном поле определяется экспоненциальной функцией, пришли к заключению об ограниченной скорости разряда ионов, требующей для своего увеличения либо повышения концентрации активных водородных ионов, либо снижения требуемого уровня энергии активации. Роль электрического поля, по Эрдей-Грузу и Фольмеру, состоит в том, что оно снижает необходимую энергию активации на величину, пропорциональную работе перенапряжения, т. е. на βeF , где $\beta < 1$ (по опытным данным $\beta = 0,5$). Для достаточно больших перенапряжений ими была получена зависимость:

$$-\frac{dc_{H^+}}{dt} = i_k = K_2 c_{H^+} \exp \left\{ -\frac{Q_0 - \beta [(V_{H_2})_{обд} + \Delta V] F}{RT} \right\}, \quad (533)$$

совпадающая с приведенным ранее уравнением (387) для случая $\psi_1 \approx 0$.

А. Н. Фрумкинским и его школой теория замедленного разряда была усовершенствована (1933--1950 гг.) введением в кинетическое уравнение (533) вместо объемной c_{H^+} поверхностной концентрации c'_{H^+} и учетом влияния на эту концентрацию и энергию активации процесса Q_2 строения двойного электрического слоя через величину ψ_1 , т. е.

$$c'_{H^+} = c_{H^+} \exp(-\psi_1 F/RT) \quad (534)$$

и

$$Q_2 = Q_0 - \beta (V_e - \psi_1) F.$$

Теория замедленного разряда приложима ко всем электрохимическим процессам с замедленной электрохимической стадией разряда или ионизации и изложена выше (см. с. 198) применительно к процессу растворения металла. Именно при изучении катодного процесса разряда водородных ионов и его поляризации складывались основные положения электрохимической кинетики электродных процессов.

В кислых средах для процесса разряда водородных ионов по реакции (527) $H^+ + H_2O + e \rightarrow H_{адс} + H_2O$ при достаточно больших поляризациях, когда $\bar{i} \gg \bar{i}'$, уравнение (391) с учетом ψ_1 выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} i_k \approx \bar{i} &= K_2 c'_{H^+} \exp \left\{ -\frac{\beta [(V_{H_2})_{обд} + \Delta V_K - \psi_1] F}{RT} \right\} = \\ &= K_2 c_{H^+} \exp(-\psi_1 F/RT) \exp \left\{ -\frac{\beta [(V_{H_2})_{обд} + \Delta V_K - \psi_1] F}{RT} \right\}. \end{aligned}$$

Логарифмируя это уравнение и решая его относительно ΔV_k с учетом $(V_{H_2})_{обр} = \frac{RT}{F} \ln c_{H^+}$, получаем

$$\eta = -\Delta V_k = -\frac{RT}{\beta F} \ln K_3 - \frac{(1-\beta) RT}{\beta F} \ln c_{H^+} + \frac{(1-\beta)}{\beta} \psi_1 + \frac{RT}{\beta F} \ln i_k \quad (535)$$

или, обозначая первые три члена правой части уравнения (535) через a_3 , а $\frac{RT}{\beta F} 2,303$ — через b_3 , имеем

$$\eta = a_3 + b_3 \lg i_k,$$

т. е. эмпирическое уравнение, в котором, если принять $\beta = 0,5$, $b_3 = \frac{2RT}{F} \cdot 2,303 = 0,118$ при 25°C , что находится в хорошем соответствии с большинством опытных данных (см. рис. 175); заметные отклонения от величины $b_3 = 0,12$, наблюдающиеся для цинка, кадмия и германия, обусловлены некоторыми побочными явлениями, например неоднородной структурой или окислением поверхности, приводящими к увеличению опытного значения коэффициента b_3 .

Из уравнения (535) следует, что η уменьшается с уменьшением pH среды и что оно зависит от ψ_1 , т. е. строения двойного электрического слоя. Последнее обстоятельство объясняет влияние адсорбции различных веществ на величину перенапряжения водорода на катоде.

Первый член правой части уравнения (535) представляет собой постоянную величину. Если в растворе кислоты имеется избыток постороннего электролита, то это приводит к сжатию и стабилизации диффузной части двойного электрического слоя, причем $\psi_1 \approx \text{const}$. В этом случае, объединяя постоянные величины и полагая $\beta = 0,5$, можно упростить уравнение (535).

$$\eta = -\Delta V_k = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} + \frac{2RT}{F} \ln i_k.$$

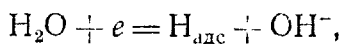
Теория строения двойного электрического слоя приводит к выводу, что в разбавленных растворах кислот, не содержащих посторонних электролитов:

$$\psi_1 = \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} \approx \text{const}.$$

Для этого случая уравнение (535) может быть упрощено:

$$\eta = -\Delta V_k = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln i_k = \text{const} + 0,118 \lg i_k.$$

В щелочных средах для водородной деполяризации по реакции (530)



при достаточно больших поляризациях, когда $\hat{i} \gg \hat{i}_k$, уравнение (391) с учетом ψ_1 выглядит следующим образом ($c'_{\text{H}_2\text{O}}$ не зависит от ψ_1):

$$i_k \approx \hat{i} = K_2 c'_{\text{H}_2\text{O}} \exp \left\{ - \frac{\beta [(V_{\text{H}_2})_{\text{оср}} + \Delta V_k - \psi_1] F}{RT} \right\}.$$

Логарифмируем это уравнение и решаем относительно ΔV_k , учитывая, что $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = k_b$ (где k_b — константа для воды):

$$\begin{aligned} \eta = -\Delta V_k = & - \frac{RT}{\beta F} \ln K_2 - \frac{RT}{\beta F} \ln c'_{\text{H}_2\text{O}} - \\ & + \frac{RT}{F} \ln k_b - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{OH}^-} - \psi_1 + \frac{RT}{\beta F} \ln i_k. \end{aligned} \quad (535a)$$

Учитывая, что K_2 , k_b и практически $c_{\text{H}_2\text{O}}$ — постоянные, а $\beta = 0,5$, уравнение (535a) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \eta = -\Delta V_k = & \text{const} - \\ & - 0,059 \lg c_{\text{OH}^-} - \psi_1 + 0,118 \lg i_k \end{aligned}$$

или в общем виде для данных условий

$$\eta = a_3 + b_3 \lg i_k,$$

т. е. получается эмпирическое уравнение (365).

Из уравнения (535a) следует, что в щелочных растворах η уменьшается с ростом рН и величина ψ_1 входит в него с противоположным знаком. Последнее подтверждается опытными данными (рис. 176).

Таким образом, теория замедленного разряда дает хорошее совпадение коэффициента b_3 с опытными данными и объясняет также зависимость η от рН раствора и строения двойного электрического слоя.

Для малых значений поляризации, когда величиной \hat{i} пренебрегать нельзя, уравнение (402) выглядит следующим образом:

$$\eta = -\Delta V_k \approx \frac{i_k}{i_0} \frac{RT}{F} = K_3 i_k,$$

что также соответствует опытными данным.

Теория замедленной рекомбинации (или атомарная теория) была впервые выдвинута Тафелем (1900 г.) и наиболее обстоятельно сформулирована Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым (1930 г.).

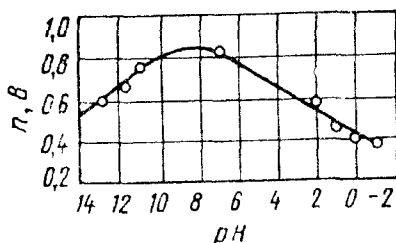


Рис. 176 Зависимость перенапряжения водорода η на титане от рН при $i_k = 10^{-3}$ А/см² и 20° С в подкисленных и подщелоченных растворах Na_2SO_4 с постоянной общей концентрацией, равной 1 н

По этой теории ответственной за перенапряжение водорода является стадия б катодного дeполяризацiонного процесса.



Обратимый потенциал процесса а при токе обмена i_0

$$(V_1)_{\text{обр}} = V_{\text{обр}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{[\text{H}_{\text{адс}}]_1}; \quad (537)$$

при этом $[\text{H}_{\text{адс}}]_1 = k p_{\text{H}_2}$, а $V_{\text{обр}}^\circ = 0$, так как обратимый потенциал атомарного водородного электрода дается уравнением

$$(V_{\text{H}})_{\text{обр}} = (V_{\text{H}})_{\text{обр}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}}}, \quad (538)$$

где $(V_{\text{H}})_{\text{обр}}^\circ = -2,096\text{В}$ — стандартный обратимый потенциал атомарного водородного электрода, p_{H_2} — парциальное давление атомарного водорода

При катодной поляризации током i_k реакция а протекает быстро, а значение эффективного потенциала катода может быть представлено уравнением

$$V_2 = V_{\text{обр}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{[\text{H}_{\text{адс}}]_2}. \quad (539)$$

Перенапряжение водорода дается следующим уравнением

$$\eta = -\Delta V_{\text{к}} = (V_1)_{\text{обр}} - V_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}_{\text{адс}}]_1}{[\text{H}_{\text{адс}}]_2}. \quad (540)$$

Увеличение $[\text{H}_{\text{адс}}]_2$ должно нарушить равновесие б и вызвать химическую реакцию рекомбинации водородных атомов $2\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$. При этом скорость частной реакции рекомбинации, выраженная через плотность тока, будет

$$\vec{i} = k_1 [\text{H}_{\text{адс}}]_2^2, \quad (541)$$

а скорость обратной реакции диссоциации молекул

$$\vec{i} = k_2 [\text{H}_2], \quad (542)$$

если предположить, что адсорбция молекулярного водорода на катоде мала и $[\text{H}_2]_{\text{поверхн}} = k [\text{H}_2]_{\text{объемн}}$.

Для равновесия можно написать

$$k_1 [\text{H}_{\text{адс}}]_1^2 = k_2 [\text{H}_2] = i_0, \quad (543)$$

где i_0 — ток обмена при равновесии.

При катодной поляризации

$$i_{\text{к}} = \vec{i} - \vec{i} = k_1 [\text{H}_{\text{адс}}]_2^2 - k_2 [\text{H}_2] = k_1 [\text{H}_{\text{адс}}]_2^2 - i_0, \quad (544)$$

так как скорость химической реакции (542) не зависит от потенциала, т. е. $k_2 [\text{H}_2] = i_0$.

Из уравнения (543) можно найти значение $[H_{\text{адс}}]_1$:

$$[H_{\text{адс}}]_1^2 = \frac{i_0}{k_1}, \quad (545)$$

а из уравнения (544) — значение $[H_{\text{адс}}]_2^2$:

$$[H_{\text{адс}}]_2^2 = \frac{i_k + k_2 [H_2]}{k_1} = \frac{i_k + i_0}{k_1}. \quad (546)$$

Подставляя эти значения концентраций водородных атомов, адсорбированных на электроде, в уравнение (540), находим

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_0 + i_k}{i_0} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{i_k}{i_0} \right). \quad (547)$$

При низких плотностях тока, когда $i_k \ll i_0$:

$$\ln \left(1 + \frac{i_k}{i_0} \right) \approx \frac{i_k}{i_0},$$

поэтому

$$\eta = \frac{RT}{2F} \frac{i_k}{i_0} = k_3 i_k, \quad (548)$$

т. е. наблюдается линейная зависимость перенапряжения водорода от катодной плотности тока.

При высоких плотностях тока, когда $i_k \gg i_0$:

$$\ln \left(1 + \frac{i_k}{i_0} \right) \approx \ln \left(\frac{i_k}{i_0} \right),$$

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_k}{i_0} = \frac{RT}{2F} \ln i_k - \frac{RT}{2F} \ln i_0 = a_3 + b_3 \lg i_k, \quad (549)$$

$$\text{где } a = -\frac{RT}{2F} 2,303 \lg i_0;$$

$$b_3 = \frac{RT}{2F} 2,303 = 0,029 \text{ В.}$$

Таким образом, эта теория тоже дает логарифмическую зависимость перенапряжения водорода от катодной плотности тока, но с численным значением коэффициента $b_3 = 0,029 \text{ В}$ вместо даваемого теорией замедленного разряда и наблюдаемого в опытах (см. рис. 175) $b_3 = 0,12 \text{ В}$.

Существенным доводом в пользу рекомбинационной теории является совпадение ряда металлов по возрастающим значениям водородного перенапряжения с расположением металлов по убывающей каталитической активности при рекомбинации водородных атомов:

Возрастание каталитической активности

← Pt, Pd, W, Ni, Fe, Ag, Cu, Zn, Sn, Pb →

Возрастание перенапряжения

Величина перенапряжения водорода на разных металлах была также связана Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым с адсорбционной способностью металлов по отношению к атомарному водороду, которая характеризуется величиной работы $A_{\text{адс}}$ или теплоты адсорбции $q_{\text{адс}}$.

Полагая, что адсорбция мала и активность адсорбированного атомарного водорода пропорциональна его концентрации, можно принять

$$[H_{\text{адс}}]_1 = k p_{H_2}^{1/2} \exp(A_{\text{адс}}/RT), \quad (550)$$

где p_{H_2} — давление молекулярного водорода; k — постоянная.

После подставления выражения (550) в уравнение (540) получим

$$\eta = \text{const} - \frac{A_{\text{адс}}}{F} + \frac{RT}{F} \ln [H_{\text{адс}}]_2. \quad (551)$$

Таким образом, рекомбинационная теория объясняет зависимость перенапряжения водорода от материала катода: чем больше склонность металла к взаимодействию с атомами водорода (высокая энергия адсорбции, образование твердых растворов, способность металла катализировать рекомбинацию водородных атомов), тем легче протекает рекомбинация водородных атомов и тем ниже перенапряжение водорода.

Недостатками рекомбинационной теории перенапряжения водорода являются: 1) несоответствие теоретического и опытного значения коэффициента b_3 ($b_{\text{опытн}} - 4b_{\text{теорет}}$); 2) независимость η от состава раствора $[C_{H^+}]$, что противоречит опыту; 3) при предельном насыщении поверхности катода $H_{\text{адс}}$ должно быть предельное значение тока, чего пока не наблюдалось.

М. И. Темкиным (1941 г.) показано, что для неоднородной поверхности с логарифмической изотермой адсорбции рекомбинационная теория приводит к уравнению

$$\eta = \frac{RT}{2\gamma F} \ln \left(1 + \frac{i_k}{i_0} \right), \quad (552)$$

где $0 < \gamma < 1$ — коэффициент, учитывающий неоднородность поверхности катода.

При высоких плотностях тока это приводит соответственно к уравнению

$$\eta = a + \frac{RT}{2\gamma F} 2,303 \lg i_k. \quad (553)$$

Если допустить, что коэффициент $\gamma = 1/4$, то коэффициент b_3 принимает значение $b \approx \frac{2RT}{F} = 0,118$ (при 25°C), соответствующее опытным данным. Однако такое исправление значения коэффициента b_3 для однородной поверхности ртути невозможно.

Изложенные выше две теории перенапряжения водорода не являются взаимоисключающими. В зависимости от материала катода и от условий процесса механизм перенапряжения водорода может быть тем или иным. Есть основания полагать, что для металлов с высоким перенапряжением водорода (Hg, Pb, Zn, Cd, Ti) ответственным за перенапряжение водорода является замедленный разряд, для металлов с низким перенапряжением водорода (Pt, Pd) — замедленная рекомбинация, а для некоторых металлов (например, Fe, Ni, Ti) — замедленность обеих этих стадий.

При большой затрудненности реакции рекомбинации водородных атомов (528) и электрохимической десорбции (529) увеличивается возможность растворения $H_{адс}$ в металле и последующей диффузии водорода в глубь металла (см. рис. 174), что часто приводит к появлению водородной хрупкости металла.

4. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Поляризацию вследствие замедленного переноса водородных ионов к катодной поверхности можно назвать *ионной концентрационной поляризацией*, а значение ее можно вычислять по уравнению (420)

$$(\Delta V_k)_{\text{конц}} = \frac{RT}{F} 2,303 \lg \frac{a_{H^+}}{(a_{H^+})_0}, \quad (554)$$

где $(a_{H^+})_0$ — активность (или концентрация) водородных ионов в объеме раствора; a_{H^+} — то же, у поверхности катодов.

Зависимость ионной концентрационной поляризации от катодной плотности тока i_k может быть выражена уравнением (423)

$$(\Delta V_k)_{\text{конц}} = \frac{RT}{F} 2,303 \lg (1 - i_k/i_{д_0}), \quad (555)$$

где $i_{д_0}$ — предельная диффузионная плотность тока по водородным ионам.

Поляризацию вследствие замедленной диффузии молекулярного водорода от катодных участков в глубь раствора можно назвать *газовой концентрационной поляризацией*, а ее значение можно определить по уравнению

$$(\Delta V_k)_{\text{конц}} = \frac{RT}{F} 2,303 \lg [(c_{H_2})_c/c_{H_2}]^{1/2} = \frac{RT}{F} 2,303 \lg [(p_{H_2})_0/p_{H_2}], \quad (556)$$

где $(c_{H_2})_0$ — концентрация молекулярного водорода у катодной поверхности; c_{H_2} — то же, в объеме раствора; $(p_{H_2})_0$ — парциальное давление водорода у катодной поверхности; p_{H_2} — то же, в атмосфере.

В отличие от ионной концентрационной поляризации газовая концентрационная поляризация постоянно сопровождает процесс водородной деполяризации, начиная с самых низких плотностей катодного тока, и всегда довольно заметна. К моменту начала выделения водорода в виде пузырьков ($p_{H_2} = p = 1$ атм) в атмосферу воздуха ($p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм) ее значение составляет 0,186 В и дальше не изменяется. Таким образом, в этих условиях

$$\Delta V_K > (\Delta V_K)_{\text{э=х}}. \quad (557)$$

5. ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ С ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

Замедленность катодного процесса заметно влияет на скорость коррозии металлов с водородной деполяризацией, а во многих случаях это влияние является главным. Как уже было указано в п. 2, наиболее затрудненными стадиями катодного процесса,

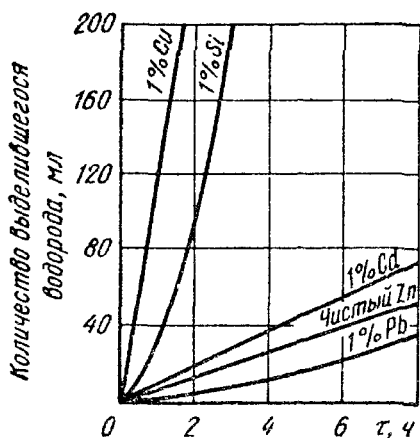


Рис. 177. Влияние примесей на кинетику коррозии цинка в 0,5-н. H_2SO_4

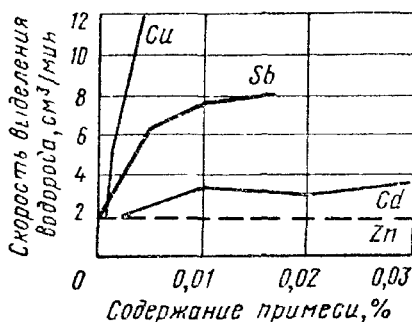


Рис. 178. Влияние содержания примесей на скорость коррозии цинка (исходная чистота цинка 99,988%) в разбавленной H_2SO_4 (18 г/л)

а часто и всего коррозионного процесса в зависимости от условий коррозии являются разряд водородных ионов и диффузия водорода (*диффузионно-кинетический контроль*). Относительное значение первой стадии увеличивается с ростом катодной плотности тока (преобладание кинетического контроля).

Особенности коррозии металлов с водородной деполяризацией следующие:

1) несколько меньшая, чем при коррозии с кислородной деполяризацией, зависимость от перемешивания электролита (сравнительная незначительность ионной при заметной газовой концентрационной поляризации), особенно в растворах кислот;

2) большая зависимость от pH раствора, так как с уменьшением pH (V_{H_2})_{обр} становится положительнее, перенапряжение в кислых растворах снижается, а в щелочных растет (см. рис. 176);

3) большая зависимость от природы и содержания катодных примесей или структурных составляющих сплава: чем ниже пере-

напряжение водорода на катодных примесях или структурных составляющих сплава и чем больше их содержание, тем больше скорость коррозионного процесса (рис. 177 и 178);

4) большая зависимость скорости коррозии от адсорбции на корродирующем металле различных веществ, влияющих на строение двойного электрического слоя и величину перенапряжения водорода на металле;

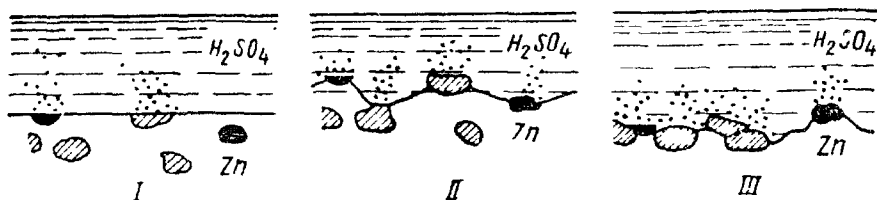


Рис. 179. Увеличение числа микрокатодов на корродирующем в кислоте цинке за счет обнажения новых катодных участков:

I — два микрокатада (начало растворения); II — четыре микрокатада, III — шесть микрокатодов (два катодных включения осели)

5) протекание процесса с ускорением, т. е. с увеличением скорости коррозии во времени (см. рис. 177); это связано с тем, что прохождение катодной реакции разряда водородных ионов облегчается в результате увеличения числа микрокатодов на поверхности корродирующего металла за счет обнажения новых катодных участков по мере растворения металла (рис. 179);

6) большая возможность появления водородной хрупкости металлов.

6. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Существуют следующие методы защиты металлов при коррозии с водородной деполяризацией в растворах кислот:

1) *применение кислотостойких металлов и сплавов*: термодинамически устойчивых (например, платины и меди в растворах H_2SO_4 и HCl), пассивирующихся (например, углеродистых и низколегированных сталей в 50—60%-ной HNO_3 , хромистых сталей в растворах HNO_3), образующих труднорастворимые защитные пленки (например, железокремнистых сплавов в растворах HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , сталей в крепкой H_2SO_4 , свинца в растворах H_2SO_4 , железа и магния в крепкой HF), особо чистых по катодным примесям (например, чистых железа, алюминия, цинка в слабокислых растворах);

2) введение в растворы кислот различных добавок, уменьшающих скорость коррозии металлов в результате повышения перенапряжения водорода — *замедлителей кислотной коррозии* (например, травильных присадок ЧМ к H_2SO_4 и ПБ к HCl при травлении окалина с углеродистых и низколегированных сталей);

3) нанесение на металлы *кислотостойких защитных покрытий*: металлических (например, кремния термодиффузионным методом для повышения стойкости углеродистых сталей в HNO_3 и HCl , толстослойное свинцевание для повышения стойкости углеродистых сталей в H_2SO_4 , плакирование углеродистых и низколегированных сталей нержавеющей хромистой или хромоникелевой сталью); неметаллических органических (полиэтилена, фторопласта-3, эпоксидных, каучуковых); неорганических (кислотоустойких эмалей).

7. СМЕШАННАЯ КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ

Водородная деполаризация в аэрированных водных растворах всегда сопровождается кислородной деполаризацией, так как $(V_{\text{O}_2})_{\text{обр}} > (V_{\text{H}_2})_{\text{обр}}$, т. е. кислородная деполаризация тер-

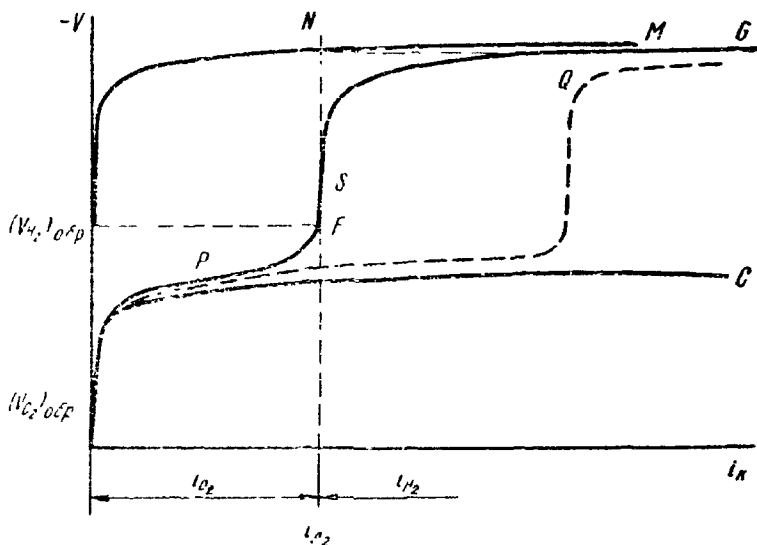


Рис. 180 Общая кривая катодной поляризации

модинамически значительно более возможна. Когда коррозионные токи, обеспечиваемые этими видами катодной деполаризации, соизмеримы, имеет место *смешанная кислородно-водородная деполаризация*: коррозия магния в нейтральных растворах, коррозия ряда металлов в аэрированных растворах слабых органических кислот и др.

Эти два деполаризационных процесса протекают параллельными, в значительной степени независимыми друг от друга стадиями, связанными только общим потенциалом, устанавливающимся на корродирующем металле.

На рис. 180 приведена так называемая *общая кривая катодной поляризации* $(V_{\text{O}_2})_{\text{обр}}$ PFSQG и несколько дополнительных,

вспомогательных кривых. Эта кривая — кривая катодной поляризации катодных участков (так называемая *идеальная поляризационная кривая*), является характеристикой катодного процесса на данном материале, а при наличии аналогичной характеристики анодного процесса используется для построения коррозионных поляризационных диаграмм, являющихся графической характеристикой коррозионного процесса в аэрированном водном растворе.

Катодный деполяризационный процесс кислородной деполяризации начинается при обратимом потенциале кислородного электрода в данных условиях $(V_{O_2})_{обр}$.

Кривая $(V_{O_2})_{обр} C$ — кривая перенапряжения ионизации кислорода в отсутствие концентрационной поляризации, отвечающая уравнению

$$V_k = (V_{O_2})_{обр} - (a_2 + b_2 \lg i_k). \quad (558)$$

Концентрационная поляризация увеличивает суммарную поляризацию катодного процесса кислородной деполяризации — кривая $(V_{O_2})_{обр} PFS$, которая отвечает уравнению

$$V_k = (V_{O_2})_{обр} - (a_2 + b_2 \lg i_k) + b_2 \lg (1 - i_k/i_{д_2}). \quad (559)$$

Если бы в растворе не было кислорода, то катодный процесс начался бы при обратимом потенциале водородного электрода в данных условиях $(V_{H_2})_{обр}$. Кривая $(V_{H_2})_{обр} M$ — кривая катодной поляризации водородной деполяризации (в основном перенапряжения водорода).

В аэрированном растворе процесс водородной деполяризации начинается в точке F , отвечающей потенциалу $(V_{H_2})_{обр}$. Кривая $FSQG$ — это практически кривая перенапряжения водорода, отвечающая уравнению

$$V_k = (V_{H_2})_{обр} - (a_3 + b_3 \lg i_k). \quad (560)$$

Если изменить условия диффузии кислорода, перемешивая раствор, общая кривая катодной поляризации расположится несколько ниже первой (пунктирная линия), а предельный диффузионный ток возрастает.

На общей кривой катодной поляризации имеется ряд характерных точек, местонахождение и особенности которых приведены в табл. 39, а также определенные области, характер работы катода для которых указан в табл. 40.

Как указывалось выше, кислородная и водородная деполяризации протекают параллельно и независимо друг от друга, однако возможно косвенное (вторичное) влияние водородной деполяризации на кислородную деполяризацию, в частности на предельную диффузионную плотность тока по кислороду $i_{1,2}$:

1) уменьшение толщины диффузионного слоя электролита за счет перемешивания последнего выделяющимся пузырьками

Характерные точки на общей кривой катодной поляризации
(по Н. Д. Томашеву)

Точки на рис. 180	Местонахождение точек	Особенности
<i>P</i>	1. Половина предельного диффузионного тока. 2. Первый перегиб на кривой. 3. При потенциале, определяемом точкой пересечения кривой перенапряжения ионизации кислорода со значением предельного диффузионного тока	1. Сопротивление протеканию катодной реакции i_p равно сопротивлению процесса диффузии кислорода i_d . 2. Концентрация кислорода на поверхности катода равна половине концентрации кислорода в толще раствора
<i>F</i>	При обратимом потенциале водородного электрода в данном растворе	Начало процесса разряда водородных ионов (начало водородной деполяризации)
<i>S</i>	1. При такой плотности тока, когда кривая имеет вертикальный ход. 2. В точке второго перегиба кривой	1. Предельный диффузионный ток. 2. Максимально возможная скорость диффузии кислорода. 3. Максимально возможная кислородная деполяризация
<i>Q</i>	1. При плотности тока, равной удвоенной плотности предельного диффузионного тока. 2. При потенциале точки пересечения кривой водородной деполяризации со значением предельного диффузионного тока	Скорость водородной деполяризации равна скорости кислородной деполяризации

Таблица 40

Характерные области на общей кривой катодной поляризации
(по Н. Д. Томашеву)

Область на рис. 180	Характер работы катода
$(V_{O_2})_{обр} - F$	Полный контроль кислородной деполяризацией Преимущественный контроль кислородной деполяризацией
$(V_{O_2})_{обр} - Q$	
$(V_{O_2})_{с-р} - P$	Преимущественный контроль перенапряжением ионизации кислорода
$P - Q$	Преимущественный контроль диффузией кислорода
$Q - G$	Преимущественный контроль водородной деполяризацией

газообразного водорода, что должно привести к увеличению значения $i_{д_2}$;

2) уменьшение сечения электролита, т. е. путей диффузии кислорода, в диффузионном слое при наличии в нем пузырьков выделяющегося газообразного водорода, что должно привести к уменьшению значения $i_{д_2}$;

3) унос кислорода из прилегающего к катоду слоя электролита пузырьками водорода (десорбция кислорода), что должно привести к уменьшению значения $i_{д_2}$.

На рис. 181 приведены опытные данные Н. Д. Томашова и Т. В. Матвеевой по влиянию скорости водородной деполяризации на кислородную деполяризацию. Опыты показали, что основное влияние водородной деполяризации на предельный диффузионный ток по кислороду (максимальную скорость кислородной деполяризации) заключается в уменьшении толщины диффузионного слоя (увеличении перемешивания электролита в диффузионном слое) выделяющимися пузырьками водорода, что приводит к примерно 1,5-кратному увеличению значения $i_{д_2}$ в начале процесса выделения газообразного водорода. Отсутствие повышения скорости кислородной деполяризации в дальнейшем исследователи объясняют компенсирующим влиянием уноса диффундирующего кислорода пузырьками выделяющегося водорода.

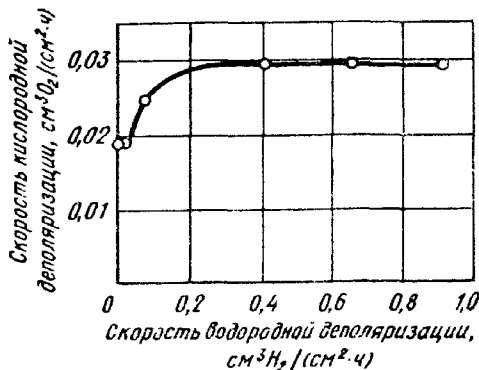


Рис. 181. Влияние скорости водородной деполяризации на скорость кислородной деполяризации

Глава 14

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА

Теория электрохимической коррозии металлов достигла той стадии развития, когда стали возможны и необходимы обобщения с применением математических формулировок и количественных расчетов. Основы таких расчетов изложены в данной главе.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ И ДВИЖУЩАЯ СИЛА ПРОЦЕССА

Определение термодинамической возможности и движущей силы электрохимического коррозионного процесса сводится к расчету и сопоставлению значений $(V_k)_{обр}$ и $(V_{Me})_{обр}$ (см. с. 331),

разность которых $E_{\text{оср}} = (V_{\text{н}})_{\text{обр}} - (V_{\text{ме}})_{\text{обр}}$ дает количественное выражение движущей силы процесса.

² Для этих целей могут быть использованы описанные выше (см. с. 218) диаграммы Пурбе.

2. КОРРОЗИОННЫЕ ПОТЕРИ МЕТАЛЛА И КОРРОЗИОННЫЙ ТОК

Весь материальный эффект электрохимической коррозии металла является результатом анодного процесса, интенсивность которого определяется величиной протекающего между анодными и катодными участками корродирующей поверхности металла коррозионного тока I , т. е.

$$\Delta m = kI, \quad (561)$$

где Δm — потеря массы металла; $k = \frac{A\tau}{nF}$ — коэффициент пропорциональности; A — атомная масса металла; τ — время коррозии; n — валентность металла в данном коррозионном процессе; F — постоянная Фарадея.

Скорость электрохимической коррозии металлов можно выразить через плотность коррозионного тока или токовый показатель скорости коррозии:

$$i = \frac{I}{S_0}, \quad (562)$$

где S_0 — корродирующая поверхность металла (поверхность анодных участков).

При равномерной коррозии $S_a = S_{\text{ме}}$, где $S_{\text{ме}}$ — общая поверхность корродирующего металла.

Таким образом, расчет скорости электрохимической коррозии металлов сводится к расчету коррозионного тока I .

Расчет подобного рода стал возможным благодаря работам Н. П. Слугинова, Пальмаера и Эриксона-Аурена, Страуманнса и Центнершверра, Эванса, Г. В. Акимова, Н. Д. Томашова, В. П. Батракова и др.

3. ПОКАЗАТЕЛИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Для количественного выражения средней (за время τ) скорости электрохимической коррозии металлов пригодны и практически применимы все перечисленные ранее (см. с. 140) показатели коррозии: глубинный $K_{\text{г}}$, показатель изменения толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии $K_{\text{л}}$, отрицательный показатель изменения массы $K_{\text{м}}^-$, объемный показатель $K_{\text{объемн}}$, механический показатель, в частности прочностный показатель K_{σ} , показатель изменения электрического сопротивления K_R и др.

Между токовым показателем коррозии и отрицательным показателем изменения массы K_m^- существует следующая зависимость:

$$i = \frac{K_m^- n F}{A 10\,000} = K_m^- \frac{n}{A} 2,68 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2, \quad (563)$$

где K_m^- — отрицательный показатель изменения массы, г/(м²·ч); n — валентность иона металла, переходящего в раствор; F — 26,8 — постоянная Фарадея, А·ч/г-экв; A — атомная масса металла.

Часто применяют объемные показатели электрохимической коррозии: а) водородный показатель — объем выделившегося водорода в процессе коррозии металла, отнесенный к единице поверхности металла и единице времени $K_{\text{объемн. Н}_2}$, см³/(см²·ч); б) кислородный показатель коррозии — объем поглощенного кислорода в процессе коррозии металла, отнесенный к единице поверхности металла и единице времени $K_{\text{объемн. О}_2}$, см³/(см²·ч).

Объемные показатели коррозии могут быть пересчитаны в токовый показатель и отрицательный показатель изменения массы:

$$i = K_{\text{объемн. Н}_2} 2,3896 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2; \quad (564)$$

$$i = K_{\text{объемн. О}_2} 4,7870 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2; \quad (565)$$

$$K_m^- = K_{\text{объемн. Н}_2} \frac{2A 10\,000}{22429n} = K_{\text{объемн. Н}_2} \frac{A}{n} 0,8917 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}; \quad (566)$$

$$K_m^- = K_{\text{объемн. О}_2} \frac{4A 10\,000}{22394n} = K_{\text{объемн. О}_2} \frac{A}{n} 1,7862 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}. \quad (567)$$

Если одновременно протекают кислородная и водородная деполяризации, то

$$K_m^- = \frac{A}{n} (K_{\text{объемн. Н}_2} 0,8907 + K_{\text{объемн. О}_2} 1,7862) \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}; \quad (568)$$

$$i = (K_{\text{объемн. Н}_2} 2,3896 + K_{\text{объемн. О}_2} 4,7870) 10^{-3} \text{ А/см}^2. \quad (569)$$

Необходимые для расчета $K_{\text{объемн. Н}_2}$ и $K_{\text{объемн. О}_2}$ объемы выделившегося водорода $V_{\text{Н}_2}$ и поглощенного кислорода $V_{\text{О}_2}$ определяются уравнениями

$$V_{\text{Н}_2} = \frac{2}{3} (\Delta W + \Delta v); \quad (570)$$

$$V_{\text{О}_2} = V_{\text{Н}_2} - \Delta V, \quad (571)$$

где ΔW — уменьшение объема газа в замкнутом объеме над корродирующим металлом вследствие выжигания водорода; Δv — увеличение объема газа за период выжигания водорода и охлаждения прибора, вычисляемое на основании прямолинейной экстраполяции от величины ΔV за известное время коррозии; ΔV — общее увеличение объема газа.

Переход от отрицательного показателя изменения массы K_m^- , токового i и объемных $K_{\text{объемн}}$ показателей коррозии к глубинному показателю коррозии K_{Π} может быть сделан в случае равномерной коррозии по формулам

$$K_{\Pi} = K_m^- 8,76 / \rho_{Me} \text{ мм/год};$$

$$K_{\Pi} = \frac{i 48,76}{n 2,68 \cdot 10^{-3} \rho_{Me}} = \frac{i A}{n \rho_{Me}} 3268,7 \text{ мм/год}; \quad (572)$$

$$K_{\Pi} = (K_{\text{объемн } H_2} 40,8917 \cdot 8,76) / (n \rho_{Me}) = \frac{K_{\text{объемн } H_2} 47,8113}{n \rho_{Me}} \text{ мм/год}; \quad (573)$$

$$K_{\Pi} = (K_{\text{объемн } O_2} 41,7862 \cdot 8,76) / (n \rho_{Me}) = \frac{K_{\text{объемн } O_2} 415,6471}{n \rho_{Me}} \text{ мм/год}, \quad (574)$$

где ρ_{Me} — плотность металла, г/см³.

4. АНАЛИТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОЦЕССА

Установившуюся величину коррозионного тока можно определить из уравнения

$$I = \frac{V_k - V_a}{R}. \quad (574a)$$

Эффективные электродные потенциалы V_k и V_a и омическое сопротивление R (так как прохождение тока вызывает изменение концентрации, а следовательно, и электропроводность раствора) зависят от плотности тока.

При очень малых плотностях коррозионного тока (при линейной зависимости поляризации от плотности тока) для приближенных расчетов, учитывая уравнения (356), (357), (401) и (402), можно принять

$$V_a = (V_a)_{\text{обр}} + \Delta V_a = (V_a)_{\text{обр}} + k_1 i_a; \quad (575)$$

$$V_k = (V_k)_{\text{обр}} - \Delta V_k = (V_k)_{\text{обр}} - k_2 i_k; \quad (576)$$

$$R \approx \text{const}. \quad (577)$$

Так как анодная и катодная плотности тока могут быть различны вследствие различия площадей анодных и катодных участков поверхности корродирующего металла, а сила тока для обоих процессов (анодного и катодного) одна и та же, удобнее исключить i_a и i_k , выразив их через силу тока I и площади анодных и катодных участков поверхности корродирующего металла S_a и S_k :

$$i_a = \frac{I}{S_a}; \quad i_k = \frac{I}{S_k}. \quad (578)$$

Тогда эффективные потенциалы электродных процессов будут определяться уравнениями

$$V_a = (V_a)_{\text{обр}} - k_1 \frac{I}{S_a}; \quad (579)$$

$$V_k = (V_k)_{\text{обр}} - k_2 \frac{I}{S_k}, \quad (580)$$

где $k_1 I S_a$ и $k_2 I S_k$ — смещение потенциалов электродных процессов V_a и V_k соответственно вследствие поляризации при силе тока I .

Подставляя значения эффективных потенциалов электродных процессов в уравнение (574а) и решая его относительно I , получаем уравнение для определения величины коррозионного тока:

$$I = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{R + \frac{k_1}{S_a} + \frac{k_2}{S_k}} \quad (581)$$

или, обозначая поляризуемости электродных процессов на единицу силы тока k_1/S_a и k_2/S_k (удельные поляризуемости $\Delta V/\Delta I$ при $I = 1$) через P_a и P_k , находим

$$I = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{R + P_a + P_k}. \quad (582)$$

Поляризуемости анодного и катодного процессов имеют размерность омического сопротивления, их можно рассматривать как сопротивление протеканию анодного и катодного процессов соответственно.

Величина коррозионного тока максимальна при $R \approx 0$:

$$I_{\text{max}} = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{P_a + P_k}. \quad (583)$$

При больших плотностях тока (при логарифмической зависимости поляризации от плотности тока) для приближенных расчетов можно, например, принять

$$V_a = (V_a)_{\text{обр}} + \Delta V_a = (V_a)_{\text{обр}} + (a_1 + b_1 \lg i_a); \quad (584)$$

$$V_k = (V_k)_{\text{обр}} - \Delta V_k = (V_k)_{\text{обр}} - (a_3 + b_3 \lg i_k); \quad (585)$$

$$R \approx \text{const.}$$

Заменяя $i_a = I/S_a$ и $i_k = I/S_k$ и подставляя уравнения (584) и (585) в уравнение (574а), получаем уравнение

$$(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}} = IR + \left(a_1 + b'_1 \ln \frac{I}{S_a} \right) + \left(a_3 + b'_3 \ln \frac{I}{S_k} \right) \quad (586)$$

или

$$(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}} = IR + \Delta V_a + \Delta V_k.$$

Уравнение (586) можно также представить в таком виде:

$$(V_{\kappa})_{\text{обр}} - (V_{\alpha})_{\text{обр}} = IR \div (a_1 \div a_3) \div \ln \frac{I^{b'_1 + b'_3}}{S_a^{b_1} S_{\kappa}^{b_3}}. \quad (588)$$

Уравнения (586)—(588) являются трансцендентными уравнениями, которые не могут быть решены аналитически относительно I . Однако возможно графическое решение.

В случае, если омическое сопротивление R очень мало ($R \rightarrow 0$), уравнение (588) решается относительно I :

$$I_{\text{max}} = S_a^{b_1} (b'_1 \div b'_3) S_{\kappa}^{b_3} (b'_1 \div b'_3) \exp \left[\frac{(V_{\kappa})_{\text{обр}} - (V_{\alpha})_{\text{обр}} - (a_1 \div a_3)}{b'_1 \div b'_3} \right] \quad (589)$$

или

$$I_{\text{max}} = \frac{(b'_1 + b'_3)}{I} S_a^{b_1} S_{\kappa}^{b_3} \exp [(V_{\kappa})_{\text{обр}} - (V_{\alpha})_{\text{обр}} - (a_1 + a_3)]. \quad (590)$$

Если исходить из гомогенного пути протекания коррозии, то это выражение упрощается, так как $S_a = S_{\kappa} = 1$:

$$I_{\text{max}} = \exp \left[\frac{(V_{\kappa})_{\text{обр}} - (V_{\alpha})_{\text{обр}} - (a_1 + a_3)}{b'_1 + b'_3} \right]. \quad (591)$$

Неравномерное распределение тока по поверхности корродирующего металла, а также непостоянство условий в течение коррозионного процесса (например, изменение соотношения площадей S_a и S_{κ}) и трудности учета этих изменений делают аналитические расчеты I и I_{max} по приведенным выше уравнениям приближенными. Эти расчеты можно использовать для сопоставления с действительно наблюдаемыми скоростями коррозии в целях подтверждения правильности предполагаемого механизма протекания процесса. Кроме того, анализ этих уравнений позволяет сделать важные выводы о влиянии различных факторов на скорость коррозии: коррозионный ток растет с увеличением $E_{\text{обр}}$ процесса и падает с ростом R и поляризуемостей анодного и катодного процессов P_a и P_{κ} .

5. ГРАФИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОЦЕССА

Диаграммы коррозии

Аналитическую зависимость эффективного потенциала электрода от плотности тока $V = f(i)$ можно получить только для простых случаев коррозии, в то время как поляризационные кривые (графическое изображение этой зависимости) можно получить опытным путем даже для наиболее сложных случаев коррозии, соответствующих практическим условиям работы коррозионных элементов.

Для графического расчета скорости и характеристик электрохимического коррозионного процесса используют поляризационные кривые: $V_a = f(i_a)$ — кривую анодной поляризации анодных участков корродирующего металла и $V_k = f(i_k)$ — кривую катодной поляризации катодных участков корродирующего металла (так называемые идеальные поляризационные кривые). Для расчета опытные данные этих кривых для известных суммарных площадей анодных и катодных участков корродирующего металла пересчитывают в зависимости $V_a = f(I)$ и $V_k = f(I)$. Такой пересчет необходим потому, что у корродирующего металла суммарные площади анодных и катодных участков (в общих случаях) не равны, и поэтому плотности тока на анодных и катодных участках также не равны, в то время как сила коррозионного тока общая и для анодного, и для катодного процесса:

$$I = i_a S_a = i_k S_k. \quad (592)$$

На основании полученных при пересчете данных строят поляризационную диаграмму коррозии, предложенную Эвансом (1929 г.): $V_a = f(I)$ и $V_k = f(I)$ (рис. 182, а). Точка пересечения анодной и катодной кривых S отвечает значению максимального коррозионного тока I_{\max} и общему стационарному потенциалу двухэлектродной системы V_x , которые соответствуют отсутствию омического сопротивления в данной системе ($R \approx 0$). Такие системы называют полностью заполяризованными (короткозамкнутыми). Движущая сила коррозионного процесса — разность обратимых потенциалов катодного и анодного процессов $E_{\text{обр}} = (V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}$ — в этих системах полностью израсходована на преодоление поляризационных сопротивлений анодного и катодного процессов, в результате чего на всей поверхности корродирующего металла устанавливаются потенциалы, очень близкие к значению V_x , т. е. поверхность металла практически изопотенциальная.

Из поляризационной коррозионной диаграммы (рис. 182, а) можно также найти графически значения анодной ΔV_a и катодной ΔV_k поляризации.

Если омическое сопротивление корродирующей двухэлектродной системы не равно нулю, то можно также произвести графический расчет коррозионного процесса. По известному омическому сопротивлению определяем омическое падение потенциала ΔV_R :

$$\Delta V_R = IR, \quad (593)$$

где ΔV_R — омическое падение потенциала при силе коррозионного тока I .

Графически зависимость (593) изображается прямой OA с углом наклона φ_R на рис. 182, б и в.

Затем графически складывается омическое падение потенциала с одной из поляризационных кривых — катодной (рис. 182, б) или анодной (рис. 182, в) в направлении, совпадающем с направ-

лением соответствующей поляризации. В результате получаем кривые суммарного изменения потенциала, определяемые омическим сопротивлением и катодной $[(V_a)_{обр}MD, \text{рис. 182, б}]$ или анодной $[(V_a)_{обр}ND, \text{рис. 182, в}]$ поляризацией. Пересечение суммарной кривой с другой поляризационной кривой дает точку M или точку N с одной и той же абсциссой I' , соответствующей коррозионному току двухэлектродной системы при омическом сопротивлении R (рис. 182, б и в), а ординаты этих точек дают эффективные потенциалы анодных V_a и катодных V_k участков

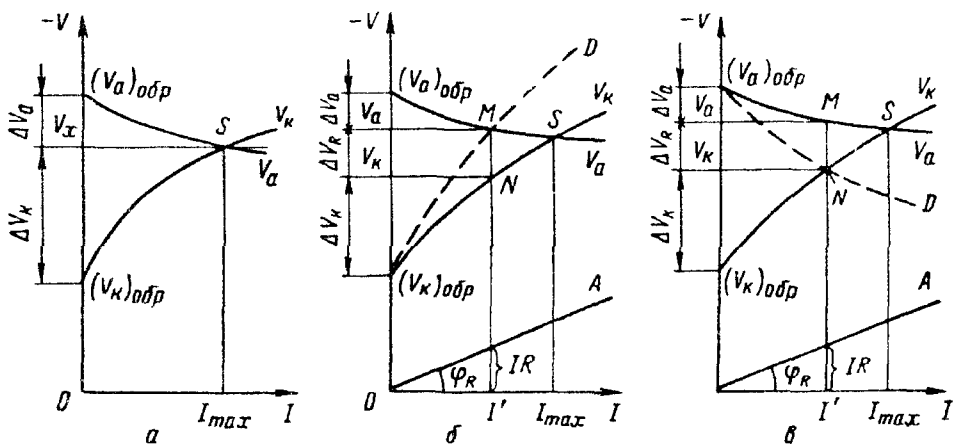


Рис 182. Поляризационные коррозионные диаграммы:
 а — $R = 0$, б и в — $R \neq 0$

поверхности корродирующего металла. Таким образом, двухэлектродная система, имеющая заметное омическое сопротивление, не полностью запolarизована, т. е. не изопотенциальная. Нетрудно заметить, что с увеличением омического сопротивления системы R эффективные потенциалы анодных и катодных участков будут стремиться к их значениям в разомкнутом состоянии, т. е. при отсутствии тока между электродами.

Из коррозионной диаграммы (рис. 182, б или в) можно графически найти значения анодной поляризации ΔV_a , катодной поляризации ΔV_k и омического падения потенциала ΔV_R при силе коррозионного тока I' .

Практически в большинстве случаев бывает удобнее графически складывать омическое падение потенциала с анодной кривой, так как последняя, как правило, имеет более плавный ход.

Поляризационные кривые

Скорость коррозии и соотношение катодной и анодной фаз металла можно рассчитать, по Н. Д. Томашову, и без построения коррозионной диаграммы на основании следующих данных:
 а) общего потенциала корродирующего гетерогенного металла:

б) кривых анодной поляризации анодной фазы металла и катодной поляризации катодной фазы металла (т. е. так называемые идеальные поляризационные кривые) в условиях, близких к условиям коррозии данного металла.

Если кривые $(V_{\kappa})_{\text{обр}}L$ и $(V_a)_{\text{обр}}M$ на рис. 183 — это кривые катодной и соответственно анодной поляризации материалов катодной и анодной фаз металла, а измеренный потенциал корродирующего гетерогенного металла равен V_{λ} , то точки пересечения горизонтали, проведенной на уровне этого потенциала V_{λ} , с катодной и анодной поляризационными кривыми дают плотности тока на катодной i_{κ} и анодной i_a фазах.

Если обозначить через I силу локального коррозионного тока, S — общую поверхность корродирующей системы, S_{κ} и S_a — соответственно поверхности катодной и анодной фаз, то для случаев, когда сопротивление локальных элементов невелико (потенциалы катодной и анодной фазы выравниваются благодаря полной поляризации), можно написать следующие три уравнения:

$$I = S_{\kappa} i_{\kappa}; \quad (594)$$

$$I = S_a i_a; \quad (595)$$

$$S = S_{\kappa} + S_a, \quad (596)$$

из которых можно получить выражения для искомых величин:

$$I = S \frac{i_{\kappa} i_a}{i_{\kappa} + i_a}; \quad (597)$$

$$S_{\kappa} = S \frac{i_a}{i_{\kappa} + i_a}; \quad (598)$$

$$S_a = S \frac{i_{\kappa}}{i_{\kappa} + i_a}. \quad (599)$$

Отношение поверхностей фаз дает также приближенно и отношение объемов этих фаз в металле, т. е.

$$\frac{S_{\kappa}}{S_a} \approx \frac{V_{\kappa}}{V_a}, \quad (600)$$

где V_{κ} и V_a — соответственно объемы катодной и анодной фазы.

Из графика рис. 183 могут быть также найдены значения катодной ΔV_{κ} и анодной ΔV_a поляризаций.

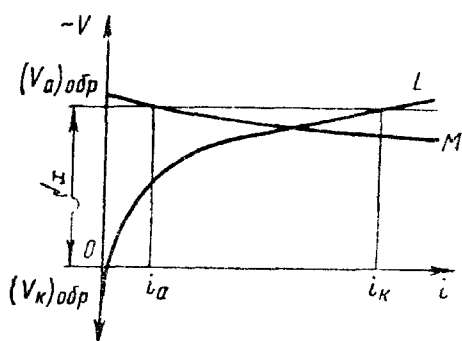


Рис. 183. Применение идеальных поляризационных кривых для расчета скорости коррозии и определения соотношения площадей катодной и анодной фаз корродирующего металла

6. КОНТРОЛИРУЮЩИЙ ПРОЦЕСС

Общий сложный процесс электрохимической коррозии металла состоит из последовательных более простых процессов (стадий): анодного, катодного и процесса протекания электрического тока. Установившаяся скорость этого сложного процесса, соответствующая силе коррозионного тока I , определяется торможением протекания тока на отдельных стадиях, т. е. сопротивлением его отдельных стадий (R, P_a, P_k), на преодоление которых расходуется начальная разность потенциалов электродных процессов $E_{обр} = (V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}$:

$$I = \frac{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}}{R + P_a + P_k};$$

$$(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр} = I(R + P_a + P_k) = \Delta V_R + \Delta V_a + \Delta V_k. \quad (601)$$

Под *степенью контроля* общего процесса данной ступенью, по предложению Н. Д. Томашова (1947 г.), понимают долю сопротивления этой ступени по отношению к общему сопротивлению всего процесса:

$$C_a = \frac{P_a}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta V_a}{\Delta V_R + \Delta V_a + \Delta V_k} = \frac{\Delta V_a}{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}}; \quad (602)$$

$$C_k = \frac{P_k}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta V_k}{\Delta V_R + \Delta V_a + \Delta V_k} = \frac{\Delta V_k}{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}}; \quad (603)$$

$$C_R = \frac{R}{R + P_a + P_k} = \frac{\Delta V_R}{\Delta V_R + \Delta V_a + \Delta V_k} = \frac{\Delta V_R}{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}}, \quad (604)$$

где C_a, C_k, C_R — степени анодного, катодного и омического контроля соответственно, или в %

$$C_a = \frac{\Delta V_a}{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}} \cdot 100\%; \quad (605)$$

$$C_k = \frac{\Delta V_k}{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}} \cdot 100\%; \quad (606)$$

$$C_R = \frac{\Delta V_R}{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}} \cdot 100\%. \quad (607)$$

Контролирующим процессом называют процесс, кинетика которого определяет скорость коррозии, т. е. стадию процесса коррозии, которая имеет наибольшее сопротивление по сравнению с остальными стадиями и поэтому оказывающую основное влияние на скорость коррозии металла. Для определения контролирующего процесса нужно сравнить C_a, C_k и C_R или $\Delta V_a, \Delta V_k$ и ΔV_R .

Контролирующий процесс электрохимической коррозии металла можно установить на основании измеренного значения потенциала металла V_x в данных условиях коррозии. Расчеты

А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича (1941 г.), а также измерения Г. В. Акимова и А. И. Голубева (1947 г.) подтверждают, что омическое сопротивление при коррозии металлов даже в растворах со сравнительно небольшой электропроводностью не оказывает заметного влияния на работу коррозионных микроэлементов (кроме случаев очень плохой электропроводности электролитов или коррозии металла под очень тонкой пленкой электролита), поэтому им в большинстве случаев можно пренебречь ($R \approx 0$).

Если предположить отсутствие поляризации анодных участков, т. е. $\Delta V_a = 0$ (неограниченная анодная поверхность), и приблизительное постоянство плотности тока в различных точках включения, то для включения дискообразной формы, находящегося на большом расстоянии (по сравнению с диаметром диска) друг от друга, дифференциальное уравнение Лапласа

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad (608)$$

должно выполняться при $z > 0$. Это уравнение выражает распределение потенциала в электролите при отсутствии свободных объемных зарядов для случая, когда оси x и y помещены в плоскость металла с началом координат в центре включения (которое можно рассматривать изолированно от остальных), а положительное направление оси z направлено в сторону электролита.

Интегрирование уравнения (608) при крайних условиях дает распределение потенциала и плотности тока в электролите:

$$\text{при } z = 0 \text{ и } r > r_0 \quad V = \text{const}, \quad (609)$$

$$\text{при } z = 0 \text{ и } r < r_0, \quad i_k = \kappa \frac{\partial V}{\partial z} = \text{const}, \quad (610)$$

где r — расстояние от начала координат; r_0 — радиус диска; κ — удельная электропроводность раствора.

Отсюда может быть найдено сопротивление R по путям тока, которое между окружающим диск анодным участком и точкой, находящейся на расстоянии r от центра диска (рис. 184), равно

$$R = \frac{2r}{\pi \kappa} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2}. \quad (611)$$

Максимальное значение R_{max} соответствует положению точки в центре диска:

$$R_{\text{max}} = \frac{2r_0}{\pi \kappa}. \quad (612)$$

Для величины максимальной разности потенциалов между основным металлом и центром включения получаем

$$\Delta V_R = \frac{2r_0}{\pi \kappa} i_k. \quad (613)$$

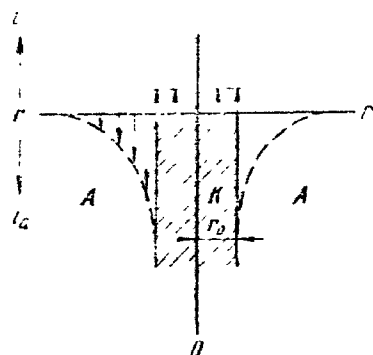


Рис. 184. Распределение плотности тока на поверхности металла вблизи дискообразного катодного включения

Для микрокатодов с $r_0 \approx 10^{-4}$ см в дистиллированной воде ($\kappa \approx 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) и $i_k = 50$ мкА см 2 (порядка предельной диффузионной плотности тока по кислороду на горизонтальном проволочном электроде в спокойном перемешиваемом нейтральном водном растворе) имеем.

$$\Delta V_R = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{3,14 \cdot 10^{-6}} 50 \cdot 10^{-6} \approx 0,003 \text{ В, или } 3 \text{ мВ,}$$

а в морской воде ($\kappa \approx 3 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$)

$$\Delta V_R = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{3,14 \cdot 3 \cdot 10^{-2}} 50 \cdot 10^{-6} \approx 10^{-9} \text{ В, или } 10^{-6} \text{ мВ.}$$

Для полностью поляризованных систем $\Delta V_R \approx 0$, поэтому, чтобы получить степень контроля, следует рассчитать $(V_a)_{обр}$ — обратимый потенциал металла в данных условиях и $(V_k)_{обр}$ — обратимый потенциал катодного процесса в данных условиях (см. табл. 28), что дает возможность определить анодную и катодную поляризацию:

$$\Delta V_a = V_x - (V_a)_{обр};$$

$$\Delta V_k = (V_k)_{обр} - V_x,$$

а затем и степень контроля [см. уравнения (605) и (606)].

7. ХАРАКТЕРИСТИКА КОНТРОЛИРУЮЩЕГО ПРОЦЕССА

Сопротивления (поляризуемость) анодного и катодного процессов P_a и P_k складываются из сопротивления (поляризуемости) электродной реакции P_p и сопротивления (поляризуемости) диффузии P_d , т. е.

$$P_a = P_p + P_d;$$

$$P_k = P_p + P_d.$$

Таким образом, для контролирующего процесса коррозии металла желательно установить его элементарную контролируемую стадию, т. е. электродную реакцию или диффузию на основании сопоставлений P_p и P_d .

При коррозионных процессах с кислородной деполяризацией, которые очень часто, протекая с катодным контролем, тормозятся и замедленностью реакции ионизации кислорода на катодных участках, и в значительной степени замедленностью диффузии кислорода к катодным участкам, общее сопротивление (поляризуемость) катодного процесса P_k можно (по Н. Д. Томашову) количественно разделить на сопротивление катодной реакции P_p и сопротивление диффузии кислорода P_d . Это можно сделать на основании взятых из поляризационной коррозионной диаграммы величин коррозионного тока I_1 (точка В на рис. 185 — пересечение анодной и катодной кривых) и предельного диффузионного тока по кислороду $I_{д_2}$ (точка Е на рис. 185 — вторая точка

перегиба катодной поляризационной кривой) с помощью следующих уравнений:

$$P_p = (I_{д_1} - I_1) I_{д_1} I_1; \quad (614)$$

$$P_d = I_1 I_{д_2}. \quad (615)$$

Следует напомнить, что $P_p = P_d$ при $I_1 = I_{д_1}/2$ (см. с. 264), это соответствует точке P — первому перегибу на идеальной катодной поляризационной кривой (см. рис. 180). P_p/P_k или P_d/P_k будет характеристикой элементарной контролирующей стадии контролирующего процесса.

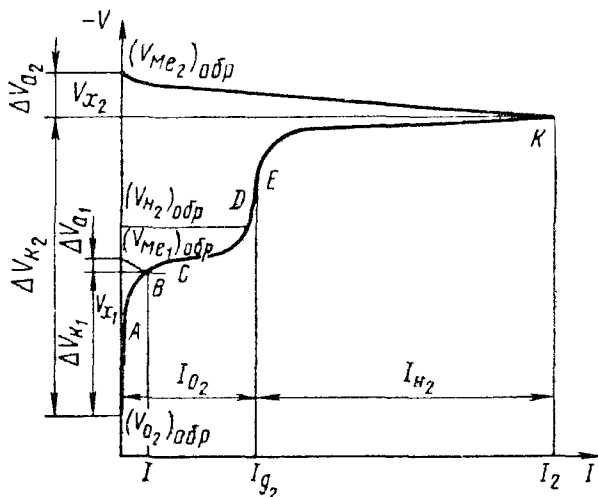


Рис. 185. Поляризационные коррозионные диаграммы: индекс 1 — коррозия металла с кислородной деполяризацией; индекс 2 — коррозия металла со смешанной кислородно-водородной деполяризацией

Если катодный процесс состоит из двух параллельно идущих катодных реакций — ионизации кислорода и выделения водорода (смешанная кислородно-водородная деполяризация), то анодная и катодная поляризационные кривые пересекутся на коррозионной диаграмме правее точки D (рис. 185), соответствующей началу водородной деполяризации на катодных участках, например в точке K . Степень контроля катодного процесса в этом случае характеризуется соотношением силы коррозионного тока, определяемого процессом ионизации кислорода $I_{O_2} = I_{д_1}$, и силы коррозионного тока, определяемого процессом выделения водорода $I_{H_2} = I_2 - I_{д_2}$:

$$c_{O_2} = \frac{I_{O_2}}{I_2} = \frac{I_{д_1}}{I_2}; \quad (616)$$

$$c_{H_2} = \frac{I_{H_2}}{I_2} = \frac{I_2 - I_{д_2}}{I_2}, \quad (617)$$

где I_2 — коррозионный ток.

Значения I_{O_2} и I_{H_2} для определения степени контроля катодного процесса берутся из поляризационной коррозионной диаграммы (рис. 185).

8. ОСНОВНЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ СЛУЧАИ КОНТРОЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

По данным Н. Д. Томашова, в практических условиях встречаются шесть основных случаев контроля электрохимических процессов коррозии металлов, для которых на рис. 186 приведены поляризационные коррозионные диаграммы:

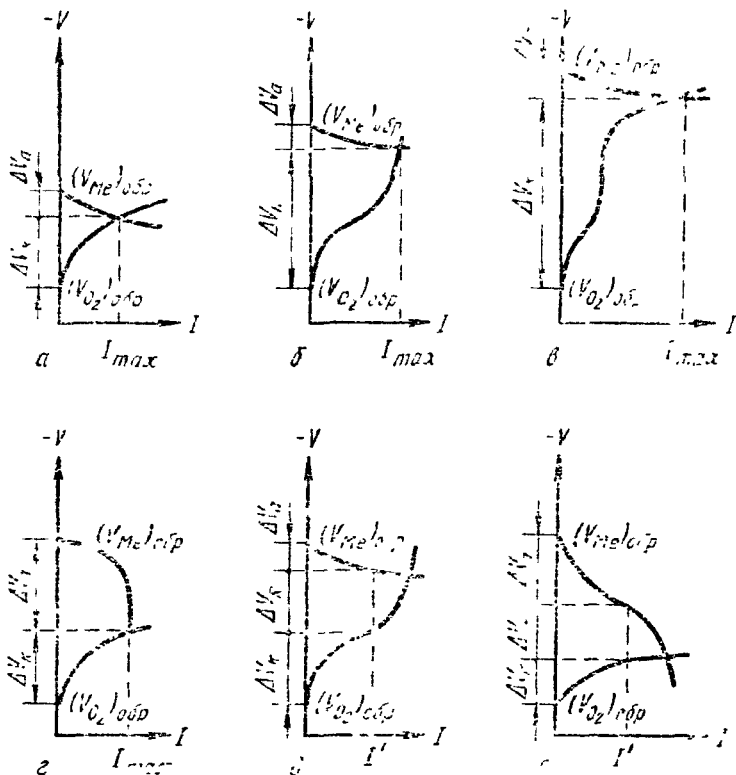


Рис. 186. Поляризационные коррозионные диаграммы для основных практических случаев контроля электрохимических коррозионных процессов

а — катодный контроль при основной роли перенапряжения ионизации кислорода. В этом случае $R \approx 0$, $\Delta V_k \gg \Delta V_a$ и $P_p > P_d$. Наблюдается этот вид контроля при коррозии металлов в энергично перемешиваемых нейтральных электролитах при хорошем подводе кислорода к поверхности корродирующего металла;

б — катодный контроль при основной роли диффузии кислорода. В этом случае $R \approx 0$, $\Delta V_k \gg \Delta V_a$ и $P_d > P_p$. Наблю-

дается этот вид контроля при коррозии железа, цинка и других металлов в перемешиваемых нейтральных электролитах;

в — *катодный контроль при основной роли перенапряжения водорода*. В этом случае $R \approx 0$, $\Delta V_k \gg \Delta V_a$ и $I_{H_2} > I_{O_2}$. Наблюдается при коррозии железа, цинка и других металлов в растворах неокисляющих кислот (низкое значение pH), а также при коррозии магния и его сплавов в нейтральных растворах [очень отрицательное значение $(V_{M.})_{обр}$];

г — *смешанный анодно-катодный контроль*. В этом случае $R \approx 0$, $\Delta V_a \approx \Delta V_k$. Наблюдается этот вид контроля при коррозии железа, нержавеющей стали, алюминия и других металлов в пассивном состоянии;

д — *смешанный катодно-омический контроль*. В этом случае $R - 0$ и $\Delta V_k \approx \Delta V_R \gg \Delta V_a$. Наблюдается этот вид контроля при коррозии вследствие работы макропар на больших расстояниях в электролитах с очень низкой электропроводностью, например при коррозии подземного трубопровода вследствие работы макропар неравномерной аэрации;

е — *смешанный катодно-анодно-омический контроль*. В этом случае $\Delta V_k \approx \Delta V_a \approx \Delta V_R$. Наблюдается этот вид контроля при легком доступе кислорода к поверхности корродирующего металла, склонности последнего к пассивированию и при большом омическом сопротивлении электролита, например при влажной атмосферной коррозии сталей, которая протекает под очень тонкой пленкой влаги.

Определение контролирующего процесса электрохимической коррозии металла имеет большое значение при изучении коррозионного процесса, так как для уменьшения скорости коррозии наиболее эффективным является, как правило, воздействие именно на контролирующий процесс (стадию).

9. ДОЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА

Как показали исследования в НИФХИ им. Л. Я. Карпова и на кафедре коррозии металлов МИСиС, коррозия ряда металлов в кислых и нейтральных электролитах протекает иногда по смешанному химико-электрохимическому или по чисто химическому механизму. Одним из важных признаков химического механизма коррозии металла является независимость скорости процесса от потенциала.

На рис. 187 приведена полученная автором и Т. К. Атанасян зависимость скорости растворения алюминия, определенная по количеству металла, перешедшего в раствор, и выраженная в единицах плотности тока i , от потенциала V в растворах уксусной кислоты разных концентраций при 22° С. Как следует из приведенных на рис. 187, *а* графиков, коррозия алюминия в 2,75; 3 и 7-н. растворах CH_3COOH протекает при близких стационар-

ных потенциалах $V_c = -0,28 \pm 0,2$ В. Катодная поляризация уменьшает (в соответствии с законами электрохимической кинетики) скорость растворения алюминия в этих растворах, но не до нуля, а до постоянного, не зависящего от потенциала значения $i_{\text{хим}}$, соответствующего растворению алюминия по химическому механизму (в 2,75-н. CH_3COOH ; относительная ошибка опытов $\Delta i i = \pm 0,06$ или $\pm 6\%$; $i_{\text{хим}} \approx 0$). В 0,1- и 13,5-н. CH_3COOH эта область начинается при V_x , что указывает на чисто химический механизм коррозии алюминия в этих растворах (рис. 187, б).

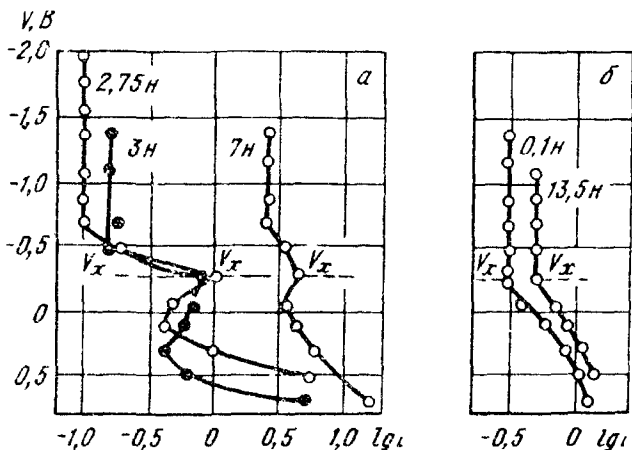


Рис. 187. Зависимость скорости растворения алюминия i от потенциала V в растворах CH_3COOH разных концентраций при 22°C .

Анодная поляризация i_a алюминия в двух последних (0,1- и 13,5-н.) растворах CH_3COOH увеличивает (в соответствии с законами электрохимической кинетики) растворение алюминия и соблюдается условие $i = i_{\text{хим}} + i_a$ (рис. 187, б). В остальных растворах CH_3COOH при анодной поляризации наблюдается область пассивности (см. с. 315) алюминия, а затем нарушение пассивности (рис. 187, а); при этом $i > i_{\text{хим}} + i_a$, т. е. имеет место электрохимическое саморастворение алюминия, которое при $V = 0,5 \div 0,7$ В почти полностью подавляется, т. е. $i \approx i_{\text{хим}} + i_a$.

Таким образом, коррозия алюминия в аэрированных растворах CH_3COOH , а также, как показали опыты С. П. Кузнецовой, HCOOH и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ протекает как по чисто химическому или электрохимическому, так и по смешанному химико-электрохимическому механизмам. Химико-электрохимический механизм наблюдали и при коррозии других металлов в разных электролитах: Fe, Cr и их сплавов в растворах H_2SO_4 ; Fe в растворах HCl , H_2SO_4 и HClO_4 ; углеродистых сталей и Ni в растворах HCl ; Fe в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.

Доля электрохимического механизма коррозии металла $D_{\text{х}}$ при допущении, что скорость химической коррозии постоянна, т. е. $i_{\text{хим}} = \text{const}$ и не зависит от потенциала V , может быть рассчитана по уравнению

$$D_{\text{J=x}} = \frac{i_{\text{стац}} - i_{\text{хим}}}{i_{\text{стац}}} 100\%, \quad (618)$$

где $i_{\text{стац}}$ — скорость коррозии при стационарном потенциале $V_{\text{ст}}$, т. е. без наложения внешнего тока.

Естественно, что коррозию металла в электролите как электрохимический процесс можно рассматривать лишь при значительном преобладании доли электрохимического механизма процесса, т. е. когда $D_{\text{J=x}} \gg D_{\text{хим}}$, где $D_{\text{хим}} = 100 - D_{\text{J=x}}$.

Глава 15

МНОГОЭЛЕКТРОДНЫЕ СИСТЕМЫ

Поверхность корродирующего гетерогенного сплава, как это отметил еще в 1922 г. Н. А. Изгарышев, например стали или чугуна, и многие инженерные полиметаллические конструкции

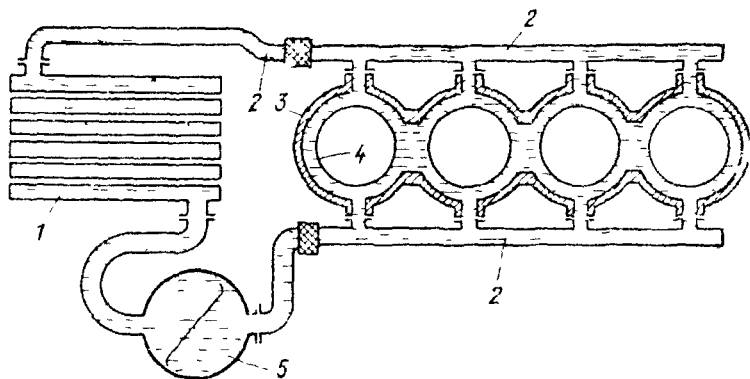


Рис 188 Схема охлаждающей системы двигателя:

1 — радиатор (латунь), 2 — соединительные трубы (железо); 3 — рубашка (алюминиевый сплав), 4 — гильза цилиндра (сталь), 5 — помпа (алюминиевый сплав)

(рис. 188) представляют собой в коррозионном отношении *многоэлектродные гальванические системы*. Практически часто имеет место сочетание макро- и микроэлементов (рис. 189). Упрощенное рассмотрение этих систем в качестве бинарного (двухэлектродного) гальванического элемента оказывается недостаточным.

Теория многоэлектродных гальванических систем разработана Г. В. Акимовым, Н. Д. Томашовым и В. П. Батраковым. Эта теория завершила создание современной теории электрохимической коррозии металлов¹.

¹ Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959. 592 с. с ил.; Батраков В. П. — В кн.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1962 с. 33—81.

Сопоставление кривых анодной и катодной поляризации в виде коррозионной диаграммы позволяет сделать графический расчет каждого отдельного электрода короткозамкнутой (полностью заполяризованной) многоэлектродной системы с любым количеством электродов и всей системы в целом. Случай короткозамкнутого многоэлектродного элемента представляет наибольший практический интерес, так как большая часть коррозионных систем (почти все микросистемы и значительная часть макросистем) является короткозамкнутыми или близкими к этому состоянию.

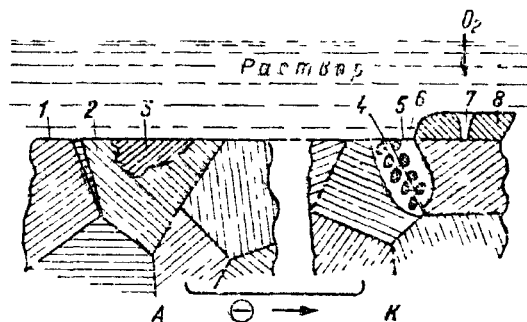


Рис. 159. Схематическое изображение многоэлектродной системы, включающей макро- и микроэлементы:

1 и 2 — различно ориентированные кристаллиты; 3 — шлаковое включение; 4 — граница между зернами; 5 — обедненная легирующим компонентом зона твердого раствора; 6 — выдлинившаяся из твердого раствора интерметаллическая связь; 7 — пора в пленке; 8 — защитная пленка; А — менее аэрируемый участок; К — более аэрируемый участок.

1. ИДЕАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ) ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ

Для построения поляризационных диаграмм коррозии необходимо располагать *идеальными поляризационными кривыми*: кривой анодной поляризации анодной фазы металла и кривой катодной поляризации катодной фазы металла в условиях, близких к условиям коррозии данного металла. Таким образом, эти идеальные кривые соответствуют условиям, когда на анодных участках протекает только анодный процесс, т. е. $V_a = f(i_a)_c$, а на катодных — только катодный процесс, т. е. $V_k = -f(i_k)_c$, где индекс «с» означает «суммарный», при этом

$$(i_a)_c = (i_a)_{\text{внешн}} + (i_a)_{\text{внутр}} \quad (619)$$

$$(i_k)_c = (i_k)_{\text{внешн}} + (i_k)_{\text{внутр}} \quad (620)$$

где индексы «внешн» отвечают внешнему поляризационному току, а индексы «внутр» — внутреннему току, т. е. току саморастворения металла или току его микрогальванических элементов.

Реальные (экспериментальные) поляризационные кривые, получаемые при анодной поляризации анодной фазы $V_a = f(i_a)_{\text{внешн}}$ и катодной поляризации катодной фазы $V_k = f(i_k)_{\text{внешн}}$, заметно отличаются от идеальных кривых анодной и катодной поляризации, представленных на рис. 137 и 159, а получаемые при анодной и катодной поляризации металла, состоящего из анодной и катодной фазы, совсем не совпадают с идеальными поляризационными кривыми в большом интервале плотностей тока. Это различие обусловлено наличием эффекта саморастворения (корро-

зии) исследуемого реального электрода, т. е. работой его микропар, ток которых $i_{\text{внутр}}$ не поддается непосредственному экспериментальному измерению, но может быть рассчитан по отрицательному показателю изменения массы на основании определения потери массы электрода.

Начальные значения (при $I_{\text{внешн}} = 0$) электродных потенциалов, измеряемых на металлах, принимают некоторое промежуточное значение V_{λ} между обратимым потенциалом анодного процесса $(V_{\lambda})_{\text{обр}}$ и обратимым потенциалом катодного процесса $(V_{\kappa})_{\text{обр}}$, определяемое точкой пересечения идеальных анодной $(V_{\text{а}})_{\text{обр}} - V_{\text{а}}$ и катодной $(V_{\kappa})_{\text{обр}} - V_{\kappa}$ кривых на диаграмме коррозии, построенной на основании идеальных поляризационных кривых (рис. 190). Соответствующий этому начальному потенциалу ток коррозионных микроэлементов $I_{\text{макс}}$ (ток саморастворения $I_{\text{внутр}}$), как указывалось выше, не поддается непосредственному измерению (измеряемый микроамперметром внешний ток $I_{\text{внешн}} = 0$).

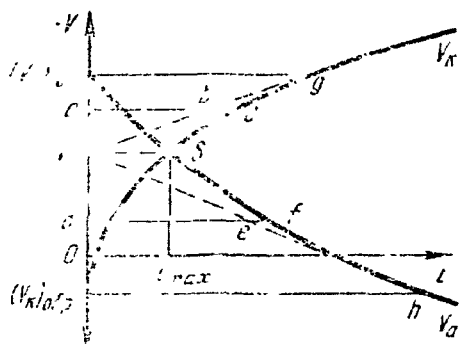


Рис. 190. Идеальные и реальные кривые поляризации

При анодной и катодной поляризации данного металла получают реальные анодную $V_{\lambda} - V_{\text{а}}$ и катодную $V_{\lambda} - V_{\kappa}$ кривые сложного (биполярного) электрода, начинающиеся от начального потенциала V_{λ} . Пересечение горизонталей с реальными и идеальными кривыми дает значения внешних анодного $(I_{\text{а}})_{\text{внешн}}$ (de на рис. 190) и катодного $(I_{\kappa})_{\text{внешн}}$ (ab на рис. 190) токов и значения внутренних анодного $(I_{\text{а}})_{\text{внутр}}$ (ef на рис. 190) и катодного $(I_{\kappa})_{\text{внутр}}$ (bc на рис. 190) токов (токи коррозионных микроэлементов металла).

Таким образом:

$$(I_{\text{а}})_{\text{внешн}} = (I_{\text{а}})_{\text{с}} - (I_{\text{а}})_{\text{внутр}}; \quad (621)$$

$$(I_{\kappa})_{\text{внешн}} = (I_{\kappa})_{\text{с}} - (I_{\kappa})_{\text{внутр}}; \quad (622)$$

причем

$$(I_{\text{а}})_{\text{внутр}} = I_{\kappa}; \quad (623)$$

$$(I_{\kappa})_{\text{внутр}} = I_{\text{а}}. \quad (624)$$

Только начиная с точек h и g , когда достигаются обратимые потенциалы анодного $(V_{\text{а}})_{\text{обр}}$ и катодного $(V_{\kappa})_{\text{обр}}$ процессов и $I_{\text{внутр}} = 0$, реальные кривые совпадают с идеальными (участки кривых $h - V_{\text{а}}$ и $g - V_{\kappa}$) т. е.

$$(I_{\text{а}})_{\text{внешн}} = (I_{\text{а}})_{\text{с}}; \quad (625)$$

$$(I_{\kappa})_{\text{внешн}} = (I_{\kappa})_{\text{с}}. \quad (626)$$

Помимо наличия тока саморастворения поляризуемых при исследовании электродов, характер измеряемых реальных поляризационных кривых осложняется еще целым рядом явлений: а) образованием или удалением защитных пленок; б) изменением истинной поверхности электрода; в) изменением соотношения величин S_a и S_k (в частности, за счет обнажения новых катодных участков по мере растворения металла); г) изменением значения рН около электрода (уменьшение при анодной и увеличение при катодной поляризации).

При измерении реальных поляризационных кривых иногда приходится прибегать к приемам, устраняющим перечисленные выше явления, когда это нужно и возможно (например, буферирование исследуемого раствора во избежание нежелательного изменения значения рН у электрода во время измерения поляризационной кривой). Осложняющее влияние этих явлений всегда следует учитывать при анализе полученных реальных (экспериментальных поляризационных кривых).

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

Необходимые для построения поляризационных диаграмм $[V = f(I)]$ идеальные поляризационные кривые получают следующими тремя методами.

Исправление реальных кривых на ток саморастворения

Уравнения (621) и (622) можно записать следующим образом:

$$(I_a)_c = (I_a)_{\text{внешн}} + (I_a)_{\text{внутр}};$$

$$(I_k)_c = (I_k)_{\text{внешн}} + (I_k)_{\text{внутр}}.$$

Нетрудно заметить, что необходимый для построения коррозионной диаграммы суммарный ток I_c складывается из двух величин: $I_{\text{внешн}}$, измеряемого микроамперметром при снятии реальных поляризационных кривых, и $I_{\text{внутр}}$, т. е. токов саморастворения, которые могут быть определены пересчетом коррозионных потерь металла Δm (определяемых по убыли массы электрода за время опыта или анализом раствора на содержание в нем растворившегося металла в виде ионов) в ток $I_{\text{внутр}}$ по закону Фарадея [уравнение (561)].

Таким образом, метод состоит в измерении реальных поляризационных кривых $V = f(I)_{\text{внешн}}$ (пунктирная кривая на рис. 191) и определении тока саморастворения металла (по коррозионным потерям Δm) $I_{\text{внутр}}$ при различных постоянных значениях потенциала $V = \text{const}$ с применением потенциостата. Дважды нанеся на график рис. 191 последние значения (один раз, откладывая их от оси ординат, а второй — прибавляя к реальной поляризационной кривой), получим идеальную коррозионную диаграмму (сплошные линии на рис. 191).

На основании значений $I_{\text{внутр}}$ при разных значениях потенциала может быть построена зависимость $I_{\text{внутр}} = f(V)$, т. е. зависимость скорости коррозии металла от потенциала, представляющая большой самостоятельный интерес и необходимая, например, для установления доли электрохимического механизма коррозионного процесса (см. рис. 190), на котором абсцисса точки s даст $I_{\text{max}} = I_{s=x}$, т. е. числитель правой части уравнения (627) для расчета $D_{s=x}$.

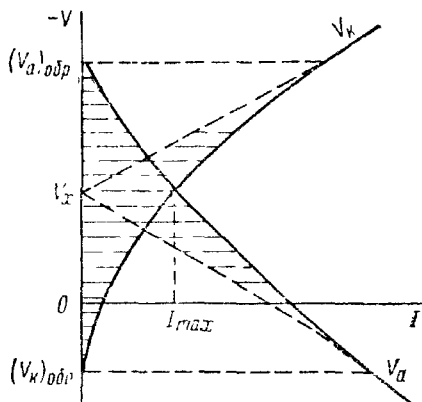


Рис. 191. Построение идеальной коррозионной диаграммы

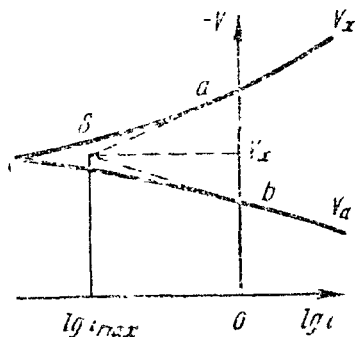


Рис. 192. Метод экстраполяции реальных поляризационных кривых

Экстраполяция реальных поляризационных кривых

Этот метод основан на том, что эффективные потенциалы анодного и катодного процессов находятся в логарифмической зависимости от плотности тока в области не слишком малых его значений:

$$V_a = (V_a)_{\text{обр}} + (a_1 + b_1 \lg i_a),$$

$$V_k = (V_k)_{\text{обр}} - (a_2 + b_2 \lg i_k),$$

которая в координатах $V = f(\lg i)$ или $V = f(\lg I)$ дает прямые. Эти прямые должны находиться и на участках реальных поляризационных кривых, совпадающих с идеальными поляризационными кривыми (участки $h - V_a$ и $g - V_k$ на рис. 190).

Таким образом, вычерчивая реальные кривые коррозионной диаграммы в координатах $V = f(\lg I)$ и экстраполируя их линейные участки, можно получить идеальные кривые (пунктирные линии на рис. 192) для области, где реальные кривые сильно отклоняются от идеальных. Эта линейная экстраполяция возможна до областей плотности тока (и соответствующего ей тока), где логарифмическая зависимость электродных поляризаций от плотности тока переходит в линейную зависимость, которая в координатах $V = f(\lg I)$ дает кривую, направленную к соответствующему значению $V_{\text{обр}}$ при $I = 0$ (или $\lg I = -\infty$).

Экстраполируемые идеальные прямые поляризации должны пересечься при $V = V_x$, а абсцисса точки s их пересечения дает

$\lg I_{\Sigma-x}$, т. е. логарифм тока электрохимического саморастворения металла.

Этот метод может быть использован для определения тока саморастворения (коррозии) металла и установления механизма процесса коррозии металла: совпадение величины рассчитанного таким методом коррозионного тока $I_{\Sigma-x}$ со значением $I_{\text{опытн}}$, полученным непосредственным определением коррозионных потерь металла (I из Δm), подтверждает электрохимический механизм процесса; расхождение этих значений, когда $I_{\Sigma-x} < I_{\text{опытн}}$ указывает на наличие растворения металла по неэлектрохимическому, т. е. химическому механизму.

Доля электрохимического механизма коррозии при этом может быть рассчитана по уравнению

$$D_{\Sigma-x} = \frac{I_{\Sigma-x}}{I_{\text{опытн}}} 100\%. \quad (627)$$

Как всякий экстраполяционно-графический метод, данный метод является приближенным и уступает в своей точности предыдущему.

Экстраполяция упрощенных реальных поляризационных кривых

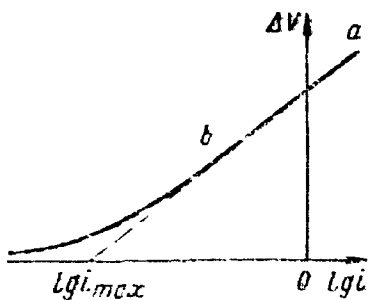
Описанный выше метод может быть использован и при наличии поляризационных кривых, полученных *упрощенным методом*, при котором измеряют силу тока I и разность потенциалов ΔV между двумя одинаковыми электродами из одного и того же металла, помещенными в электролит и одновременно катодно- и анодно-поляризуемыми от внешнего источника тока. Измерение омического сопротивления электролита исследуемой двухэлектродной системы $R_{\text{внутр}}$ с помощью мостика переменного тока позволяет определить омическое падение потенциала в электролите измерительной ячейки $\Delta V_R = R_{\text{внутр}} I$ и рассчитать поляризационный сдвиг потенциалов

$$\Delta V_p = \Delta V_a + \Delta V_k, \quad (628)$$

характеризующий в основном работу микрогальванических элементов:

$$\Delta V_p = \Delta V - \Delta V_R. \quad (629)$$

Рис. 193. Метод экстраполяции упрощенной реальной поляризационной кривой



должна давать начиная с какого-то значения $\lg I$ прямую линию (рис. 193), после линейной экстраполяции которой получается идеальная упрощенная прямая (пунктирная линия на рис. 193); ее пересечение с осью абсцисс ($\Delta V = 0$) даст значение $\lg I_{\text{max}}$. Этот метод позволяет построить очень приближенную упрощенную кривую суммарной (анодной и катодной) поляризуемости коррозионного процесса.

8. РАСЧЕТ КОРОТКОЗАМКНУТЫХ МНОГОЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМ

Для графического расчета системы, состоящей из нескольких металлов (или металла из нескольких структурных составляющих), необходимо знать относительные величины площадей каждого металла и соотношение поверхностей всех анодных и катодных составляющих каждого металла (электродов) и располагать идеальными анодными и катодными поляризационными кривыми всех электродов (т. е. всех анодных и катодных составляющих металлов) в условиях, близких к условиям коррозии многоэлектродной системы, называемыми, по В. П. Батракову, *дифференциальными* — парциальными кривыми.

Решение многоэлектродной коррозионной системы включает в себя: 1) определение полярности или полюсности (анодности или катодности) каждого электрода системы; 2) расчет величины тока (анодного или катодного) на каждом электроде системы; 3) определение общего суммарного тока и потенциала системы.

При графическом решении короткозамкнутой многоэлектродной системы, предложенном Н. Д. Томашовым (1959 г.) и В. П. Батраковым (1962 г.), исходят из двух положений: 1) потенциалы отдельных составляющих (электродов) короткозамкнутой многоэлектродной системы выравниваются около какого-то общего потенциала V_x ; 2) если многоэлектродная система находится в стационарном состоянии (т. е. не идет накопление зарядов в отдельных ее участках во времени), то сумма всех анодных токов равна сумме всех катодных токов, т. е. $\sum (I_K)_c = \sum (I_A)_c$.

Графическое решение короткозамкнутой многоэлектродной системы состоит в следующем. Имеющиеся для каждой анодной и катодной составляющих (электродов) всех металлов кривые плотность тока — потенциал $[V = f(i)]$ пересчитывают в соответствии с величиной площади каждой составляющей системы и наносят на общую поляризационную коррозионную диаграмму в координатах сила тока — потенциал $[V = f(I)]$.

На рис. 194 приведена такая диаграмма для упрощенного примера шестиэлектродной системы из трех биполярных (двухэлек-

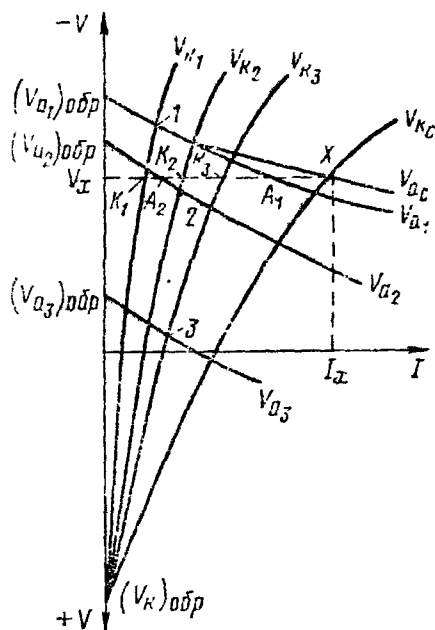


Рис. 194. Поляризационная коррозионная диаграмма многоэлектродной (шестиэлектродной из трех двухэлектродных металлов) системы

трудных) металлов. На ней $(V_{a_1})_{обр}$, $(V_{a_2})_{обр}$ и $(V_{a_3})_{обр}$ — потенциалы анодных составляющих соответствующих металлов системы при отсутствии какого-либо (и внешнего и внутреннего) тока, т. е. обратимые потенциалы металлов в данных условиях; $(V_{a_1})_{обр} - V_{a_1}$, $(V_{a_2})_{обр} - V_{a_2}$ и $(V_{a_3})_{обр} - V_{a_3}$ — анодные кривые для анодных составляющих (анодов) соответствующих металлов системы; $(V_k)_{обр}$ — потенциал всех катодных составляющих металлов системы (катодов) при отсутствии тока, т. е. обратимый потенциал катодного процесса в данных условиях, общий для всей многоэлектродной системы, при одном катодном деполяризованном процессе; $(V_1)_{обр} - V_{k_1}$, $(V_k)_{обр} - V_{k_2}$ и $(V_k)_{обр} - V_{k_3}$ — катодные кривые для катодных составляющих (катодов) соответствующих металлов системы.

Точки пересечения анодной и катодной кривых для каждого металла (точки 1, 2 и 3) соответствуют величине его коррозионного тока (тока саморастворения) и стационарного потенциала при отсутствии контакта с другими металлами (см. с. 271).

В результате графического суммирования сил токов всех трех катодных процессов получается суммарная катодная кривая $(V_k)_{обр} - V_{k_c}$, соответствующая случаю коррозии всех трех металлов в контакте друг с другом. Таким же графическим суммированием сил токов анодных процессов получается суммарная анодная кривая $(V_{a_1})_{обр} - V_{a_c}$. Для этого к анодной кривой первого металла $(V_{a_1})_{обр} - V_{a_1}$ начиная со значения потенциала $(V_{a_2})_{обр}$ следует графически прибавить анодный ток второго металла. Построение суммарной анодной кривой $(V_{a_1})_{обр} - V_{a_c}$ следует прекратить после ее пересечения с суммарной катодной кривой $(V_k)_{обр} - V_{k_c}$.

Точка x , в которой пересекаются суммарные анодная и катодная кривые многоэлектродной (в данном случае шестиэлектродной) системы, соответствует общей *суммарной силе тока* (внешнего и внутреннего) I в системе

$$I_x = (I_x)_{внешн} \mp (I_x)_{внутр} \quad (630)$$

и значению *общего стационарного потенциала системы* V_x .

Значение последнего позволяет рассчитать *степень анодного и катодного контроля* работы многоэлектродной системы, т. е. соответствующего суммарного процесса коррозии нескольких металлов в контакте друг с другом:

$$(C_x)_c = \frac{(\Delta V_a)_c}{(\Delta V_a)_c \pm (\Delta V_k)_c} = \frac{(\Delta V_a)_c}{(V_k)_{обр} - (V_{a_1})_{обр}} = \frac{\text{отрезок } (V_{a_1})_{обр} V_x}{\text{отрезок } (V_{a_1})_{обр} (V_k)_{обр}}; \quad (631)$$

$$(C_n)_c = \frac{(\Delta V_K)_c}{(\Delta V_A)_c + (\Delta V_K)_c} = \frac{(\Delta V_K)_c}{(V_K)_{обр} - (V_A)_c} =$$

$$= \frac{\text{отрезок } V_x(V_K)_{обр}}{\text{отрезок } (V_A)_c(V_K)_{обр}}. \quad (632)$$

Умножив полученные значения $(C_A)_c$ и $(C_K)_c$ на 100, можно перейти от долей единицы к процентам.

При пересечении катодных кривых металлов с горизонталью $V_x X$ получаются отрезки $V_x K_1$, $V_x K_2$ и $V_x K_3$, длина каждого из которых характеризует соответствующую величину катодного тока для данного металла. Таким образом, у всех трех металлов сохраняются их катодные функции при работе многоэлектродной системы: через них протекает катодный ток, который подается или во внешнюю цепь (к другим металлам), или обеспечивает саморастворение данного металла (внутренний ток).

При пересечении анодных кривых с горизонталью $V_x X$ получаются отрезки $V_x A_1$ и $V_x A_2$, длина каждого из которых характеризует соответствующую величину анодного тока данного металла, т. е. суммарную скорость его растворения за счет саморастворения и за счет внешнего тока от других металлов. Таким образом, анодные функции сохраняются не у всех металлов, а только у тех, обратимый потенциал которых отрицательнее значения общего потенциала системы V_x (т. е. только у первого и второго металлов): через них протекает анодный ток, который подается во внешнюю цепь или обусловлен саморастворением металла.

Величина тока, подаваемого данным металлом во внешнюю цепь $(I_n)_{внешн}$, соответствует разности его катодного и анодного токов, т. е.

$$(I_n)_{внешн} = I_{k,n} - I_{a,n}, \quad (633)$$

а полярность (катодность или анодность) каждого металла в многоэлектродной системе определяется знаком этой разности: положительный знак отвечает металлам-катадам, а отрицательный — металлам-анодам. В данной системе из трех металлов первый металл — это анод, а второй и третий — катоды. У второго металла, правда, частично сохраняются анодные функции (имеет место саморастворение металла, т. е. протекание внутреннего анодного тока), а у третьего металла анодные функции (саморастворение) полностью отсутствуют.

Суммарный внешний ток многоэлектродной системы можно получить, просуммировав анодные или катодные внешние токи всех металлов системы:

$$(I_A)_{внешн} = \sum (I_n)_{внешн}. \quad (634)$$

Величина тока саморастворения (внутреннего тока) анодных металлов (т. е. металлов, у которых $I_{ан} > I_{кат}$) при их работе в многоэлектродной системе равна их катодному току, т. е.

$$(I_{ан})_{внутр} = I_{кат}, \quad (635)$$

а величина тока саморастворения катодных металлов (т. е. металлов, у которых $I_{кат} > I_{ан}$) при их работе в многоэлектродной системе равна их анодному току, т. е.

$$(I_{ан})_{внутр} = I_{ан}. \quad (636)$$

Суммарный внутренний ток многоэлектродной системы можно получить, просуммировав анодные внутренние токи всех металлов системы:

$$(I_{л})_{внутр} = \sum (I_{ан})_{внутр}. \quad (637)$$

4. РАЗНОСТНЫЙ ЭФФЕКТ

Влияние контакта с другими металлами в короткозамкнутой многоэлектродной системе на коррозионное поведение каждого металла можно установить, сопоставляя коррозионные характеристики данного металла при отсутствии контакта с другими металлами с его характеристиками при работе в контакте с другими металлами.

Так, дополнительная анодная поляризация самого электроотрицательного (первого) металла при его контакте с другими двумя металлами, которые являются по отношению к нему катодами, увеличивают его анодное растворение на величину, равную разности абсцисс точек A_1 и I , однако величина тока саморастворения этого металла $(I_{ан})_{внутр}$ (т. е. величина коррозии за счет работы его микропар) при этом уменьшается на величину, равную разности абсцисс точек I и K_1 (рис. 194).

Уменьшение тока саморастворения $(I_{ан})_{внутр}$ под влиянием анодной поляризации (контакта с более электроположительными, катодными по отношению к нему металлами), открытое Тилем в 1927 г., называют *разностным эффектом* (или дифференцэффектом).

Впервые этот эффект был установлен в опыте по определению скорости выделения водорода над цинковым электродом при растворении цинка в разбавленной HCl (рис. 195). Выделение водорода на цинке уменьшается $K_0 \rightarrow K_1$, если цинк анодно поляризуется в случае его контактирования с платиной, причем уменьшение выделения водорода приблизительно пропорционально наложенному анодному току:

$$\Delta K = K_0 - K_1 = k_p \cdot \varepsilon(i_{ан})_{внешн} = k'_p \cdot \varepsilon K_2, \quad (638)$$

где ΔK — разностный эффект; K_0 — скорость саморастворения (коррозии) металла без анодной поляризации; K_1 — скорость саморастворения металла (за счет микропар) при внешней анодной

поляризации плотностью тока $(i_a)_{\text{внешн}}$, т. е. за счет $(I_a)_{\text{внутр}}$; K_2 — скорость растворения металла за счет внешней поляризации, т. е. за счет $(I_a)_{\text{внешн}}$;

$k_{p.э} = \Delta K / (i_a)_{\text{внешн}}$ и $k'_{p.э} = \Delta K / K_2 = \frac{\Delta K}{(I_a)_{\text{внешн}}}$ — коэффициенты разностного эффекта.

Разностный эффект следует из рассмотренной выше теории многоэлектродных систем и может иметь место не только при водородной деполяризации, но и при других видах катодной деполяризации и не только при контакте металла с более катодными металлами, но и при анодной поляризации его от внешнего источника постоянного тока.

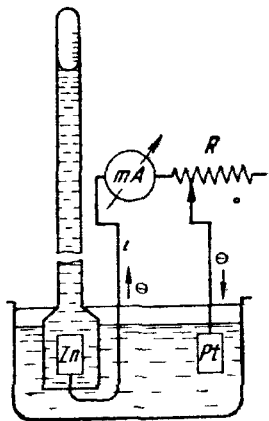


Рис. 195. Схема опыта, при помощи которого Гиль установил явление разностного эффекта при анодной поляризации цинка, растворяющегося в разбавленной кислоте

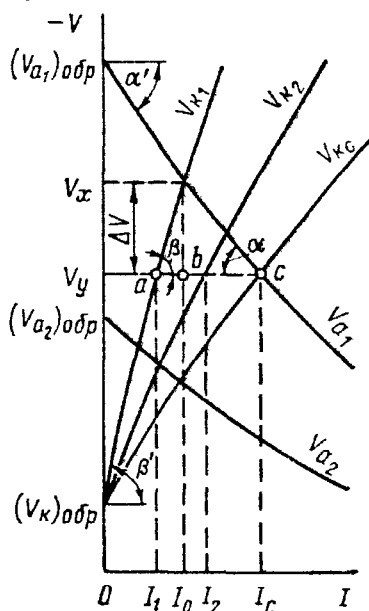


Рис. 196. Поляризационная диаграмма коррозии для пояснения разностного эффекта и графического расчета его коэффициента

Из поляризационной диаграммы коррозии, поясняющей явление разностного эффекта (рис. 196), следует, что для четырехэлектродной системы из двух металлов (каждый из которых в простейшем случае двухэлектроден, т. е. является двухэлектродной системой) имеет место следующее соотношение:

$$I_c = I_1 + I_2 > I_0, \text{ но } I_1 < I_0. \quad (639)$$

Полагая ход анодной и катодной кривых первого металла в области их пересечения линейным, можно написать для анодной поляризации первого металла (сдвига его потенциала от V_x до V_y)

$$\Delta V = bc \operatorname{tg} \alpha; \Delta V = ab \operatorname{tg} \beta.$$

Разделив первое уравнение на второе, получаем

$$1 = \frac{bc}{ab} \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \beta},$$

откуда

$$\frac{bc}{ab} = \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha}.$$

Прибавим к обоим частям этого равенства по единице:

$$\frac{bc}{ab} + 1 = \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha} + 1 \quad \text{или} \quad \frac{bc + ab}{ab} = \frac{\operatorname{tg} \beta + \operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha},$$

но $bc + ab = ac$, таким образом, имеем

$$\frac{ac}{ab} = \frac{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha}.$$

Решая последнее уравнение относительно ab , получаем

$$ab = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta} ac.$$

Но $ab = \Delta K$, а $ac = (I_a)_{\text{висши}}$, таким образом, получаем

$$\Delta K = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta} (I_a)_{\text{висши}}.$$

Член уравнения, стоящий перед $(I_a)_{\text{висши}}$, есть нечто иное, как $k'_{p, \beta}$ (см. уравнение (638)). Следовательно, можно написать

$$k'_{p, \beta} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta} = \frac{1}{1 + \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha}}. \quad (640)$$

Если приближенно принять поляризационные кривые первого металла прямыми, т. е. если $\alpha = \alpha'$ и $\beta = \beta'$, то тангенсы наклона этих прямых будут соответственно анодной и катодной поляризуемостями, т. е.

$$\operatorname{tg} \alpha = P_a \quad \text{и} \quad \operatorname{tg} \beta = P_k.$$

В этом случае можно написать:

$$k'_{p, \beta} = \frac{1}{1 + \frac{P_k}{P_a}}. \quad (641)$$

Таким образом $k'_{p, \beta}$ тем больше, чем больше анодная поляризуемость металла P_a и чем меньше катодная поляризуемость P_k . В частности, если $\alpha \rightarrow 90^\circ$, то $\operatorname{tg} \alpha \rightarrow \infty$, а $k'_{p, \beta} \rightarrow 1$ (что отвечает пассивности анода, когда анодная поляризация ее не нарушает), и наоборот если $\beta \rightarrow 90^\circ$, то $\operatorname{tg} \beta \rightarrow \infty$, а $k'_{p, \beta} \rightarrow 0$ (что отвечает диффузионному режиму работы катода).

5. ЗАЩИТНЫЙ ЭФФЕКТ

Если бы второй металл был в многоэлектродной системе (см. рис. 194) анодом, т. е. при условии $I_{a_2} > I_{k_2}$, для него тоже наблюдались бы увеличение анодного растворения и разностный

эффект (уменьшение тока саморастворения). В данном случае (см. рис. 194) соотношение поляризационных характеристик всех трех металлов таково, что второй металл является в системе из трех металлов катодом, так как для него $I_{k_2} > I_{a_2}$, но сохраняющим анодные функции за счет саморастворения. Дополнительная катодная поляризация второго металла при его контакте с двумя другими металлами, из которых первый является по отношению к нему анодом, а второй катодом, уменьшает его растворение (коррозию) на величину, равную разности абсцисс точек 2 и A_2 , т. е. $I_2 - I_{a_2}$.

Нетрудно заметить, что для полного прекращения саморастворения (коррозии) второго металла его следует привести в контакт с таким металлом (анодом) или несколькими металлами, чтобы общий потенциал многоэлектродной системы V_1 был равен обратимому потенциалу второго металла $(V_{a_2})_{обр}$ или был отрицательнее его. Это условие выполнено в системе из трех металлов (шестиэлектродной системе) для третьего металла (см. рис. 194), который сохраняет только катодные функции и не подвергается коррозии ни внешним (ток макропар), ни внутренним (ток собственных микропар) током.

Уменьшение или полное устранение тока саморастворения (коррозии) металла $(I_a)_{внутр}$ под влиянием катодной поляризации (контакта с более электроотрицательными, анодными по отношению к нему металлами), впервые отмеченное Дэви в 1824 г., называют *защитным эффектом* (или протект-эффектом).

Для защитного эффекта так же, как и для разностного, безразлично происхождение внешнего катодного тока, т. е. он наблюдается и при катодной поляризации металла от внешнего источника постоянного тока.

Из поляризационной диаграммы коррозии, поясняющей явление защитного эффекта (рис. 197), следует, что для четырехэлектродной системы из двух металлов (каждый из которых в простейшем случае двухэлектроден, т. е. является двухэлектродной системой) имеет место следующее соотношение:

$$I_c = I_1 + I_2 > I_0, \text{ но } I_1 < I_0. \quad (642)$$

Для защитного эффекта справедливо следующее выражение:

$$\Delta K = I_0 - I_1 = k_{\text{э}} (i_{(K)})_{\text{внешн}} = k'_{\text{э}} (I_{(K)})_{\text{внешн}}, \quad (643)$$

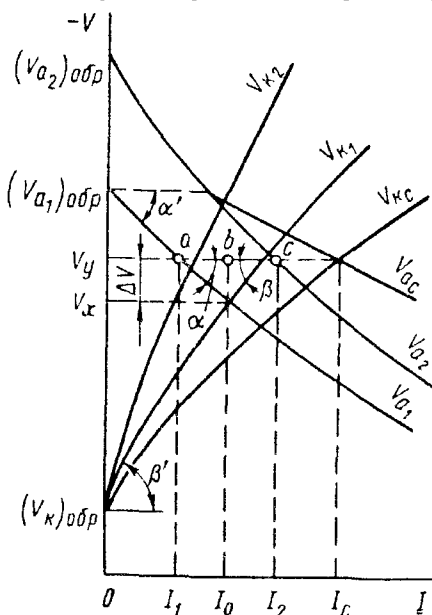


Рис. 197 Поляризационная диаграмма коррозии для пояснения защитного эффекта и графического расчета его коэффициента

где ΔK — защитный эффект; I_0 — скорость саморастворения (коррозии) металла без катодной поляризации; I_1 — скорость саморастворения металла (за счет микропар) при внешней катодной поляризации плотностью тока $(i_k)_{\text{внешн}}$, т. е. за счет $(I_a)_{\text{внпг}}$;

$k_{\text{с}} = \frac{\Delta K}{(i_k)_{\text{внпг}}}$ и $k'_{\text{с}} = \frac{\Delta K}{(I_k)_{\text{внпг}}}$ — коэффициенты защитного эффекта; $(i_k)_{\text{внпг}} = I_2/S_1$.

Полагая ход анодной и катодной кривых первого металла в области их пересечения линейными, можно написать для катодной поляризации первого металла (сдвига его потенциала от V_0 до V_1)

$$\Delta V = bc \operatorname{tg} \beta; \Delta V = ab \operatorname{tg} \alpha.$$

Разделив первое уравнение на второе, получаем

$$1 = \frac{bc \operatorname{tg} \beta}{ab \operatorname{tg} \alpha},$$

откуда

$$\frac{bc}{ab} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \beta}.$$

Прибавляя к обеим частям этого равенства по единице, имеем

$$\frac{bc}{ab} + 1 = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \beta} + 1 \quad \text{или} \quad \frac{bc + ab}{ab} = \frac{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \beta}.$$

Но $bc + ab = ac$, таким образом,

$$\frac{ac}{ab} = \frac{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \beta}.$$

Решая последнее уравнение относительно ab , получаем

$$ab = \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta} ac.$$

Но $ab = \Delta K$, а $ac = (I_k)_{\text{внешн}}$; таким образом, можно написать

$$\Delta K = \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta} (I_k)_{\text{внешн}}.$$

Член уравнения перед $(I_k)_{\text{внешн}}$ есть ничто иное как $k'_{\text{с}}$, [см. уравнение (643)]. Так что можно написать

$$k'_{\text{с}} = \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta} = \frac{1}{1 + \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \beta}}. \quad (644)$$

Если приближенно принять поляризационные кривые первого металла прямыми, т. е. если $\alpha = \alpha'$ и $\beta = \beta'$, то тангенсы наклона этих прямых будут соответствовать анодной и катодной поляризуемости, т. е.

$$\operatorname{tg} \alpha = P_a \quad \text{и} \quad \operatorname{tg} \beta = P_k.$$

В этом случае можно написать.

$$k'_{\text{з}} = \frac{1}{1 + \frac{P_{\text{а}}}{P_{\text{к}}}}. \quad (645)$$

Таким образом $k'_{\text{з}}$ тем больше, чем больше катодная поляризуемость металла $P_{\text{к}}$ и чем меньше анодная поляризуемость $P_{\text{а}}$. В частности, если $\beta \rightarrow 90^\circ$, то $\text{tg } \beta \rightarrow \infty$, а $k'_{\text{з}} \rightarrow 1$ (что отвечает диффузионному режиму работы катода), и наоборот, если $\alpha \rightarrow 90^\circ$, то $\text{tg } \alpha \rightarrow \infty$, а $k'_{\text{з}} \rightarrow 0$ (что отвечает пассивности анода, когда катодная поляризация ее не нарушает).

Защитный эффект в отличие от разностного находит большое практическое применение в виде так называемой *электрохимической катодной защиты*, т. е. уменьшении или полном прекращении электрохимической коррозии металла (например, углеродистой стали) в электролитах (например, в морской воде или грунте) присоединением к нему находящегося в том же электролите более электроотрицательного металла (например, магния, цинка или их сплавов), который при этом растворяется в качестве анода гальванической пары из двух металлов (рис. 198), или катодной поляризацией защищаемого металла от внешнего источника постоянного тока.

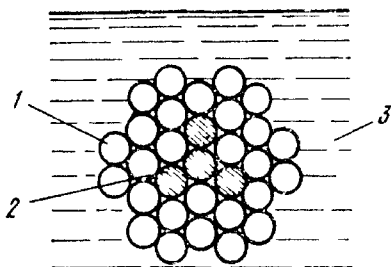


Рис 198 Схема сечения стального каната при его защите контактом с цинком (протекторной защите) от коррозии

1 — стальные проволоки 2 — цинковые протекторные проволоки, 3 — морская вода

6. СОПОСТАВЛЕНИЕ РАЗНОСТНОГО И ЗАЩИТНОГО ЭФФЕКТОВ

Разностный и защитный эффекты наблюдаются при соответствующей поляризации металла или сплава независимо от способа ее осуществления (контакта с другим металлом или поляризации от внешнего источника постоянного тока).

Сопоставление разностного и защитного эффектов приведено в табл. 41.

Под нормальным ходом поляризационных кривых подразумевается такой, когда в результате анодной поляризации потенциал делается всегда положительнее, а катодной — всегда отрицательнее.

Из п. 3 табл. 41 следует большая эффективность электрохимической катодной защиты при диффузионном контроле катодного процесса (например, кислородной деполяризации в неподвижных нейтральных электролитах) и малая ее эффективность при коррозии металлов в кислотах (малые значения $P_{\text{к}}$) и коррозии их в пассивном состоянии (большие значения $P_{\text{а}}$).

Сопоставление разностного и защитного эффектов

№ п/п	Разностный эффект	Защитный эффект
1	Наблюдается при нормальном ходе поляризационных кривых при анодной поляризации металла внешним током	Наблюдается при нормальном ходе поляризационных кривых при катодной поляризации металла внешним током
2	Эффект состоит в уменьшении саморастворения (тока микропар) металла	Эффект состоит в уменьшении саморастворения (тока микропар) металла
3	Эффект растет с ростом P_a и уменьшается P_k металла	Эффект растет с ростом P_k и уменьшается с ростом P_a металла
4	Полное подавление работы микропар достигается при V (V_k) _{обр} , что возможно только при анодной поляризации металла от внешнего источника постоянного тока, при этом обычно $(I_a)_{внешн} > I_0$	Полное подавление работы микропар достигается при V (V_M) _{обр} , что возможно при катодной поляризации металла как от внешнего источника постоянного тока, так и при помощи анодного протектора, при этом обычно $(I_k)_{внешн} > I_0$
5	Эффект практического значения не имеет, так как подавление работы микропар связано с увеличением анодного растворения металла внешним током	Эффект имеет большое практическое значение и используется для уменьшения или полного прекращения электрохимической коррозии защищаемой конструкции с переносом растворения на менее ценную конструкцию (протектор или дополнительный анод)

Возникновение на катодно защищаемой конструкции вторичных защитных пленок, оказывающих добавочное защитное действие, может нарушить указанное в пункте 4 табл. 41 правило, т. е. может наблюдаться соотношение $(I_k)_{внешн} < I_0$.

7. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ РАЗНОСТНЫЙ ЭФФЕКТ

На практике наблюдаются случаи увеличения саморастворения металлов или сплавов при анодной поляризации (коррозия алюминия, дюралюминия или магния в 0,5-н. NaCl в контакте с платиной или медью, анодная поляризация меди в 0,5-н. CuCl₂ или стали IX18H9T в 0,5-н. NaCl + 0,01 н. HCl). Это явление усиления работы микропар называют *отрицательным разностным эффектом*.

Отрицательный разностный эффект проявляется, когда $(V_M)_{обр} < V_c$. Этот эффект имеет практическое значение, так как отвечает повышенной склонности металла к коррозии под влиянием катодных контактов и более сильному влиянию катодных примесей на коррозионную стойкость металла.

Явление отрицательного разностного эффекта имеет несколько объяснений: 1) разрушение защитной пленки на металле при его

анодной поляризации в присутствии таких ионов, как Cl^- , Br^- и др., которые или переводят защитную пленку в растворимое состояние (т. е. действуют химически) или, адсорбируясь на металле, облегчают его анодное растворение (т. е. действуют электрохимически); 2) несоответствие реального анодного процесса предполагаемому: а) образование на аноде катионов более низкой валентности (например, $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^+ (\text{водн})$, а в электролите $\text{Mg} (\text{водн}) + \text{H}^+ (\text{водн}) \rightarrow \text{Mg}^{2+} (\text{водн}) + \frac{1}{2} \text{H}_2$), подробнее см. на с. 229; б) образование на аноде субмикроскопических частиц металла, распыляющихся в раствор, которые затем взаимодействуют с раствором, растворяясь в нем.

Явление отрицательного разностного эффекта не противоречит электрохимическому механизму растворения металлов, указывая только на необходимость учета возрастания активно работающей поверхности металла в процессе усиления анодной поляризации.

8. ПОТЕНЦИАЛЫ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

В практике часто приходится измерять электродные потенциалы гетерогенных металлических сплавов. Простейшим случаем является бинарный сплав, состоящий из двух металлов. Так как каждый из этих двух металлов в свою очередь является как минимум двухэлектродной системой, бинарный сплав следует рассматривать в простейшем случае уже как четырехэлектродную микрогальваническую систему, которая в большинстве практических случаев коррозии является системой короткозамкнутой.

Потенциал каждого исходного компонента сплава в электролите V_{x_1} и V_{x_2} определяется кинетикой протекающих на нем анодного и катодного процессов и может быть найден при помощи соответствующих диаграмм коррозии этих металлов (см. с. 272). В сплаве эти металлы образуют или твердый раствор, или гетерогенную смесь, или интерметаллические соединения, что усложняет и без того сложную систему. При этом более электроотрицательный металл ($V_{x_1} < V_{x_2}$), в первую очередь его анодные участки, играет в сплаве роль анода, а более электроположительный металл ($V_{x_2} > V_{x_1}$), в первую очередь его катодные участки, — роль катода. Состав бинарного сплава лучше всего характеризовать объемными процентами компонентов сплава, так как соотношение площадей анодной (S_a) и катодной (S_k) составляющих на поверхности сплава будет такое же, что и соотношение объемов компонентов в сплаве.

Бинарный сплав как короткозамкнутая, многоэлектродная система может быть рассчитан при помощи соответствующей диаграммы коррозии этой системы (см. с. 287). Теоретический анализ подобного рода диаграмм для сплавов приводит к возможным кривым изменения потенциала бинарного сплава в зависимости от его состава (рис. 199).

Прямойлинейное изменение потенциала с составом $V_{A_1}OV_{A_2}$ относится к простейшему случаю одинаковой и линейной (с плотностью тока) поляризуемости анодного и катодного компонентов сплава и отсутствию каких-либо осложняющих обстоятельств.

Смещение кривой зависимости V — состав в положительную сторону может быть обусловлено следующими факторами:

1) логарифмическим ходом поляризационных кривых с плотностью тока при появлении катодного компонента на основном анодном фоне сплава (кривая a на рис. 199);

2) преимущественным растворением анодного компонента вследствие протекания электрохимического процесса коррозии сплава (кривая 1);

3) более сильной анодной поляризуемостью анодного компонента сплава по сравнению с поляризуемостью катодного компонента (кривая 1 или 3');

4) вторичным выделением катодного компонента из раствора (кривая 1 или 3');

5) повышением термодинамической устойчивости металлической системы (типа твердого раствора или

интерметаллического соединения) по сравнению с компонентами сплава в результате экзотермичности процесса образования сплава (кривая 1 или 3');

6) образованием при легировании более защитных смешанных окислов (кривая 3').

Смещение кривой зависимости V — состав в отрицательную сторону может быть обусловлено следующими факторами:

1) логарифмическим ходом поляризационных кривых компонента сплава на основном катодном фоне сплава (кривая b на рис. 199);

2) более сильной катодной поляризуемостью катодного компонента сплава по сравнению с поляризуемостью анодного компонента (кривая 2 или 3);

3) понижением термодинамической устойчивости металлической системы (типа твердого раствора или интерметаллического соединения) по сравнению с компонентами сплава в результате эндотермичности процесса образования сплава (кривая 2 или 3);

4) понижением устойчивости защитных пленок при легировании (кривая 3).

Такое установление потенциалов бинарных сплавов несколько упрощенно, в частности анодность и катодность компонентов сплава в какой-то мере условны, так как компоненты сплава — металлы — в свою очередь двухэлектродны.

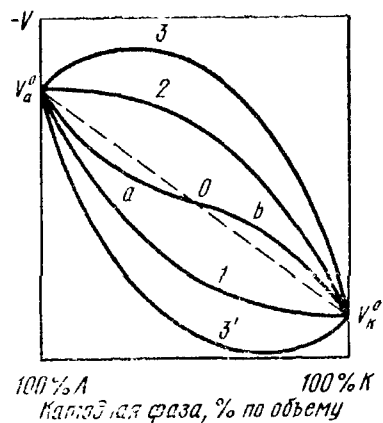


Рис. 199. Возможные кривые изменения потенциала бинарного сплава в зависимости от его состава

9. МНОГОЭЛЕКТРОДНЫЕ СИСТЕМЫ С ЗАМЕТНЫМ ОМИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ

Многоэлектродные системы с заметным омическим сопротивлением в цепи уже не являются полностью поляризованными. В этих системах общий потенциал не устанавливается: каждый электрод имеет свой индивидуальный эффективный потенциал, который с увеличением омического сопротивления в цепи данного электрода будет приближаться к обратимому значению $V_{обр}$.

Решение незаполяризованных многоэлектродных систем возможно, но сложнее, чем короткозамкнутых систем. Сравнительно простым оно является для системы из трех электродов (рис. 200

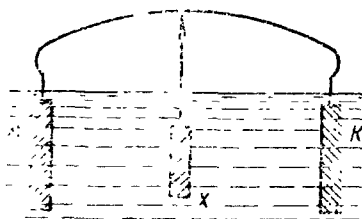


Рис. 200. Схема трехэлектродного гальванического элемента:
A — анод; K — катод; X — промежуточный электрод

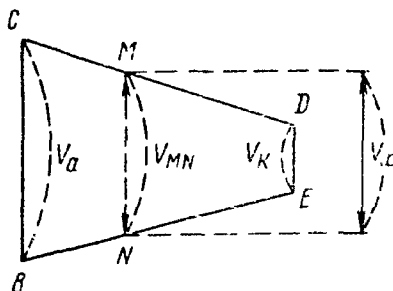


Рис. 201. Схема включения третьего (промежуточного) электрода в цепь бинарного элемента

и 201). В частности, полярность третьего электрода x , обладающего потенциалом V_x , промежуточным по величине между потенциалами электродов A и K , с которыми он включен в общую цепь, будет определяться в соответствии с законом Кирхгофа для ветви, обладающей собственным источником напряжения V_A и включенной в электрическую цепь в точках M и N (см. рис. 201), имеющих разность потенциалов V_{MN} , соотношением величин V_A и V_{MN} :

$$V_A = V_{MN}, I_x = 0; \quad (646)$$

$$V_A < V_{MN}, I_K; \quad (647)$$

$$V_A > V_{MN}, I_A. \quad (648)$$

В первом случае внешний ток третьего электрода $I_x = 0$, но он может, особенно будучи протяженным, играть роль биполярного электрода независимо от наличия или отсутствия включения его во внешнюю цепь двух других электродов (рис. 202). На одном его конце идет при этом катодный, а на другом — анодный электродный процесс (например, коррозия подземных трубопроводов блуждающим постоянным током).

10. ПОТЕНЦИАЛЫ СИСТЕМЫ ТИПА ПЛЕНКА—ПОРА

Довольно частым на практике случаем является коррозия металла, покрытого защитной окисной пленкой, например алюминия с пленкой Al_2O_3 .

Защитная пленка на алюминии обычно неоднородна, толщина ее в различных участках неодинакова (рис. 203). Толстые участки пленки (*III*) не пропускают ни ионов алюминия, ни электронов и, таким образом, не могут быть ни анодами, ни катодами. Это электрически нейтральные, инертные участки, которые изолируют металл от внешней среды (электролита).

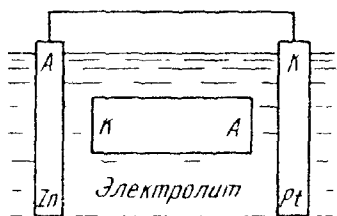


Рис. 202. Схема, показывающая продолговатого электрода между анодом и катодом.

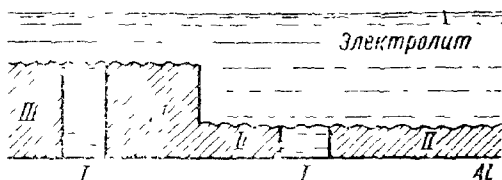
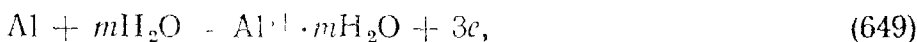


Рис. 203. Схематическое изображение различных участков защитной окисной пленки на поверхности алюминия.

I — анодные участки (поры и трещины); *II* — катодные участки (тонкие); *III* — электронейтральные инертные участки (толстые).

Через достаточно тонкие участки (*II*) пленки (толщиной до 50—100 Å) могут проходить электроны и на них возможно протекание катодных процессов: восстановления кислорода, разряда водородных ионов и др.

Роль анодных участков играют поры и трещины в защитной пленке (*I*), в которых протекает анодный процесс:



который обычно сопровождается вторичными процессами (432) и (433).

Система пленка—пора в отсутствие заметной поляризации

Примером подобного рода систем может быть Al_2O_3 на алюминии и MgO на магнии при коррозии этих металлов в воде.

В отсутствие поляризации (рассматривая систему пленка—пора упрощенно как двухэлектродную систему)

$$V_a \approx (V_a)_{обр}; \quad V_k \approx (V_k)_{ср}. \quad (650)$$

Измеряемый общий потенциал системы V_x , лежащий между значениями V_k и V_a , зависит от расположения носика электрода сравнения (рис. 204), служащего для такого измерения, и может быть представлен следующим уравнением:

$$V_x = V_a + (V_k - V_a) \frac{1}{1 + \frac{R_k}{R_a}}, \quad (651)$$

где R_a — сопротивление электролита в порах; R_k — сопротивление пленки на катодных участках.

Увеличение числа пор будет приводить к уменьшению R_a и увеличению R_k , т. е. к увеличению отношения R_k/R_a , в результате чего измеряемый общий потенциал V_c сместится в сторону V_a ; при уменьшении числа пор должен проявиться обратный эффект — смещение измеряемого общего потенциала к значению V_k .

При постоянной пористости увеличение толщины пленки не изменяет потенциал V_c , если отношение $R_k/R_a = \text{const}$, но смещается в сторону V_c , если с ростом толщины пленки R_k возрастает больше, чем R_a .

Нужно отметить ограниченность приведенного выше расчета, так как нельзя не считаться с поляризуемостью анода и катода системы и их гетерогенностью, т. е. с тем, что $V_a = (V_a)_{I_{\text{нешн}}}$ и $V_k = (V_k)_{I_{\text{внешн}}}$.

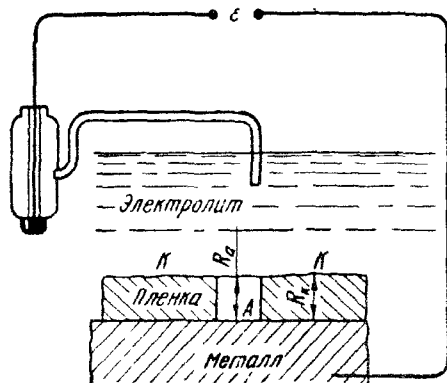


Рис. 204. Схема измерения общего потенциала коррозионного элемента пленка-пора.

Система пленка-пора при полной поляризации

Подобная система является более частым случаем при коррозии металлов, например коррозия свинца в H_2SO_4 , коррозия железа во многих электролитах и др.

Возможны графическое решение и анализ этой системы, которую в первом, достаточном для решения ряда вопросов, приближении можно рассматривать как двухэлектродную систему (анод (поры) — катод (пленка)).

Из диаграммы коррозии на рис. 205 следует, что увеличение пористости пленки, приводящее к увеличению поверхности пор, должно сопровождаться вследствие уменьшения анодной поляризуемости сдвигом общего потенциала короткозамкнутой системы V_c к более отрицательным значениям и увеличением тока коррозии I_{max} , а уменьшение пористости пленки — к более положительным (или менее отрицательным) значениям с уменьшением коррозионного тока I_{max} .

Увеличение толщины пленки, не сопровождающееся зарастанием пор, приводит к уменьшению поверхности катодных участков в результате увеличения поверхности инертных участков (участков III на рис. 203), что должно сопровождаться увеличением катодной поляризуемости с соответствующим сдвигом потенциала в отрицательном направлении и уменьшением коррозион-

ного тока (рис. 206), а увеличение толщины пленки, сопровождающееся зарастанием пор и вследствие этого возможным уменьшением активной анодной поверхности, может привести к сдвигу потенциала в положительном направлении и уменьшению вели-

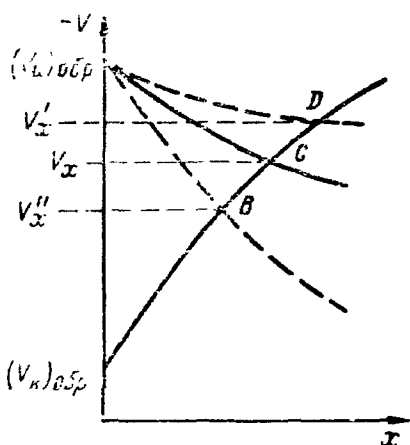


Рис. 205. Поляризационная диаграмма короткозамкнутого элемента пленка—пора, поясняющая влияние площади пор на измеряемый потенциал

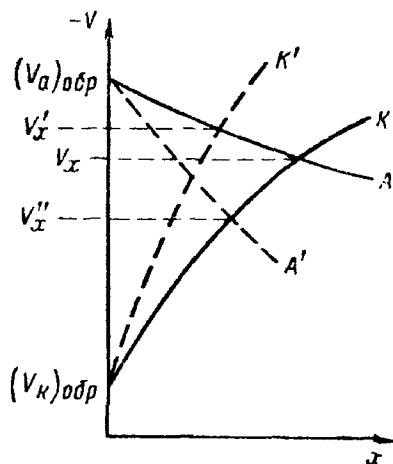


Рис. 206. Поляризационная диаграмма короткозамкнутого элемента пленка—пора, поясняющая влияние утолщения пленки на измеряемый потенциал

чины коррозионного тока I_{\max} , если эффект зарастания пор преобладает над эффектом уменьшения поверхности катодных участков в результате увеличения поверхности инертных участков с увеличением толщины пленки.

Глава 16

ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Открытое более двух веков назад явление пассивности металлов очень сложно и, имея большое практическое значение, продолжает оставаться предметом многочисленных исследований.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАССИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Пассивностью металлов называют состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением анодного процесса электрохимической коррозии.

Повышенная коррозионная стойкость металлов может быть обусловлена различными причинами, в частности термодинамической устойчивостью, т. е. инертностью металла, отсутствием в электролите деполаризатора, затрудненностью доставки деполаризатора к поверхности металла, сильным торможением про-

текания катодного процесса и др. Однако под пассивностью принято подразумевать только повышенную коррозионную стойкость металлов, вызванную торможением анодного процесса, которое наблюдается на поверхности металла в определенных, подходящих для наступления такого состояния условиях.

Типичным примером пассивности металлов является резкое уменьшение скорости растворения железа в растворах азотной кислоты, наступающее при достаточно высокой ее концентрации (рис. 207), которое впервые наблюдал в 1743 г. М. В. Ломоносов.

В его «Диссертации о действии химических растворителей вообще» это явление описано так: «При употреблении достаточно крепкого селитряного спирта для растворения металлов растворение быстро кончается, так как растворитель перестает действовать».

Пассивность наблюдается в определенных условиях у титана, алюминия, хрома, молибдена, магния, никеля, кобальта, железа и других металлов. Очень многие металлы в той или иной степени в зависимости от условий склонны пассивироваться.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ

Наступление пассивного состояния металлов характеризуется следующими явлениями:

а) резким уменьшением скорости коррозии металла, которая в пассивном состоянии, как показал Е. Н. Миролюбов, постоянна во времени;

б) значительным смещением потенциала металла в положительную сторону: для железа от значений $-(0,2 \div 0,5)$ к значениям $+0,5 \div 1,0$ В, для хрома от значений $-(0,4 \div 0,6)$ до значений $+0,9$ В.

Смещение потенциала указывает на то, что при наступлении пассивности затормаживается протекание анодного процесса электрохимической коррозии.

В качестве *количественных характеристик степени пассивности* корродирующего металла могут быть использованы:

1) степень анодного контроля коррозионного процесса C_a (602):

$$C_a = \frac{\Delta V_a}{\Delta V_a + \Delta V_r},$$

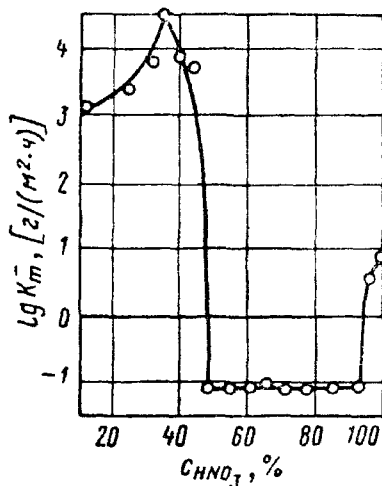


Рис. 207. Зависимость логарифма скорости коррозии железа от концентрации HNO_3 при $20^\circ C$

высокие значения которой обычно соответствуют пассивности металлов (табл. 42);

2) коэффициент пассивности π , представляющий собой отношение анодной поляризации к катодной (рис 208):

$$\pi \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta V}{\Delta V_k} \operatorname{tg} \beta \approx \frac{\Delta V_a}{\Delta V_k} \text{ (если } \operatorname{tg} \beta = \text{const).} \quad (652)$$

На рис 209 приведены эти две характеристики для железа в нейтральных аэрированных растворах в зависимости от потен-

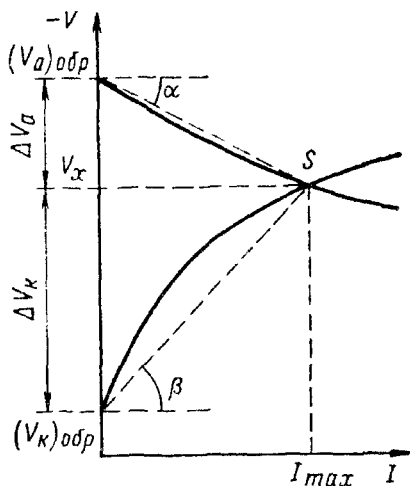


Рис 208 Поляризационная диаграмма коррозии для определения средней анодной и катодной поляризуемости

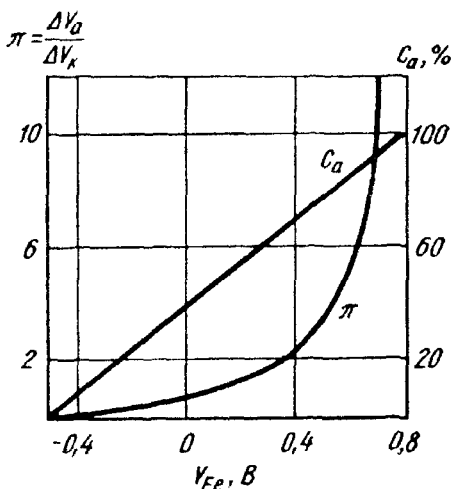


Рис 209 Изменения коэффициента пассивности π и степени анодного контроля C_a в зависимости от электродинамического потенциала при коррозии железа в нейтральных аэрированных растворах

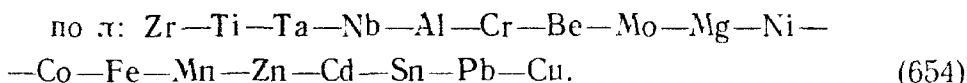
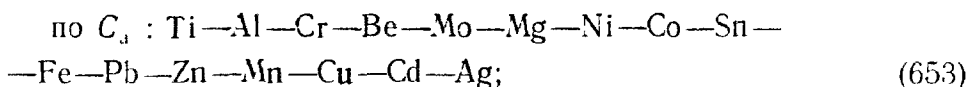
циала коррозии железа. Если первая характеристика изменяется в пределах от 0 до 1 (или 100%), то вторая — от 0 до ∞ . Ряды

Таблица 42

Степень анодного контроля C_a при коррозии металлов в аэрированном 0,5-н. растворе NaCl при 25 С (по Н. П. Жуку)

Металл	φ_{Me} в 0,5 н. NaCl, В	Продукт коррозии	C_a	Металл	φ_{Me} в 0,5 н. NaCl, В	Продукт коррозии	C_a
Ag	0,228	AgCl	0,00	Co	-0,144	Co(OH) ₂	0,21
Cd	-0,531	Cd(OH) ₂	0,00	Ni	-0,007	Ni(OH) ₂	0,23
Cu	0,058	Cu ₂ O	0,01	Mg	-1,101	Mg(OH) ₂	0,29
Mn	-1,000	Mn(OH) ₂	0,02	Mo	0,105	MoCl ₃	0,32
Zn	-0,782	Zn(OH) ₂	0,03	Be	-0,764	Be(OH) ₂	0,41
Pb	0,312	PbCl ₂	0,06	Cr	-0,109	Cr(OH) ₃	0,46
Fe	-0,300	Fe(OH) ₂	0,13	Al	-0,571	Al(OH) ₃	0,49
Sn	0,205	Sn(OH) ₂	0,20	Ti	-0,070	Ti ₂ O ₃	0,63

по уменьшению степени пассивного состояния металлов по этим двум характеристикам очень сходны:



3. ПАССИВАТОРЫ И ДЕПАССИВАТОРЫ (АКТИВАТОРЫ)

Вещества или процессы, вызывающие в определенных условиях наступление пассивного состояния металлов, называют пассивирующими факторами или пассиваторами.

Пассиваторами являются: 1) окислители, например HNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 , Na_2WO_4 , K_2CrO_4 , O_2 ; 2) анодная поляризация (т. е. окисление соприкасающейся с электролитом поверхности металла постоянным электрическим током) от внешнего источника постоянного электрического тока или при работе металла в качестве анода в паре с другим металлом, являющимся катодом, которая в подходящих условиях при достижении определенного значения эффективного потенциала металла $V_{\text{ме}}$ и соответствующей ему анодной плотности тока i_a может вызвать наступление пассивного состояния металла.

На рис. 210 приведена стационарная анодная поляризационная кривая для железа в 1-н. H_2SO_4 , измеренная при помощи потенциостатического метода, который обеспечивает такие условия опыта, когда потенциал электрода не меняется во времени в результате изменений состояния электрода и связанных с этим изменений силы тока. При $V_{\text{Fe}} < V_{\text{п.п}}$ ($V_{\text{п.п}}$ — потенциал полной пассивности) железо активно и переходит в раствор в виде ионов $\text{Fe}^{2+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, при $V_{\text{Fe}} > V_{\text{п.п}}$ железо пассивно и переходит в раствор в виде ионов $\text{Fe}^{3+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ со скоростью, на несколько порядков меньше, чем в активном состоянии ($i_a = 7 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$). При достаточно высоких значениях потенциала $V_{\text{Fe}} \rightarrow (V_{\text{O}_2})_{\text{обр}}$ в области возрастающей плотности тока начинается электролитическое выделение кислорода по реакции



Пассивное состояние металла может в большей или меньшей степени сохраняться и после изменения внешних пассивирующих

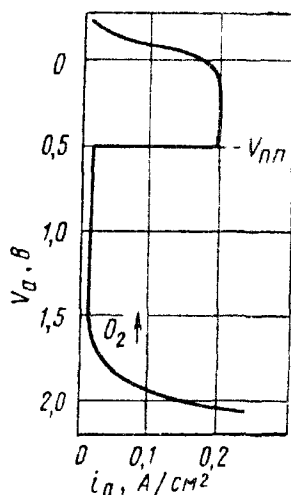


Рис. 210. Анодная поляризационная кривая для железа в 1-н. H_2SO_4 при 25°C , измеренная потенциостатическим методом ($V_{\text{п.п}}$ — потенциал полной пассивности)

условий. Например, железо, запассивированное в концентрированной HNO_3 , сохраняет некоторое время свою стойкость в более разбавленной, не пассивирующей HNO_3 , в воде и в некоторых других средах, а после осторожного промывания и сушки длительное время сохраняет пассивность в сухом воздухе.

При изменении внешних условий пассивный металл может вновь перейти в активное состояние. Этот процесс называют активацией, или депассивацией. Вещества или процессы, нарушающие пассивное состояние металлов или затрудняющие наступление пассивности, называют активаторами или депассиваторами.

Активаторами являются:

- 1) восстановители, например водород, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.
- 2) катодная поляризация (т. е. восстановление соприкасающейся с электролитом поверхности металла постоянным электрическим током от внешнего источника постоянного тока или при работе пассивного металла в качестве катода в паре с другим металлом, являющимся анодом);
- 3) некоторые ионы, например H^+ , галогенные ионы (Cl^- , Br^- , I^-), SO_4^{2-} и др., которые поэтому иногда называют *активными ионами*;
- 4) повышение температуры;
- 5) механическое нарушение пассивной поверхности металла, например царапание, если пассивный металл не находится в пассивирующей среде; на его поверхности возникают при этом гальванические пары царапина (анод) — неповрежденная пассивная поверхность (катод), в результате работы которых катодный восстановительный процесс на пассивных участках оказывает активирующее действие.

4. ТЕОРИЯ ПАССИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Предложено много теорий пассивности металлов. Это связано с трудностью объяснения всей сложной совокупности явлений, происходящих при переходе металлов из активного состояния в пассивное и обратно.

Пленочная теория пассивности металлов основана на высказанном в 1876 г. Фарадеем предположении, согласно которому пассивное состояние обуславливается присутствием на поверхности металлов химически связанного кислорода.

Эта теория создана трудами В. А. Кистяковского, Эванса, Тронстеда, Н. А. Изгарышева, Г. В. Акимова и его школы, П. Д. Данкова, А. М. Сухотина, Бонхоффера и его школы и многих других ученых.

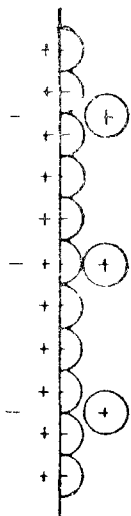
Указанная теория объясняет пассивное состояние металлов возникновением тончайшей (порядка нескольких десятков или сотен ангстрем), часто невидимой защитной пленки продуктов взаимодействия металлов и окислителями. Чаще всего эта пленка представляет собой окислы (например, Fe_2O_4 или Fe_8O_{11} на же-

В. М. Новаковский и Ю. А. Лихачев (1965 г.), наблюдая за кратковременными изменениями скорости растворения пассивного металла, сопровождающими переход от одного потенциала к другому, установили, что до 80—90% всего изменения внешнего тока, наблюдаемого на пассивном железном аноде в период перехода от одного стационарного потенциостатического состояния к другому, приходится на долю действительных изменений скорости растворения железа. Это опровергает гипотезу о постоянстве тока растворения пассивного металла, эквивалентного постоянной скорости химического растворения пассивирующего оксида.

По мнению этих авторов, пассивирующим является нестехиометрический оксид, толщина и поверхностная окисленность которого плавно меняются с потенциалом и свойствами которого определяется торможение анодного выхода катионов в раствор. Таким образом, механизм растворения пассивной пленки на железе (двухкомпонентной ее решетки) является, по мнению упомянутых выше авторов, электрохимическим



Реакция (657) в виде направленного электрохимического превращения может наблюдаться на пассивном железе только в нестационарные периоды слева направо после внезапного повышения потенциала и в обратном направлении — после его сброса. В стационарном состоянии единственным направленным переходом на границе пленка—раствор является реакция (658), которая не требует обязательного сопряженного удаления кислорода, поскольку возникающие катионные вакансии могут ликвидироваться за счет процессов миграции катионов через пленку.



По мнению ряда исследователей, пассивные пленки — тонкие защитные беспористые пленки типа поверхностных соединений с хорошей электронной, но очень плохой ионной проводимостью, которые избирательно тормозят процесс анодного растворения металла, не очень препятствуя протеканию анодного процесса выделения кислорода.

Адсорбционная теория пассивности металлов предполагает возникновение на металлической поверхности мономолекулярных адсорбционных слоев кислорода,

Рис. 212 Схема строения двойного электрического слоя в присутствии адсорбированного кислорода

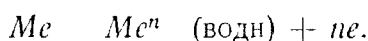
окислителя или других веществ, сплошь заполняющих поверхность или, по мнению части исследователей, наиболее активные участки поверхности (например, углы и ребра кристаллической решетки металла).

Адсорбированный кислород насыщает валентности всех (по Тамману, Лангмюру и др.) или наиболее активных (по Странскому) поверхностных атомов металла и тем самым снижает его химическую активность.

Защитное действие кислорода, адсорбированного даже на отдельных участках поверхности металла, по теории А. Н. Фрумкина, Б. В. Эршлера, Б. Н. Кабанова, З. А. Иофа, Я. М. Колотыркина и др., может быть также связано со значительным элект-

трохимическим торможением анодного процесса растворения металла. Адсорбированный слой атомов кислорода при дипольном характере связи металл—кислород создает положительную разность потенциалов между металлом и раствором (рис. 212), повышая работу выхода иона металла в раствор и уменьшая скорость растворения металла. По данным Б. В. Эршлера, покрытие 6% поверхности платины адсорбированным кислородом смещает ее потенциал в растворе HCl в положительную сторону на 0,12 В и уменьшает при этом скорость анодного растворения платины в 10 раз.

Кинетическая теория пассивности металлов (Ле-Блан, Фёрстер, Закур) связывает это явление с затруднением в протекании непосредственно самого анодного процесса ионизации металла:



Кислород образует с металлом твердый раствор, вследствие чего анодный процесс тормозится. Влияние окисных пленок этой теорией, сходной с электрохимической адсорбционной теорией, отрицается. Эта теория не объясняет активирующего действия хлор-ионов.

Теория значности (Гитторф, Крюгер, Финкельштейн, Смит) исходит из существования в металле ионов различной валентности, которые находятся в равновесии, например, в железе:



При переходе железа в раствор в виде ионов Fe^{2+} равновесие (659) восстанавливается медленно, вследствие чего устанавливается электродный потенциал более затрудненного процесса:



Таким образом, эта теория рассматривает железо как сплав активного (Fe^{2+}) и пассивного (Fe^{3+}) железа. Растворение железа в пассивном состоянии в виде ионов Fe^{3+} рассматривается как подтверждение правильности этой теории.

Теория электронных конфигураций (Рассел, Улиг) связывает большую легкость возникновения пассивного состояния с некомплектностью электронами внутренних оболочек переходных металлов, занимающих средние участки больших периодов периодической системы элементов — Cr, Ni, Co, Fe, Mo, W, имеющих незаполненные d -уровни в металлическом состоянии.

Адсорбция кислорода или другого окислителя сопровождается поглощением электронов из металла и образованием незаполненных электронами d -уровней в металле, что переводит его в пассивное состояние. Адсорбция водорода или другого восстановителя сопровождается отдачей металлу электронов и заполнением электронами d -уровней, что переводит его в активное состояние.

Эта теория пытается количественно объяснить повышение пассивируемости железа при легировании его хромом. Каждый атом

хрома имеет на $3d$ -уровне количество свободных мест, позволяющее ему поглотить пять электронов и перевести при этом в пассивное состояние пять атомов железа (рис. 213). Состояние самопроизвольного пассивирования сплава наступает, таким образом, при $1/6$ атомов хрома, т. е. при 16,7% ат., или 15,7% по массе, Cr в сплаве, а железо и хромистые стали в пассивном состоянии растворяются в виде ионов Me^{3+} , что рассматривается как подтверждение правильности этой теории.

Свойства металлов действительно зависят от внутреннего строения атомов, а следовательно, и от электронных конфигураций, но пассивность металлов является функцией не только внутренних, но и внешних факторов. Таким образом, пассивное состояние ме-

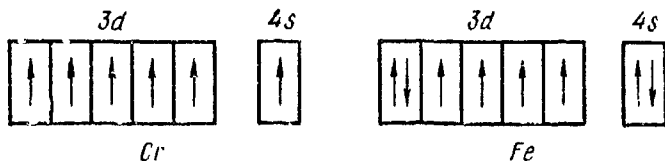


Рис. 213. Распределение электронов в оболочках $3d$ и $4s$ у хрома и железа

таллов нельзя объяснить только электронными конфигурациями. Кроме того, Н. Д. Томашов по поводу этой теории отмечает следующее:

1) пассивируются не только переходные, но и многие другие металлы (Al, Be, Mg, Sn и др.);

2) многие металлы имеют незаполненные внутренние электронные оболочки, но не обладают повышенным свойством пассивироваться;

3) для хрома, железа, никеля и их сплавов ни одна электронная конфигурация не дает пассивности в HCl, а молибден пассивируется в HCl и сообщает это свойство некоторым сплавам;

4) непрерывная зачистка поверхности металлов под электролитом уничтожает пассивность, что не объяснимо с позиций теории электронных конфигураций;

5) хлор-ион не восстановитель, но депассиватор;

6) граница устойчивости пассивного состояния сталей соответствует содержанию в них хрома не 15,7, а около 13% по массе;

7) растворение железа в пассивном состоянии в виде ионов Fe^{3+} легко объяснить, исходя из значений электродных потенциалов реакций $Fe = Fe^{2+} + 2e$ ($-0,440$ В), $Fe = Fe^{3+} + 3e$ ($-0,037$ В); $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$ ($+0,771$ В), из которых следует, что при достаточно положительных потенциалах образование ионов Fe^{2+} исключено.

Теория пассивационного барьера (А. И. Красильщиков) исходит из того, что анодная поляризация металла в зависимости от места локализации скачка потенциала металл—раствор может приводить как к увеличению, так и к торможению скорости процесса его растворения.

Эффект увеличения скорости растворения металла наблюдается, если скачок потенциала сосредоточен в ионном двойном слое. Эффект снижения скорости растворения металла (пассивность) может наблюдаться, если скачок потенциала приходится на поверхностный слой металла: анодная поляризация уменьшает кинетическую энергию поверхностных электронов (поверхностного уровня Ферми), что приводит к усилению их связи с поверхностными положительными ионами металла и, как следствие этого, к уменьшению свободной энергии и адсорбционной способности поверхности металла.

Анодный сдвиг потенциала в поверхностном слое металла и пассивность последнего могут быть обусловлены активированной адсорбцией (хемосорбцией) пассивирующих частиц, в первую очередь пассивирующих анионов, в особенности однозарядного атомного иона кислорода O^- (анион радикала OH , образующегося из H_2O или OH^- при анодной поляризации). Адсорбция ионов кислорода уменьшает свободную энергию поверхностных ионов металла за счет вытеснения эквивалентного количества свободных поверхностных электронов металла, т. е. создает пассивационный барьер. Поскольку поверхностный электронный газ вырожден, вытесняются электроны, находящиеся на самых высоких электронных уровнях, и при этом снижается поверхностный уровень Ферми металла. Изменение свободной энергии поверхности при полном ее покрытии адсорбированным монослоем составляет $3,8 \cdot 10^{-12}$ эрг на один электрон, что соответствует 2,37 эВ, или 54,6 ккал/г-эв.

Скорость растворения металла в пассивной области определяется отрывом ионов Me^{n+} от его поверхности, который не зависит от потенциала, так как энергетический барьер в поверхностном слое металла, лимитирующий весь процесс растворения в целом, достигает своего максимального значения и находится за пределами двойного ионного слоя.

Когда ионы при достижении соответствующего значения потенциала начинают разряжаться, их пассивирующее действие нарушается. Депассивация может также произойти в результате адсорбционного вытеснения кислородных ионов другими анионами, например ионами галоидов.

При наличии на поверхности металла полупроводниковой окисной пленки адсорбционная пассивация, возникающая в пленке со стороны раствора, передается через пленку на поверхностный слой металла под пленкой.

Следует отметить, что данная сравнительно новая теория не объяснила пока каких-либо явлений пассивности, которые не были бы уже объяснены, и не предсказала новых эффектов.

Для объяснения всех явлений, наблюдаемых при пассивности металлов, необходимо сочетание двух основных теорий пассивности — пленочной и адсорбционной, которые не исключают, а дополняют друг друга, описывая пленочную или адсорбцион-

ную, а в ряде случаев *пленочно-адсорбционную пассивность металлов*.

Так, Г. В. Акимовым и В. П. Батраковым была предложена гипотеза (1956 г.) относительно пленочно-адсорбционной природы пассивности нержавеющей стали (рис. 214). Согласно этой гипотезе, на поверхности нержавеющей стали имеется тонкая, эластичная и плотная защитная пленка. Под пленкой и в порах пленки находятся атомы или ионы кислорода (или более сложные комплексы окислителя), хемосорбированные металлом. Поверхность, имеющая защитную пленку, приобретает потенциал, близкий к окислительно-восстановительному потенциалу коррозионной

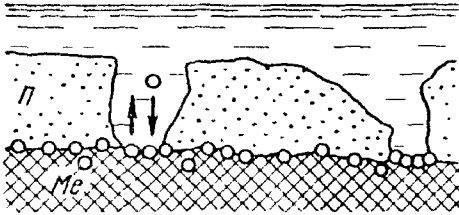


Рис. 214 Схематическое изображение пленочно-адсорбционной пассивности поверхности нержавеющей хромоникелевой стали.

Me — металл, П — фазовая пленка, О — адсорбированный кислород

среды, и играет роль катода, а активные участки пленки (поры) становятся анодами. В результате самополяризации поверхности нержавеющей стали кислород (или комплексы окислителя) глубоко внедряется в металл на анодных участках, служа переходным слоем от металла к защитной пленке, улучшая их сцепление и переводя металл в пассивное состояние. Вместе с тем на катодной поверхности могут образоваться новые активные участки, которые станут анодами и в свою очередь под воздействием катодной поверхности подвергнутся анодной поляризации.

Н. Д. Томашов и Г. П. Чернова также считают более правильным говорить о пленочно-адсорбционном механизме торможения анодного процесса растворения металлов при их пассивности. При наличии сплошных пленок на поверхности металла адсорбционный механизм торможения анодного процесса, по мнению этих авторов, является добавочным и должен быть отнесен к этим пленкам, а не к поверхности металла.

Таким образом, явление пассивности состоит в сильном замедлении анодного процесса растворения металлов вследствие изменений заряда и свойств поверхности металлов, вызванных образованием на ней адсорбционных, фазовых или адсорбционно-фазовых пленок окислов или других соединений.

5. ПЕРЕПАССИВАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Пассивное состояние металлов вызывается окислителями или анодной поляризацией. Однако устойчивость пассивного состояния часто бывает ограничена определенной концентрацией окислителя или значением потенциала металла при его анодной поля-

ризации, превышение которых приводит к возрастанию скорости коррозии. Так, при концентрации HNO_3 более 94% резко увеличивается скорость коррозии железа (см. рис. 207); такой же эффект наблюдается при анодной поляризации никеля в 1-н. растворе K_2SO_4 по достижении потенциалов положительнее $+0,6$ В (рис. 215). Нарушение пассивности металлов при окислительном воздействии коррозионной среды или при весьма сильной анодной поляризации называют *перепассивацией*.

Перепассивацию наблюдали у низколегированных сталей в HNO_3 высокой концентрации, у нержавеющей сталей в нагретых до 50—100°С 30%-ных растворах HNO_3 с добавками $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, при анодной поляризации никеля в растворах K_2SO_4 , у хрома, никеля, хромистых и хромоникелевых сталей в растворах H_2SO_4 и пр.

В. П. Батраков и Г. В. Акимов, а также Н. Д. Томашов и Г. П. Чернова объясняют явление перепассивации тем, что при достаточном повышении

анодного или окислительно-восстановительного потенциала среды изменяется характер анодного процесса — образуются ионы металла высшей валентности, дающие растворимые или неустойчивые соединения, что приводит к нарушению пассивного состояния и увеличению скорости растворения металла. Для железа и хрома такими ионами являются FeO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , в которых железо и хром шестивалентны. Ионы высшей валентности в ра-

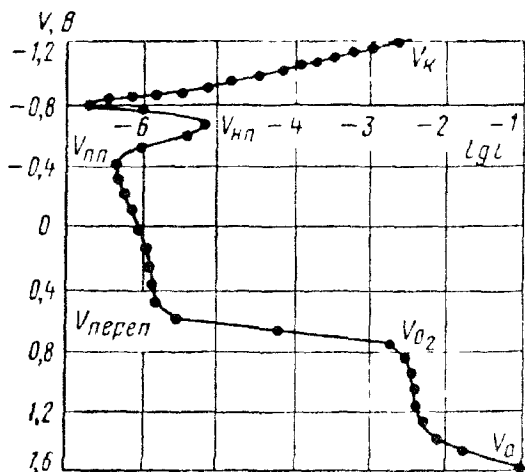


Рис. 215. Анодная V_A и катодная V_K поляризационные кривые для никеля в 1-н. K_2SO_4 при 25°С, измеренные потенциостатическим методом: $V_{п.п}$ — потенциал начала пассивирования, $V_{п.п}$ — потенциал полной пассивности, $V_{переп}$ — потенциал перепассивации, V_{O_2} — потенциал выделения кислорода

Т а б л и ц а 43

Характер анодных процессов на металлах в различных их состояниях

Активное состояние	Пассивное состояние	Состояние перепассивации
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}_4^{2-}$ (в растворе $\text{FeO}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$)
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ (в растворе $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$)

створе под влиянием восстановителей и электродных процессов на металле восстанавливаются затем до трехвалентных, т. е. переходят в более устойчивую форму. Характер анодных процессов на металлах в различных их состояниях представлен в табл. 43.

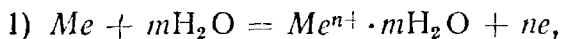
Перепассивация при адсорбционном характере пассивности обусловлена ухудшением защитных свойств адсорбционного слоя кислорода.

Явление перепассивации металлов и сплавов возможно при производстве и переработке особо сильных окислителей. С коррозией металлов в условиях перепассивации можно бороться, применяя катодную защиту металла или вводя в коррозионную среду добавки восстановителей для сдвига потенциала металла или окислительного потенциала раствора до их значений, соответствующих пассивному состоянию металла.

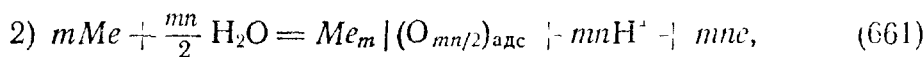
6. ОБОБЩЕННАЯ АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ КРИВАЯ

На рис. 216 приведена обобщенная схема анодной поляризационной (потенциостатической) кривой для идеального случая, когда скорость процесса саморастворения электрода невелика и внешний анодный ток может быть принят равным общей скорости растворения электрода.

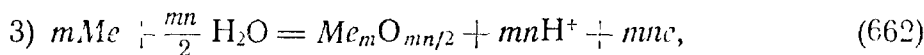
На металлическом электроде возможны следующие анодные процессы:



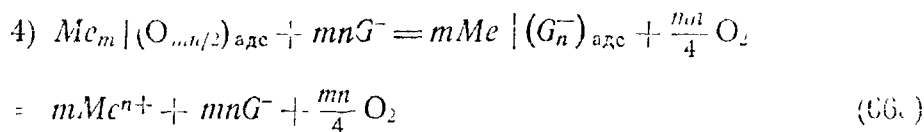
ионизация металла, которой отвечает соответствующий потенциал $(V_{Me})_{обр}$;



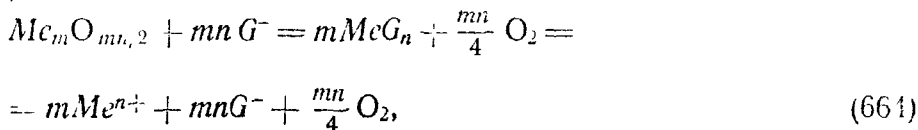
адсорбция кислорода (или другого вещества) по достижении соответствующего адсорбционного потенциала $V_{адс}$;



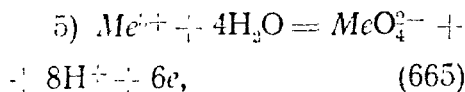
образование окисла (или другого соединения) при соответствующем потенциале его образования $V_{Me_m O_{mn/2}}$;



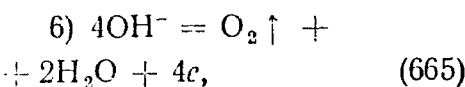
или, возможно:



который возможен при наличии в растворе активных, например галогидных, ионов G^- в результате так называемого *пробоя пассивной пленки* на определенных участках при потенциале питтингообразования $V_{пс}$, что приводит к возникновению точечной коррозии (питтингов);



т. е. переход защитной пленки трехвалентного металла (Cr^{3+} или Fe^{3+}) в ион с шестивалентным металлом начиная с потенциала перепассивации $V_{перп}$;



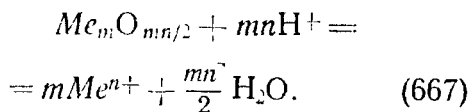
анодное выделение кислорода по достижении $(V_{\text{O}_2})_{обр}$.

Кроме того, возможны химические процессы:

1) образование пленки вторичного труднорастворимого продукта коррозии:



2) растворение пассивной пленки:



Кривая $(V_{\text{Me}})_{обр}$ ABC на рис. 216 соответствует логарифмической (тафелевской) зависимости V от i_a при растворении металла в активном состоянии по уравнению (271). Точка B соответствует $V_{адс}$ или $V_{\text{Me}_m\text{O}_{mn/2}}$, т. е. началу адсорбции кислорода или образованию защитной пленки, что приводит к дополнительной поляризации процесса и отклонению поляризационной кривой от простой логарифмической зависимости.

В точке D при потенциале начала видимой пассивации $V_{н.п.}$, ускорение анодного процесса растворения металла по реакции (271) в результате смещения потенциала в положительную сторону становится равным замедлению этого процесса при образовании защитного слоя по реакции (661) или (662) и достигается предельный ток пассивации $i_{п.}$

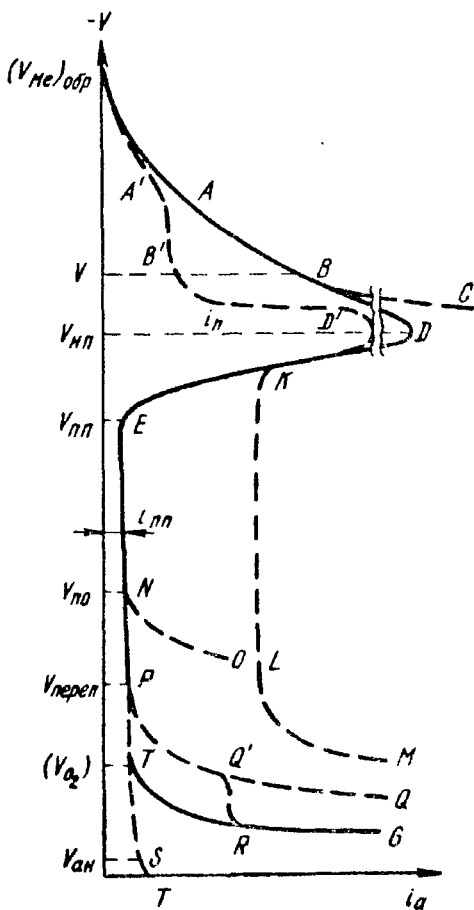


Рис. 216. Обобщенная схема анодной поляризационной кривой

После точки D скорость роста защитной пленки превышает скорость ее химического растворения и начинается процесс формирования пленки, что приводит к аномальному уменьшению анодного тока при смещении потенциала в положительную сторону. Процесс формирования защитной пленки завершается в точке E при потенциале полной пассивности $V_{\text{п.п}}$. Доля поверхности электрода, покрытой защитной пленкой, и степень запассивированности α в интервале потенциалов $V_{\text{III}} - V_{\text{III}}$ могут быть оценены по отношению

$$\alpha = \frac{i_x}{i_T}, \quad (668)$$

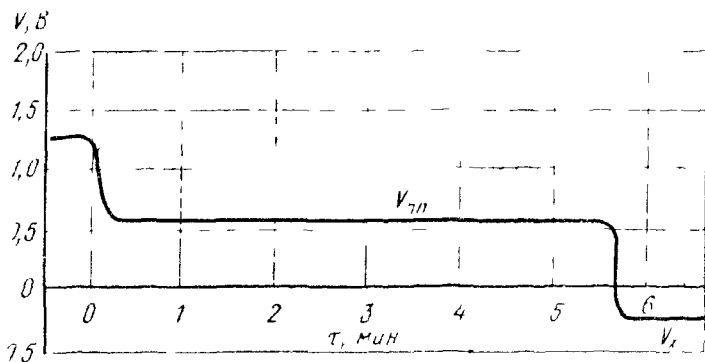


Рис. 217. Изменение потенциала пассивного железа во времени при выключении поляризующего анодного тока (техническое железо с $\sim 0,1\%$ С, 1 н H_2SO_4 , 25°C)

где i_x — плотность анодного тока при данном потенциале V_x ; i_T — плотность анодного тока, когда не возникает пассивность; ее можно определить экстраполяцией логарифмического участка активного анодного растворения металла до потенциала V_T .

Начиная с точки E скорость анодного процесса на электроде не зависит от потенциала, а определяется, согласно классической пленочной теории, в основном скоростью процесса химического растворения защитной пленки в электролите, не зависящей от потенциала.

Если полностью запассивированный металл перестать поляризовать, выключая ток, то изменение потенциала металла во времени имеет характер, аналогичный представленному на рис. 217. Спад потенциала после выключения поляризационного тока соответствует разряду двойного электрического слоя, затем на кривой появляется горизонтальный участок, соответствующий растворению пассивной пленки (активации), а затем потенциал падает до значения стационарного потенциала коррозии активного железа.

Потенциал горизонтального участка кривой $V - \tau$ отвечает $V_{\text{п.п}}$ и его принято называть фладе-потенциалом, или потенциалом

активации $V_{\text{акт}}$ (при обратном ходе анодной поляризации от положительных значений в отрицательном направлении при этом потенциале происходит активирование металла). Фладе-потенциал зависит от рН среды; для железа эта зависимость описывается уравнением

$$V_{\text{акт}} = 0,58 - 0,058 \text{ рН.} \quad (669)$$

По достижении значения обратимого потенциала кислородного электрода (V_{O_2})_{обр} в водных растворах начинается электролитическое выделение кислорода (кривая TRG на рис. 216).

Предварительное возникновение слоя вторичных продуктов коррозии по одной из реакций (424)—(429) облегчает наступление анодной пассивности (кривая $A'B'D'E$ на рис. 216), вследствие уменьшения истинной поверхности металла и снижает общую плотность предельного тока пассивации $i_{\text{п}}$.

В ряде случаев, например, в процессах электрополирования металлов, а также при пассивации нержавеющей сталей в смесях азотной и плавиковой кислот вследствие сильного растворения пассивирующей пленки в электролите анодный ток в пассивном состоянии может быть большим (отрезок KLM на рис. 216).

В присутствии активных, например галоидных, ионов в растворе на ряде полностью запассивированных металлов (Fe, сплавах Fe—Cr, Al) по достижении потенциала $V_{\text{но}}$ может наблюдаться местное нарушение пассивности — пробой пленки по реакции (663) или (664) — отрезок NO на рис. 216.

При очень положительных потенциалах часто еще до начала выделения кислорода возможно активное анодное растворение металла (Cr, Fe) вследствие перепассивации (отрезок PQ на рис. 216), а также явление вторичной пассивности (отрезок $Q'R$ на рис. 216) в связи с образованием новых труднорастворимых соединений, сопровождающимся падением анодного тока.

Для ряда металлов (Al, Ti) при очень положительных значениях потенциалов анодирования $V_{\text{ан}}$ на пассивной пленке предельной толщины наблюдается рост внешней пористой окисной пленки до значительных толщин (участок ST на рис. 216) — анодирование металла.

Если потенциал металла в электролите $V_{\text{Me}^+} - V_{\text{эд}}$ или $V_{\text{Me}_m\text{O}_{mn/2}}$, то имеет место *самопассивирование металла* (без анодной поляризации его внешним током). Присутствие окислителей в растворе облегчает самопассивирование металлов, а наличие активных, например галоидных, ионов затрудняет его.

Для поддержания металла в пассивном состоянии необходимо протекание через него анодного тока от внешнего источника тока или тока саморастворения.

7. ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗМОЖНОГО ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПАССИВНОСТИ

Коррозия металлов в условиях возможного возникновения пассивности имеет ряд важных особенностей.

Уменьшение скорости коррозии при катодном легировании

Если коррозионный процесс протекает в условиях возможного пассивирования анодной фазы, то катодная структурная составляющая может дополнительной анодной поляризацией облегчить наступление пассивирования анодной фазы и тем самым сильно понизить скорость коррозии сплава.

Данный электрохимический механизм возможного повышения коррозионной стойкости сплава катодным легированием в условиях возможного пассивирования анодной фазы, сформулированный Н. Д. Томашовым, можно пояснить с помощью поляризационной коррозионной диаграммы (рис. 218). На этой диаграмме $(V_a)_{обр} AAV_a$ — кривая анодной поляризации пассивирующейся при I_p и V_p анодной фазы сплава; $(V_k)_{обр} V_{k_1}$ — кривая катодной поляризации собственных микрокатодов сплава; $(V_k)_{обр} V_{k_2}$ — кривая катодной поляризации катодной присадки к сплаву; $(V_k)_{обр} V_{k_3}$ — суммарная катодная кривая. Локальный ток I_1 соответствует скорости коррозии сплава без катодной присадки, а для сплава с катодной присадкой этот ток имеет меньшую величину I_2 [точка пересечения анодной кривой $(V_a)_{обр} AAV_a$ с суммарной катодной кривой $(V_k)_{обр} V_{k_3}$]. При недостаточном увеличении катодной эффективности (суммарная катодная кривая пересекается с анодной кривой при $I < I_p$) или при затруднении анодной пассивности [анодная кривая активного сплава $(V_a)_{обр} AV_{a_3}$ достигает очень больших значений тока] происходит увеличение локального тока до значения I_3 , а следовательно, повышается и скорость коррозии сплава.

Рис 218 Поляризационная коррозионная диаграмма, поясняющая возможность облегчения пассивирования при катодном легировании сплава

Примерами подобного влияния катодной гетерогенности на коррозионную стойкость металлов являются более легкая пассивируемость (при более низкой концентрации HNO_3) чугуна, чем чистого железа, и повышение коррозионной стойкости хромистой

и хромоникелевой нержавеющей сталей в H_2SO_4 дополнительным легированием катодными присадками (Cu, Ag, Pd, Pt) и др. (рис. 219). Упомянутые стали в растворах H_2SO_4 не пассивируются, а при коррозии катоднолегированных сталей накопление катодов на поверхности усиливает анодную поляризацию анодной фазы и облегчает ее пассивирование.

Защитное электрохимическое действие несплошных катодных покрытий

Катодные металлические покрытия (электродный потенциал которых в данных условиях положительнее потенциала защищаемого металла) в условиях активного растворения основного

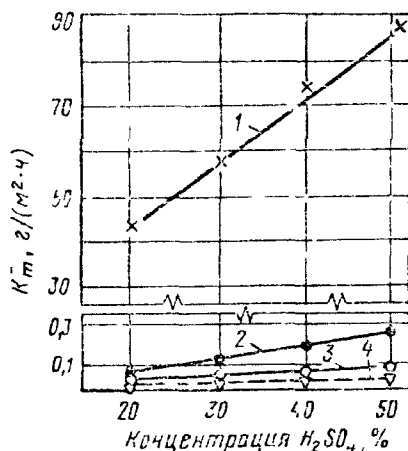


Рис. 219. Средняя за 100 ч скорость коррозии в растворах H_2SO_4 при 20° С хромистой стали X27.

1 — без дополнительного катодного легирования 2 — 0,5% Pd, 3 — 1% Pd, 4 — 0,5% Pt

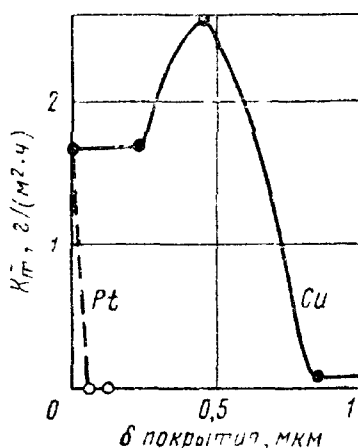


Рис. 220. Зависимость скорости коррозии стали X13 в 0,5%-ном H_2SO_4 при 25° С от средней толщины пористых медных и платиновых покрытий

металла защищают его механически, изолируя от воздействия коррозионной среды. При наличии в покрытии пор, трещин и других несплошностей эти участки в электролите служат анодами, и в них протекает коррозия защищаемого металла, а вся остальная поверхность изделия является катодом.

В условиях возможного пассивирования несплошные катодные покрытия могут облегчить пассивирование защищаемого металла в порах, повышая их анодный ток до пассивирующего значения, т. е. защищать его не только механически, но и электрохимически. Так, осаждение пористых покрытий из Cu и Pt на хромистой и хромоникелевой сталях повышает их коррозионную стойкость в H_2SO_4 (рис. 220) начиная с некоторой их толщины, когда площадь катодного покрытия не слишком мала, и, наоборот, понижает их коррозионную стойкость в сильно депассивирующей среде HCl (рис. 221), облегчая протекание контролирующего скорость коррозии катодного процесса.

Отрицательный защитный эффект

Увеличение скорости коррозии металлов (дюралюминия в 3%-ной NaCl, стали Х18Н10Т в морской воде, хрома в растворах кислот, железа и стали Х18Н10Т в HNO_3) при их катодной поляризации (от внешнего источника постоянного тока или контактом с более электроотрицательным металлом) принято называть *отрицательным защитным эффектом*, который наблюдается у металлов в пассивном состоянии.

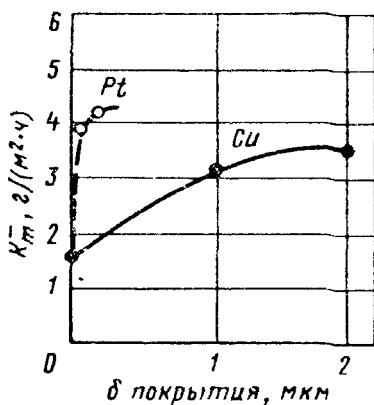


Рис. 221 Зависимость скорости коррозии стали Х13 в 0,5%-ной NaCl при 25° С от средней толщины пористых медных и платиновых покрытий

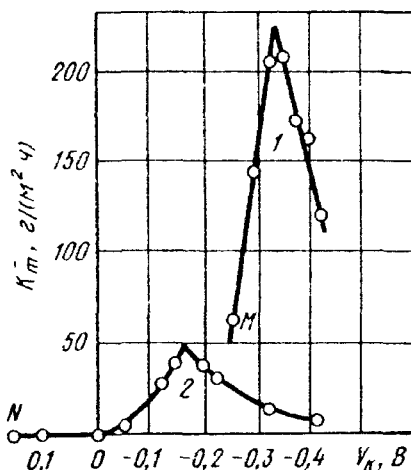


Рис. 222 Зависимость скорости коррозии стали от величины потенциала при катодной поляризации в 3%-ной HNO_3 при 25° С 1 — Ст.3, 2 — сталь Х18Н19. Точки М и N соответствуют потенциалам сталей до катодной поляризации

Из рис. 216 следует, что если полностью запассивированный металл катодно поляризовать до потенциала, отрицательнее $V_{\text{п}}$ металл переходит в активное состояние. Эта активация металла может быть обусловлена: а) подщелачиванием электролита у поверхности металла при катодной поляризации, приводящим к растворению защитной окисной пленки Al_2O_3 ; б) катодным восстановлением окисных пленок (на Cu, Ni, Fe); в) механическим разрушением защитной пленки, выделяющимся при катодной поляризации газообразным водородом.

Катодная плотность тока, при которой наблюдается отрицательный защитный эффект, зависит от различных условий (рис. 222). При достаточно большой катодной поляризации (когда металл становится активным) отрицательный защитный эффект переходит в обычный положительный защитный эффект.

Отрицательный защитный эффект ограничивает возможности применения катодной электрохимической защиты металлов от коррозии, если металлы находятся в пассивном состоянии. С другой стороны, из рис. 216 следует, что катодная поляризация перепассивированного металла до значений потенциала между $V_{\text{перп}}$

и $V_{\text{пр}}$ может перевести его в пассивное состояние, т. е. может быть использована для борьбы с явлением перепассивации металла.

Анодная электрохимическая защита металлов от коррозии

Металлы и сплавы, склонные к пассивации, но не самопассивирующиеся, могут быть в подходящих для этого условиях переведены в пассивное состояние анодной поляризацией и тем самым защищены от коррозии (например, Fe, сталь 1X18H9 в H_2SO_4).

Если для пассивации стали 1X18H9 в 50%-ной H_2SO_4 при 50 С требуется анодная плотность тока $i_a = 0,25 \text{ мА/см}^2$, то для поддержания стали в устойчивом пассивном состоянии требуемая плотность тока составляет $i_a = 25 \text{ мкА/см}^2$, т. е. она очень мала. Таким образом, анодная поляризация, переводящая металл в пассивное состояние, может быть использована для защиты металлов (Fe, углеродистых и нержавеющей сталей, титана и его сплавов и др.) от коррозии (табл. 44).

Таблица 44

Влияние анодной поляризации на скорость коррозии хромоникелевой стали 1X18H9 в H_2SO_4 (по Н. Д. Тогашову)

H_2SO_4 , %	t , °С	i_a , мА/см ²	$K_{\text{пр}}^{-1}$ (г/м ² ·д)	Уменьшение скорости коррозии
50	18	0	4,0	—
50	18	10	0,06	В 70 раз
50	50	0	53	—
50	50	2,5	0,1	В 500 раз
50	50	0	217	—
50	50	2,5	0,15	В 1500 раз
50	50	0	183	—
50	50	2,5	0,15	В 1200 раз

Некоторое затруднение в применении анодной электрохимической защиты — потребность в большом токе для пассивации конструкции — может быть устранено: а) постепенным запуском конструкции раствором под ток; б) предварительной пассивацией защищаемой поверхности пассивирующими растворами (например, 50% HNO_3 + 10% $K_2Cr_2O_7$); в) применением импульсных источников постоянного тока. Следует также поддерживать потенциал защищаемой конструкции в области оптимальных его значений, чтобы избежать возможного протекания некоторых видов местной коррозии (точечной, межкристаллитной и избирательной коррозии под напряжением). Слабым местом этого вида защиты является недейственность его выше ватерлинии, а иногда и недостаточность по ватерлинии, что требует иногда дополнения его другими методами защиты, в частности использованием для

этих участков конструкции коррозионностойких сплавов или введением в коррозионную среду замедлителей коррозии, способных защищать металл в паровой фазе.

За последнее время этот вид электрохимической защиты металлического оборудования от коррозии получил заметное распространение в химической промышленности (рис. 223), не только

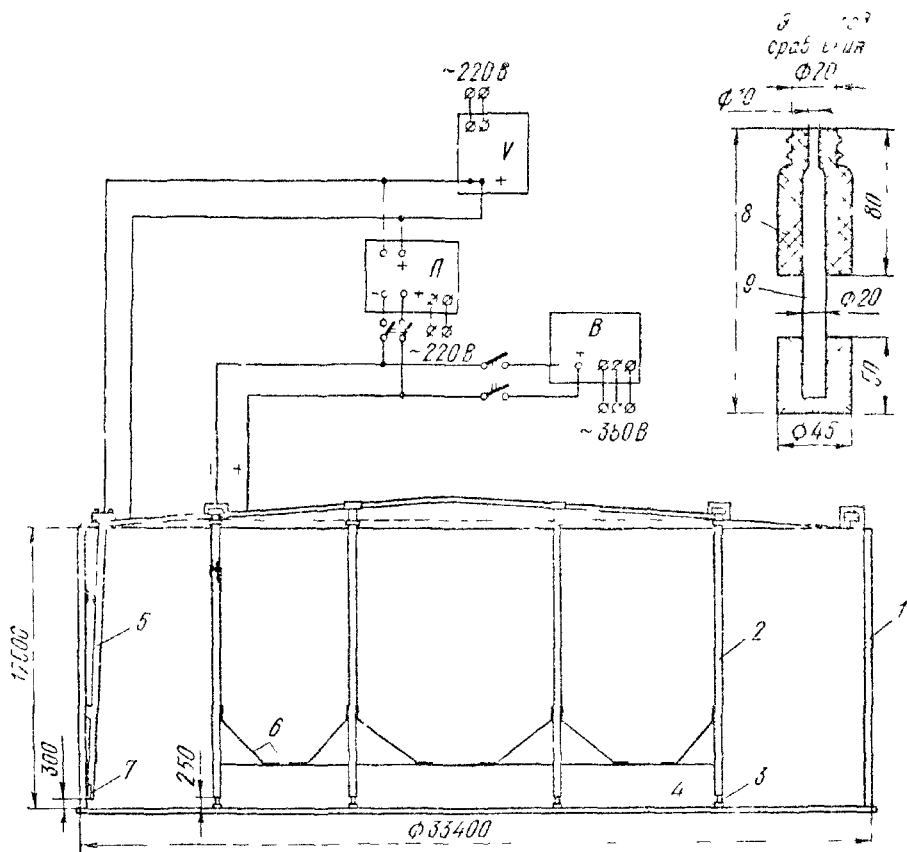


Рис. 223. Схема анодной защиты хранилища аммиачной воды.

1 — хранилище (СтЗ) 2 — катоды (X18H10T), 3 — втулка, 4 — пружок (тефлон), 5 — трубка для висмутового электрода сравнения (X18H10T), 6 — опоры катодов (X18H10T), 7 — тело электрода сравнения, 8 — тефлоновый корпус электрода сравнения, 9 — висмут, П — регулятор потенциала, В — выпрямитель, V — катушки вольтметр

повышая срок службы оборудования, но и понижая загрязненность промышленных растворов продуктами коррозии металлического оборудования.

8. ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ПАССИВИРУЕМОСТИ

Пассивное состояние металлов имеет большое практическое значение. Коррозионная стойкость ряда металлов, например алюминия и магния в воздухе и воде, титана во многих коррозионных средах, часто бывает обусловлена их пассивностью.

Повышение коррозионной стойкости металлов и сплавов на основе повышения их пассивируемости может быть достигнуто многими способами:

а) понижением анодной активности металла путем легирования его более легко пассивирующимися металлами, например железа хромом (13⁰%) и хромом и никелем (18% Cr и 9—10% Ni), никеля хромом (20⁰%) и пр.:

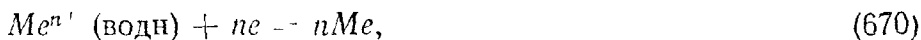
б) повышением эффективности катодного процесса путем легирования металлов и сплавов катодными присадками, например железа медью, хромистых и хромоникелевых сталей платиной, палладием, медью, титана платиной и палладием, циркония палладием и т. п.;

в) анодной электрохимической защитой, например углеродистых, хромистых и хромоникелевых сталей в растворах H₂SO₄, титана в H₂SO₄ и HCl и пр.;

г) применением катодных протекторов, т. е. контактированием защищаемого металла с более электроположительными материалами — *катодными протекторами* (Pt, Pd, Ag, Cu, C, Fe₃O₄, MnO₂ и др.) для осуществления анодной поляризации;

д) применением катодных покрытий (например, платиновых, палладиевых, медных на хромистых и хромоникелевых сталях);

е) введением в коррозионную среду катионов электроположительных металлов (Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Pt⁴⁺), которые, разряжаясь на корродирующем металле в качестве катодных деполаризаторов по реакции



дают катодные металлические покрытия и действуют аналогично им;

ж) введением в коррозионную среду окислителей в таком количестве, чтобы защищаемый металл был полностью запассивирован за счет торможения анодного процесса (экранированием части анодной поверхности кроющими пленками, например фосфатами железа; специфической адсорбцией на корродирующей поверхности, например хроматов на железе; увеличением хемосорбции кислорода на поверхности металла, например полифосфатами, щелочами, силикатами, боратами, бензоатами и др.) или повышения эффективности катодного процесса (катионами повышенной валентности, ионами типа MeO_nⁿ⁻, нитритами, нитратами).

ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Скорость и характер процесса электрохимической коррозии металла зависят от многих факторов, действующих одновременно. К *внутренним факторам электрохимической коррозии металлов* относятся факторы, связанные с природой металла, его составом, структурой, состоянием поверхности, напряжением в металле и др.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАЛЛА

Термодинамически устойчивый металл не корродирует. Для оценки возможности самопроизвольного разрушения металла необходимо определить знак изменения изобарно-изотермического потенциала этого процесса ΔG_T или сравнить значения обратимых потенциалов анодного и катодного процессов $(V_{an})_{ср}$ и $(V_{к})_{ср}$.

Соответствующие расчеты показывают, что в атмосфере воздуха и водных растворах электролитов большинство металлов термодинамически неустойчиво. Так, если Ag, Cu, Pb и Hg не подвержены коррозии с водородной деполяризацией (см. табл. 38), то в присутствии кислорода воздуха все они термодинамически неустойчивы, так как возможна их коррозия вследствие кислородной деполяризации (см. табл. 35).

Хотя между коррозионной стойкостью металлов, которая характеризуется скоростью протекания термодинамически возможных электрохимических коррозионных процессов, и их термодинамическими характеристиками [например, $(V_{Me})_{ср}$] и наблюдается некоторое соответствие (щелочные и щелочноземельные металлы наименее устойчивы, а благородные металлы наиболее устойчивы), однако между ними нет простой однозначной зависимости. Металл, нестойкий в одних условиях, в других условиях часто оказывается стойким. Это обусловлено тем, что протекание термодинамически возможного процесса бывает сильно заторможено образующимися вторичными труднорастворимыми продуктами коррозии, пассивными пленками или какими-либо другими факторами. Так, термодинамически весьма неустойчивые Ti, Al и Mg (см. табл. 28) в ряде сред коррозионностойки благодаря наступлению пассивности.

В соответствии с уравнением (582) термодинамическая неустойчивость системы (числитель правой части уравнения), являясь движущей силой процесса, влияет на скорость процесса, но величина последней определяется не только движущей силой процесса, но и торможениями процесса (знаменатель правой части уравнения). Одни и те же факторы могут по-разному влиять на изменение движущей силы и сопротивления протеканию процесса, изменяя, в конечном итоге, его скорость в сторону увеличения или уменьшения.


2. ПОЛОЖЕНИЕ МЕТАЛЛА В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Так как скорость электрохимической коррозии металлов является функцией многих факторов, положение металла в периодической системе элементов Д. И. Менделеева не характеризует однозначно его коррозионную стойкость, однако ряд закономерностей и периодически повторяющихся свойств можно проследить в этой системе и в отношении коррозионной характеристики металлов (табл. 45).

Таблица 45

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

	0	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII		IB	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B
1 H	2 He	3 Li	4 Be	5 B										6 C	7 N	8 O	9 F
10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al											14 Si	15 P	16 S	17 Cl
18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br
36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
54 Xe	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
86 Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
Ис- пер- тные газы	Металлы подгруппы А							Переходные металлы				Металлы подгруппы В				Неметаллы	

 0-10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000

Наиболее коррозионно неустойчивые металлы находятся в подгруппах А I и II группы периодической системы элементов, это щелочные и щелочноземельные металлы.

Металлы подгруппы А, начиная со второй, склонны образовывать пассивные пленки или пленки труднорастворимых вторичных продуктов коррозии, защитные свойства которых часто определяют коррозионную стойкость металлов. Способность пассивироваться у этих металлов в каждой подгруппе растет снизу вверх, т. е. с уменьшением их атомного номера.

Коррозионная стойкость металлов подгруппы В в значительной мере определяется их термодинамической устойчивостью (которая растет в каждой подгруппе сверху вниз, т. е. с увеличением их атомного номера) и реже образующимися защитными пленками [например, AgCl , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, PbSO_4].

Наиболее коррозионностойкие металлы находятся внизу группы VIII (Os, Ir, Pt) и в группе I В (Au).

3. СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Тонкая обработка поверхности (тонкая шлифовка, полировка), как правило, повышает коррозионную стойкость металлов, облегчая образование более совершенных и однородных пассивных и других защитных пленок, а также повышает предел коррозионной усталости (см. с. 308). Это влияние сказывается главным образом в начальной стадии коррозии, пока не исчезает в результате коррозии металла его исходная поверхность, и имеет большое практическое значение в мягких условиях коррозии, например при атмосферной коррозии металлов. Ниже приведены данные В. О. Кренига о влиянии характера обработки поверхности углеродистой стали (0,8% С) на ее коррозионную стойкость во влажной атмосфере — время до начала коррозии, сут.:

Обработка напильником или на токарном станке	10
Полировка наждачной бумагой:	
№ 1 или 2	10
№ 1,0 или 2,0	12
№ 4/0 или 5/0	20
Полировка сукном	28

На гладкой полированной поверхности металла условия для капиллярной конденсации водяных паров при атмосферной коррозии менее благоприятны.

Грубая обработка увеличивает истинную поверхность и поверхностную энергию (за счет наклепа) металла, а также затрудняет формирование однородных защитных пленок.

Наиболее активна свежеобработанная поверхность металла, на которой легко возникают коррозионные очаги. Для ее защиты применяют пассивирование в различных растворах, временные смазки и некоторые другие методы.

4. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ ФАКТОР

Кристаллическая структура металлов и наличие различных структурных дефектов сказываются на процессах растворения (коррозии) металлов.

Довольно часто наблюдается влияние кристаллографической ориентации на скорость коррозии металлов. Так, медный монокристаллический электрод, выточенный в форме шара, после анодного травления в растворах фосфорной и серной кислот принимает форму многогранника. При травлении металлографических шлифов на зернах с различной кристаллографической ориентировкой получают разные фигуры травления (рис. 224).

В ряде работ установлено уменьшение скорости активного растворения металлов с увеличением плотности упаковки атомов в кристаллографической плоскости, в результате чего снижается поверхностная энергия и повышается энергия активации ионизации металла. Плотность упаковки атомов может также влиять на

характер адсорбции на отдельных кристаллографических плоскостях. При образовании защитных пленок может иметь значение не только плотность упаковки плоскости кристалла, но и соответствие кристаллографической структуры поверхности металла и возникающей пленки. При большом несоответствии в пленке возникают механические напряжения, приводящие к ее разрушению. Иногда кристаллографическая ориентация оказывает влияние на механизмы протекания анодного и катодного процессов электрохимической коррозии металлов.

При коррозии металлов в первую очередь растворяются неупорядоченные атомы, неполные ряды кристаллической решетки. Имеет также место различие травимости зерна и его границ, определяемое их полярированностью (анодностью или катодностью) по отношению друг к другу.

За последнее время уделяется большое внимание влиянию субструктуры на коррозию металлов. Дефекты структуры, выходящие на поверхность металла, обладают повышенной реакционной способностью и по ним идет в первую очередь растворение металла. В зависимости от плотности активных мест, обусловленных выходом дислокаций на поверхность, может меняться механизм анодного растворения металла. Так, полагают, что при низкой плотности дефектов на чистом железе кинетика анодного растворения идет по механизму Бокриса, а при высокой плотности дефектов, способствующих протеканию реакции (458), — по механизму Хойслера (см. с. 227).

Посторонние примеси имеют тенденцию собираться у линейных дислокаций и дырок по границам зерен. Роль этих сегрегаций в процессе электрохимической коррозии металлов может быть различной: увеличение растворимости металла, облегчение образования питтингов в местах скопления дислокаций (субграницах), изменение характера коррозионного разрушения.

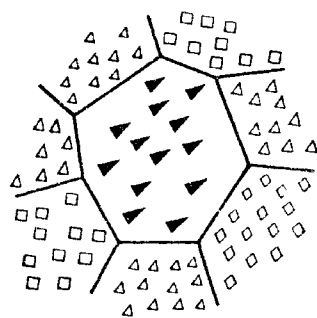


Рис. 224. Фигуры травления на различных зернах

5. ГРАНИЦЫ УСТОЙЧИВОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Тамман установил, что коррозионная стойкость полностью гомогенных твердых растворов в отсутствие заметной диффузии при легировании менее устойчивого металла более устойчивым изменяется не непрерывно, а скачками (рис. 225). Резкое изменение коррозионной стойкости происходит, когда концентрация легирующего элемента достигает $1/8$ атомной доли, или величины, кратной этому числу, т. е. $2/8$, $3/8$, $4/8$ и т. д. атомной доли — *правило $n/8$ Таммана*.

Положение границы устойчивости (значение n) зависит не только от системы твердого раствора, но и от реагента, т. е. его

агрессивности (табл. 46) и внешних условий, в частности от температуры.

Практико п. 8 Таммана было подтверждено В. В. Скорчеллетти, А. И. Шульцным, Н. Н. Грацианским и др. на большом числе примеров (табл. 47), в том числе и на имеющих большое практическое значение технических пассивирующихся сплавах, таких как $Fe - Si$ ($n = 2$ и 4) и $Fe + Cr$ ($n = 1, 2$ и 3). Для некоторых

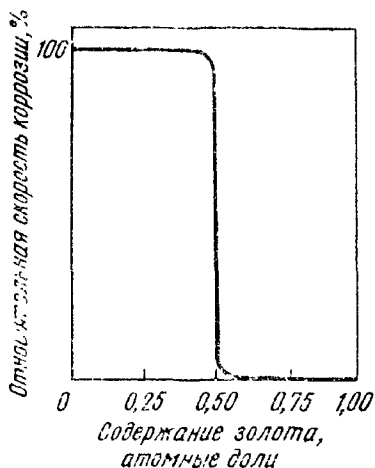


Рис. 225. Зависимость скорости коррозии твердых растворов $Si + Au$ в HNO_3 плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$ при $90^\circ C$ от содержания Au

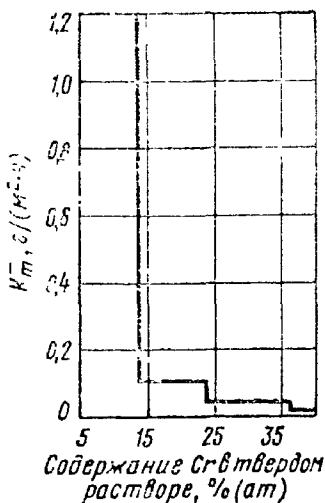


Рис. 226. Зависимость скорости коррозии литых сплавов $Fe + Cr + C$ в 50% -ной HNO_3 при $90^\circ C$ от содержания Cr в твердом растворе

систем твердых растворов в одном реагенте наблюдается несколько границ устойчивости, причем одной из них соответствует резкое уменьшение скорости коррозии [14⁰ (ат.), или $1/8$ атомной доли на рис. 226].

Таблица 46

Границы устойчивости твердых растворов $Si + Au$ в различных водных растворах (по Тамману)

Раствор	Границы устойчивости	
	атомные доли	$1/8$ атомной доли
H_2SO_4	H_2	—
HCl (NO_3)	»	—
H_2SO_4 (NO_3) ₂	»	—
Соли серебра	0,08—0,15	1,8
H_2SO_4	0,21	2,8
Глицеринная кислота	0,22	2,8
$(NH_4)_2S$	0,246—0,255	2,8
$FeCl_2$	0,245—0,255	2,8
HNO_3 плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$	0,49—0,50	4,8

Для объяснения границ устойчивости Тамман предположил существование *сверхструктур* (упорядоченного расположения атомов) в твердых растворах, при котором возможно появление защитных плоскостей в решетке сплава, занятых атомами устойчивого элемента (например, атомами золота в твердом растворе $Cu - Au$ — рис. 227).

При действии реагента на сплав разрушаются несколько атомных слоев сплава до тех пор, пока не будут достигнуты эти защитные плоскости и скорость растворения сплава резко снизится.

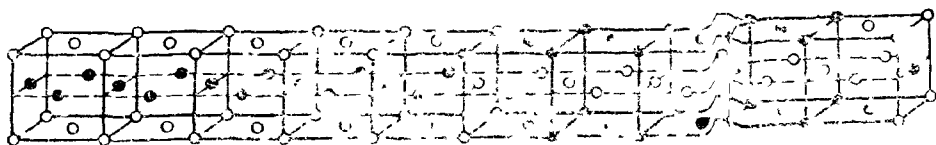


рис. 227

Рис. 227. Ромбическая сверхструктура фазы $CuAu$.

Различными методами уже доказано существование упорядоченных твердых растворов и изучен целый ряд сверхструктур. Из приведенных в табл. 47 данных следует, что большинство установленных границ устойчивости ряда твердых растворов соответствуют изученным сверхструктурам. Таким образом, появление границ устойчивости твердых растворов в этих случаях можно связать с упорядочением твердых растворов данного состава.

В условиях заметной диффузии в сплаве (у атомов или при значительно повышенных температурах сплава) резкие границы устойчивости не наблюдается, что можно объяснить явлением разупорядочения.

Правило $n/8$ Таммана позволяет рационально корректировать содержание легирующего элемента твердого раствора, вводимого для повышения коррозионной стойкости сплава. При этом (по указанию А. И. Шулгина) следует учитывать возможность

Таблица 47

Границы устойчивости и изученные сверхструктуры некоторых твердых растворов

Сплав	Задающий компонент	Граница устойчивости, атомные доли	Изученные сверхструктуры
$Cu - Au$	Au	1/8, 2/8, 4/8	Cu_7Au , Cu_5Au , Cu_3Au
$Ag - Au$	Au	2/8, 4/8	Ag_7Au , Ag_5Au
$Zn - Au$	Au	4/8	$ZnAu$
$Cu - Pd$	Pd	2/8, 4/8	Cu_5Pd , Cu_3Pd
$Ni - Pt$	Pt	2/8	Ni_5Pt , Ni_3Pt
$Mg - Cd$	Cd	1/8, 2/8	Mg_7Cd , Mg_5Cd
$Fe - Ni$	Ni	1/8, 2/8	Fe_7Ni , Fe_5Ni
$Fe - Si$	Si	2/8, 4/8	Fe_5Si

обеднения твердого раствора легирующим элементом при связывании его другими компонентами сплава (например, связывание хрома углеродом в карбиды) и в связи с этим необходимость введения в сплав дополнительного количества легирующего элемента для обеспечения определенного содержания его в твердом растворе. Так, содержание хрома в коррозионностойких хромистых сталях составляет 12—14% при содержании углерода 0,1—0,2%.

6. СТРУКТУРНАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ СПЛАВОВ И ВЕЛИЧИНА ЗЕРНА

Гетерогенность сильно влияет на коррозионную стойкость сплавов. Довольно распространенное мнение о том, что гетерогенность является первопричиной электрохимической коррозии металлов и что любые (или только катодные) включения приводят к уменьшению коррозионной стойкости металлов, неверно. Первопричина электрохимической коррозии металлов, как мы уже указывали (см., например, с. 148), — их термодинамическая неустойчивость в данных условиях коррозии. Что же касается влияния гетерогенности на коррозионную стойкость металлов, то следует отметить следующие основные случаи:

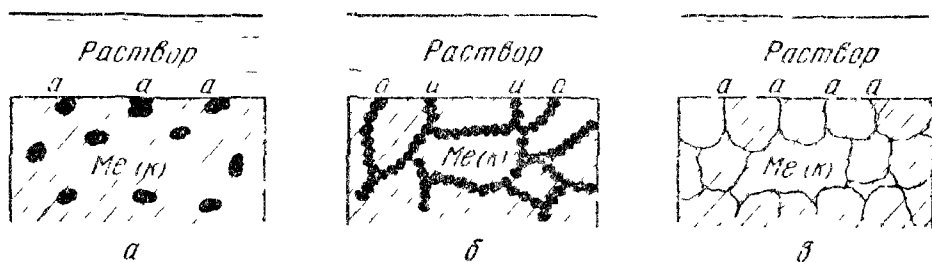


Рис. 228. Три случая распределения анодной структурной составляющей сплава

1. Влияние анодной структурной составляющей сплава на коррозионную стойкость зависит от характера распределения анодной фазы в сплаве:

а) если анодная фаза присутствует в незначительном количестве в виде равномерно распределенных включений (рис. 228, а), как Mg_2Si в сплаве $Al-Mg-Si$, то при взаимодействии сплава с электролитом эти включения будут быстро вытравлены с поверхности и она станет более или менее однородной. В этом случае заметного влияния гетерогенности сплава на коррозионную стойкость не наблюдается;

б) если анодная фаза, содержащаяся в сплаве даже в относительно небольшом количестве, распределена так, что она непрерывно пронизывает весь сплав (рис. 228, б), то это приводит к ускорению коррозии: коррозия проникает в глубь металла, частицы катодной составляющей при этом выпадают, обнажая новые участки анодной составляющей. Этот случай избирательной

коррозии часто наблюдается у двухфазных латуней, у которых разрушению подвергается β -фаза, расположенная по границам зерен α -фазы;

в) если анодом является узкая зона границы зерна (рис. 228, в) вследствие или обеднения в этой узкой зоне твердого раствора легирующим элементом (хромом у сталей типа X18H9), или образования непрерывной цепочки неустойчивой или затрудняющей образование защитной пленки новой фазы (CuAl_2 у сплавов типа дюралюминий), или больших механических напряжений, возникающих при образовании избыточной фазы, то, по теории Г. В. Акимова, это приводит к интенсивной коррозии границ зерен, т. е. к межкристаллитной коррозии (рис. 229).

2. Влияние катодной структурной составляющей сплава на коррозионную стойкость зависит от характера контроля коррозионного процесса

а) если коррозионный процесс контролируется преимущественно перенапряжением катодной реакции (коррозия металлов в неокисляющих кислотах или энергично перемешиваемых нейтральных растворах), то катодные включения, например карбиды в стали, графит в чугунах, CuAl_2 в дюралюминии, облегчают протекание катодного процесса, снижая его перенапряжение (в связи с увеличением катодной поверхности S_k) и тем самым увеличивают скорость коррозии сплава;

б) если коррозионный процесс контролируется преимущественно диффузией катодного депполяризатора (коррозия металлов в неподвижных нейтральных растворах), то введение катодных примесей в особо чистые металлы приводит к увеличению путей диффузии депполяризатора, а следовательно, и скорости коррозии сплава; однако начиная с некоторой степени катодной гетерогенности, соответствующей технической чистоте металла, наблюдается малое влияние катодной структурной составляющей на скорость процесса (см. с. 244);

в) если имеет место катодный диффузионно-кинетический контроль протекания коррозионного процесса, то катодная структурная составляющая увеличивает скорость коррозии сплава, но

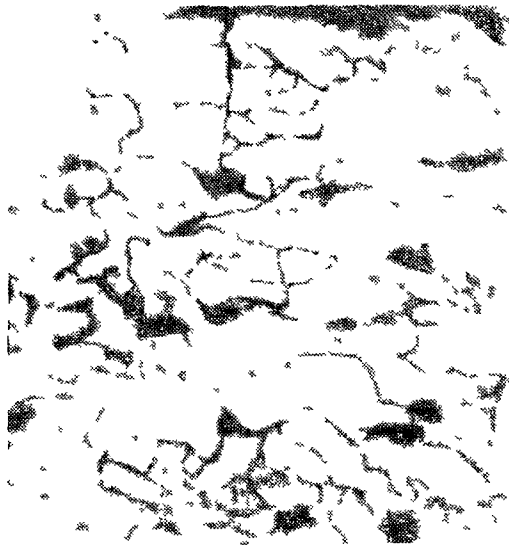


Рис. 229. Межкристаллитная коррозия дюралюминия (поперечный шлиф), $\times 200$

в меньшей степени, чем при чисто кинетическом контроле (перенапряжением катодной реакции) процесса:

г) если коррозионный процесс протекает в условиях возможного наметывания анодной фазы, то катодная структурная составляющая может дополнительной анодной поляризацией обусловить наступление пассивирования анодной фазы и тем самым снизить скорость коррозии сплава (см. с. 316).

Таким образом, *электрохимическая активность сплава в зависимости от условий может влиять на коррозионную стойкость, или увеличивать, или уменьшать ее.*

Спывные данные о коррозии ряда металлов и сплавов, в том числе и на ее основе, указывают на то, что *величина зерна* металла влияет на скорости коррозии. Переходящие составляют случаи, когда на границе зерен металла условия таковы, что коррозия протекает преимущественно межкристаллитный характер. Увеличение размера зерна в этих случаях приводит к увеличению скорости межкристаллитной коррозии. Общая протяженность границ у крупнозернистого металла меньше, чем у мелкозернистого, и, следовательно, интенсивность коррозии на единицу длины границы зерна будет больше.

7. МЕХАНИЧЕСКИЙ ФАКТОР

Металлические конструкции в процессе их эксплуатации часто подвергаются разрушению под совместным воздействием коррозионной среды и механических напряжений. По своему происхождению механические напряжения могут быть *внутренними*, возникающими в результате деформации или термообработки металла (например, закалки углеродистой стали), или *внешними*, вызванными *приложенными извне нагрузками*, а по своему характеру — *постоянными* или *переменными*; кроме того, металл может подвергаться *истирающему* или *кавитационному воздействию*.

Механические напряжения в зависимости от их *распространенности* принято подразделять на следующие виды:

1) напряжения первого рода (макроскопические) — уравновешивающиеся в объемах, соизмеримых с размерами детали;

2) напряжения второго рода (микроскопические) — уравновешивающиеся в пределах отдельных элементов кристаллической структуры поликристаллов металла;

3) напряжения третьего рода (субмикроскопические) — уравновешивающиеся в пределах элементов кристаллической решетки металла.

Механические напряжения оказывают большое влияние на коррозионное поведение металла, так как они: а) понижают термодинамическую устойчивость металла, сообщая ему дополнительную энергию; б) могут вызвать пластическую деформацию и фазовые превращения, например распад пересыщенного твердого

распора; в) нарушают сплошность защитных пленок на металлах; г) локализуясь, усиливают электрохимическую гетерогенность металла.

1. Под влиянием напряжения (коррозионное растрескивание)¹

Установлено, что вредное влияние на коррозионное поведение металлов оказывают *растягивающие напряжения*. Под действием растягивающих напряжений (внешние или внутренние) увеличивается скорость общей коррозии металла примерно пропорционально их величине (рис. 230) и часто ухудшают распределение коррозии (что более опасно), переводя ее из общей в местную, вызывая в частности *коррозионное растрескивание*.

Исследования коррозионного растрескивания металлов проводились в лаборатории Ф. Ф. Ажогинным, И. А. Акимовым, А. В. Бобылем, С. Г. Вельяминовым, В. П. Голубовым, Л. А. Гликиным, Э. М. Гурьевым, Е. М. Зарским, Г. В. Крискино, А. Д. Мельником, В. Б. Роговым, А. В. Рыбченковым, С. Я. Шенем, З. Я. Шенем и др.

Коррозионное растрескивание металлов под одновременным воздействием агрессивной коррозионной среды и растягивающих напряжений (главным образом первого рода) характеризуется образованием трещин в металлах, нормальных к направлению растягивающих напряжений (см. рис. 5, 2 и). Коррозионные трещины могут при этом распространяться не только межкристаллитно, т. е. по границам зерен, но и *транскристаллитно*, т. е. перерезая отдельные кристаллиты. Коррозионному растрескиванию подвержены многие металлы: щелочная хрупкость металла паровых котлов (рис. 231), сезонное растрескивание деформированных латуней (рис. 232), растрескивание некоторых конструкционных и коррозионностойких, в частности аустенитных хромоникелевых сталей. Этот вид коррозионного разрушения вызывает особое беспокойство в связи с тенденцией применения в технике высокопрочных сталей, особенно склонных к коррозионному растрескиванию.

Коррозионно-механические трещины постепенно *зарождаются* на металлической поверхности под влиянием локализации анодного процесса и растягивающих напряжений в отдельных ее участках: неоднородностях структуры металла, дефектах защитной пленки, поверхностных дефектах (царапины, риски, риски от обработки, трещины и др.).

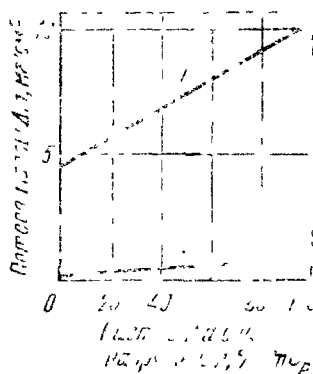


Рис. 230 Зависимость скорости коррозии алюминия от напряжения в растворах.

1 — 3% NaCl + 1% HCl
2 — 3% NaCl + 0,2% H₂O₂

¹ Логан Х. Л. Коррозия металлов под напряжением. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1970. 340 с. с ил. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание в защитных высокопрочных сталях. М., «Металлургия», 1974. 256 с. с ил.

Дальнейшее развитие коррозионных трещин происходит в результате совместного действия трех основных факторов, которые дополняют друг друга. 1) *электрохимического* — неоднородности структуры металла, дефекты защитных пленок, дно concentra-

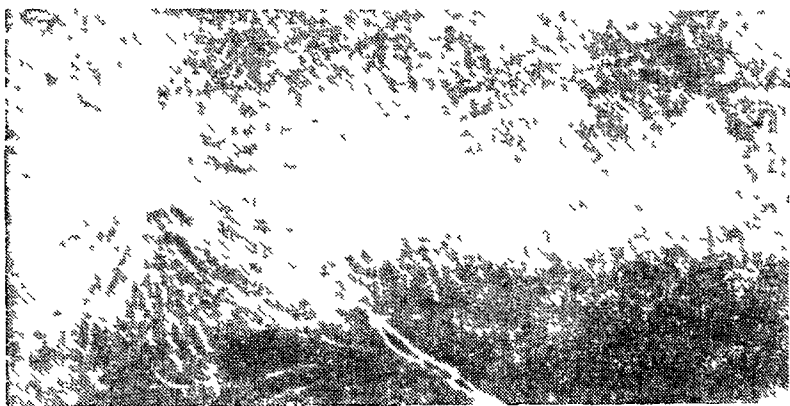


Рис. 31 Сеть трещин около заключенных отверстий котельного шета

торов напряжений являются активными анодами, 2) *механического* — неравномерность напряжений приводит к электрохимической неоднородности, на дне концентраторов напряжений усиливается анодный процесс, растягивающие напряжения вызывают также распад метастабильных фаз в металле с образованием новых фаз, играющих роль анодных участков и являющихся центрами зарождения трещин, 3) *адсорбционного* — облегчение образования трещин в поверхностном слое мегалла под расклинивающим воздействием адсорбирующихся из раствора поверхностно активных веществ.

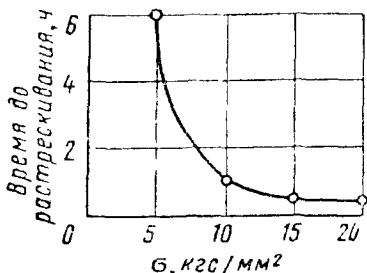


Рис. 232 Влияние величины растягивающего напряжения σ на коррозионное растрескивание нисотожьенной латуни марки Л68 в аммиачной воде

В зависимости от условий в развитии трещин может преобладать один из перечисленных факторов. Скорость образования трещин может достигать значительных величин — 10 мм/ч.

Со временем рост одной из трещин обгоняет рост других и приводит к *механическому разрушению детали*.

Коррозионное растрескивание часто усиливается при наводороживании мегалла. Водород, сегрегируя в областях максимальной механической напряженности, создает дополнительные напряжения в мегалле. Исследования Л. А. Плавич высокопрочных сталей в равнопрочном состоянии показали, что решающим фактором, определяющим склонность сталей к водородному охрупчиванию, является характер тонкого (дислокационного) строения,

который зависит не столько от абсолютных значений прочности сталей, сколько от способа достижения данной прочности. Было установлено, что равномерное распределение дислокаций в объеме металла, достигаемое после высокотемпературной термомеханической обработки, уменьшает склонность сталей к водородной хрупкости, снижая тем самым возможность хрупкого разрушения и поглощая тем самым способность стали по отношению к водороду. По данным М. Сяялокего, проникновение водорода в сталь усиливает гидриды некоторых элементов V и VI главных групп периодической системы (P, As, Sb, S, Se, Te), что приводит к водородной хрупкости сталей или появлению в них пузырей. Последний эффект, как установил Н. С. Шпарбер, вызывают ионы S^{2-} и HS.

Исследования М. Н. Фокина, В. А. Тимонина, В. Ю. Васильева, С. Ш. Подольской показали, что коррозионное растрескивание металлов в нейтральных электролитах, по крайней мере в начальных стадиях, является следствием локального анодного активирования поверхности и ускоряется анодной поляризацией и полностью тормозится катодной поляризацией, причем с уменьшением кислотности среды расширяется область потенциалов, при которых возможно коррозионное растрескивание по этому механизму. Особо эффективно способствуют коррозионному растрескиванию металлов ионы Cl^- и SCN^- .

По В. П. Батракову (1962 г.), интенсивной линейной локализованной коррозии вследствие приложенных извне или внутренних напряжений подвержены границы зерен или блочных структур, своеобразные группировки атомов по кристаллографическим плоскостям, дислокации и другие искажения кристаллической решетки, находящиеся в активном состоянии.

Ряд исследователей, признавая электрохимическую природу коррозионного растрескивания металлов, указывают на преобладающее значение конкуренции депассивации и пассивации, локализованной на концентраторах механических напряжений.

Борьбу с этим очень опасным видом коррозии ведут: а) применяя металлы, менее склонные к коррозионному растрескиванию (например, малоуглеродистую сталь, содержащую 0,2% С, с феррито-перлитной структурой); б) используя коррозионностойкое легирование (например, сталей хромом, молибденом); в) проводя отжиг деформированных металлов для снятия внутренних напряжений (например, отжиг деформированных латуней); г) создавая в поверхностном слое металла сжимающие напряжения (например, путем обдувки металла дробью или обкаткой роликом); д) тщательной (точной) обработкой поверхности для уменьшения на ней механических дефектов; е) проводя обработку коррозионной среды (например, питательной воды котлов высокого давления); ж) вводя в электролит замедлители коррозии; з) нанося защитные покрытия; и) применяя электрохимическую защиту (катодную или анодную поляризацию).

Переменные напряжения (растягивающие, первого рода), в том числе и знакопеременные напряжения, как известно, вызывают явление усталости металлов. Если переменные напряжения превышают величину предела усталости металла, то через некоторое число циклов переменных нагружений, которое тем меньше, чем больше напряжения, развиваются трещины усталости и деталь разрушается (кривая 1 на рис. 233). Ниже определенного значения переменного напряжения (предела усталости) металл не разрушается даже при очень большом числе циклов, так как это напряжение является асимптотой для кривой усталости.

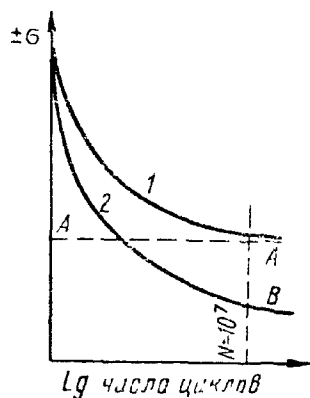


Рис 233 Диаграмма Вёлера
1 — усталости, 2 — коррозионной усталости, А—А — предел усталости, В — условный предел коррозионной усталости

коррозионной усталости металла все время снижается (кривая 2 на рис. 233). Такой ход кривой обусловлен тем, что если бы переменные напряжения отсутствовали совсем, образец через какое-то время все равно разрушился бы от коррозии. В качестве условного предела коррозионной усталости (выносливости) металла принимают максимальное механическое напряжение, при котором еще не происходит разрушение металла после одновременного воздействия установленного числа циклов N (чаще всего $N \approx 10^7$) переменной нагрузки и заданных коррозионных условий.

Коррозионной усталости металлов посвящены исследования Эванса, А. В. Рябченко, П. Д. Томашова и В. А. Титова, Г. В. Карьенко и др.

От коррозионной усталости сильно страдают валы гребных пароходных винтов (рис. 234), оси и штоки насосов, роторы, диски и лопатки турбин, рессоры, стальные каналы, охладимые



Рис 234. Коррозионно усталостный излом пароходного вала

¹ Рябченко А. В. Коррозионно-усталостная прочность ст. М., Машигиз, 1953. 170 с. с ил.

Коррозионно-усталостная прочность (выносливость)
некоторых материалов (по Эвагсу)

Материал	Предел прочности σ_B , кгс/мм ²	Предел усталостн. $\sigma_{0,2}$ при $N = 5 \cdot 10^7$ циклов, кгс/мм	Усталостный предел коррозионной выносливости при $N = 5 \cdot 10^7$ циклов, кгс/мм ²	
			в пресной воде	в морской воде
Сталь углеродистая (0,25% С)	39	16,5	12	—
Медная сталь (0,15% С; 1% Си)	42	22	14	6
Никелевая сталь (0,25% С; 3,7% Ni)	63	34	15,5	11,5
Хромоникелевая сталь (0,28% С; 0,73% Cr; 1,5% Ni)	97	47	11,5	9,5
Хромистая нержавею- щая сталь (0,1% С; 13% Cr)	62	38	26	21
Хромоникелевая нержаве- ющая сталь (0,15% С; 18% Cr; 8% Ni)	60	28	17,5	—
Никель	53	24	16	—
Медь	21	7	7	—
Алюминиевая бронза	63	23	18,5	16
Дюралюминий	56	13	7,5	6
Сталь (0,23% С; 1,6% Cr; 0,9% Al; 0,3% Mo)	—	51	8	—
То же, азотированная	—	58	39	—

водой валки прокатных станов. Влияние коррозионной усталости значительно сильнее, чем сумма отдельных влияний коррозии и усталости. В табл. 48 приведены значения пределов усталости и коррозионной усталости различных металлов, а на рис. 235 — диаграммы Вёлера для стальной канатной проволоки в воздухе (кривая 1) и в морской воде без защиты (кривая б) и с различной защитой (кривые 2—5).

Переменные напряжения совсем не вызывают усиления общей коррозии. Ускоренное разрушение деталей происходит в результате появления сетки микроскопических трещин, переходящих в крупную трещину коррозионной усталости, механизм зарождения и развития которой сходен с таковым при коррозионном растрескивании, но приходится только на периоды растягивающих напряжений (рис. 236). Трещины коррозионной усталости могут быть как транскристаллитного, так и межкристаллитного типа.

Повышения стойкости металлов против коррозионной усталости достигают: а) устранением вредных переменных напряжений, если они не эксплуатационные, а случайные; б) созданием в поверхностном слое металла сжимающих напряжений, например

путем обдввки стали дробью, обкаткой роликом, что снижает опасность растягивающих циклов переменных напряжений; в) тщательной обработкой поверхности металла, например полировкой, для уменьшения количества дефектов на нсй (кривая 5 на рис. 235); г) нанесением защитных смазок (кривая 4 на рис. 235), анодных металлических защитных покрытий — цинковых (кривая 2 на рис. 235) или кадмиевых; д) азотированием сталей (см. табл. 18); е) удалением катодного дeполяризатора — кислорода из нейтральных электролитов или введением в электролит замедлителей

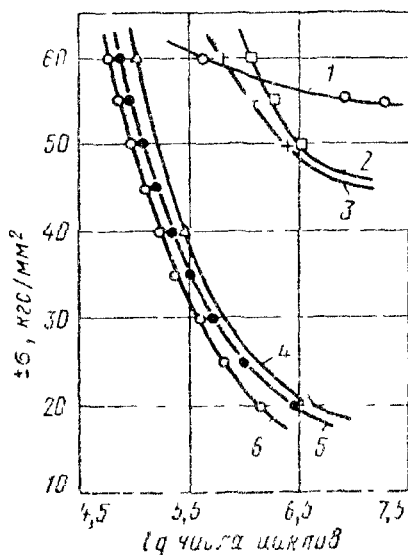


Рис. 237. Диаграмма Гостера, характеризующая предел выносливости стальной проволоки диаметром 0,9 мм

1 — полировка в воде (кривая установлена при температуре коррозии 20°); 2 — цинк; 3 — смазка; 4 — азотирование; 5 — полировка; 6 — кадмий (толщина покрытия 0,01 мм).

коррозии, например пассиваторов в воду и в некоторые нейтральные электролиты; ж) катодной поляризацией от внешнего источника тока или с помощью протектора (кривая 3 на рис. 235), которая, снижая коррозионное растрескивание и коррозионную усталость, подтверждает значительную роль электрохимического фактора в развитии трещин.

Истирающее воздействие (коррозия при трении)

Механическое истирающее воздействие на металл другого твердого тела при наличии коррозионной среды (например, зубьев шестерен, омываемых водой) или непосредственное воздействие самой жидкой или газообразной коррозионной среды (например, воды на гребные винты судов, насосы, грубы) приводит к ускорению коррозионного разрушения вследствие износа защитной пленки окислов или других соединений, образующихся на поверхности металла в результате взаимодействия со средой. К этому виду разрушения, называемого *коррозией при трении*, недостаточно устойчивы, например, серый чугун с повышенным содержанием углерода, оловянистые бронзы и некоторые другие материалы.

Разновидностью коррозии металлов при трении является *фреттинг-коррозия*, которая отличается от коррозии при трении (коррозионного износа) тем, что возникает в таких местах, где не предусмотрена возможность свободного движения одной плоскости относительно другой, но где наблюдается вибрационное движение с микроскопической амплитудой (например, две поверхности деталей, плотно соединенных болтами). При этом становится возможным накопление продуктов разрушения. Наличие кислорода, следы которого уменьшают исгирание, наоборот, увеличивают разрушение в результате фреттинга, который в присутствии

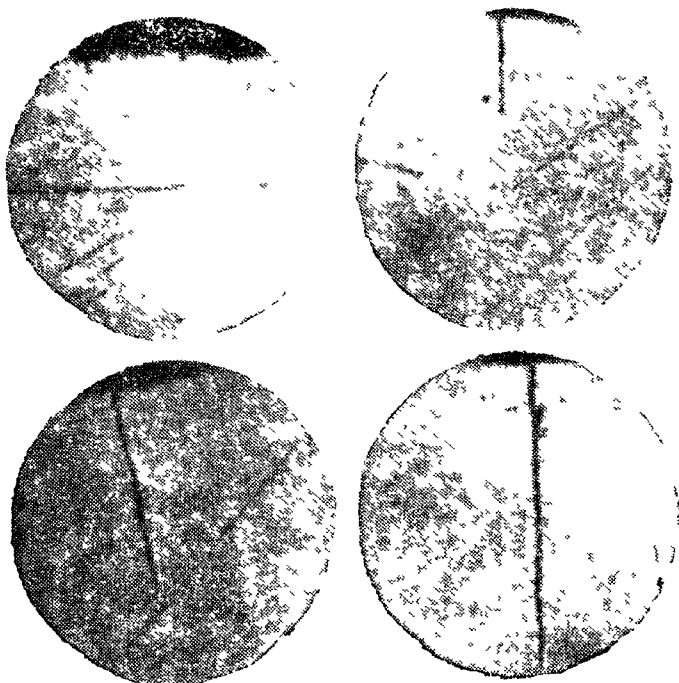


Рис. 236. Возникновение и развитие трещины коррозионной уста оси в стальной канатной проволоке при испытании в 0,1-н NaCl при $\sigma \pm 50$ кгс/мм², $n = 7500$ циклов г/м/н и $t = 20^\circ$ С. Продольный шлиф, $\times 51$.

кислорода рассматривается как фреттинг-окисление, или фреттинг-коррозия.

Коррозия при трении представляет собой два сопряженных процесса: 1) электрохимическое или химическое взаимодействие металла с агрессивной средой; 2) механический процесс износа поверхностных защитных пленок и самого металла под воздействием напряжений третьего рода.

Стойкость металлов к коррозии при трении в значительной степени зависит от их коррозионной стойкости (рис. 237).

С увеличением удельной нагрузки коррозионный износ стали 1X18H9T возрастает на воздухе в большей степени, чем в жидких средах. Снижение износа этой стали в жидких средах обусловлено тем, что эти среды служат смазкой.

Одним из методов борьбы с коррозией металлов при трении — повышение их коррозионной стойкости, в частности применение для работы в морской воде ряда сплавов на магниевой основе. Для защиты гребных винтов от коррозии при трении можно с успехом применять армированную стеклотканью эпоксидные покрытия.

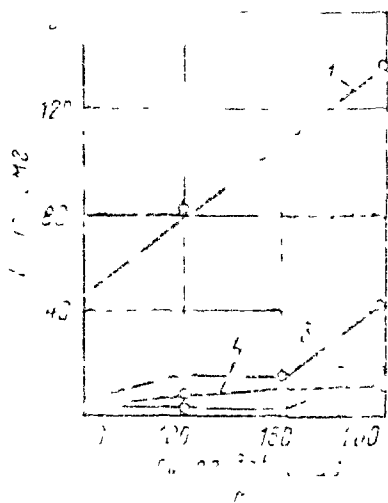


Рис. 237. Зависимость износа в различных средах от удельного давления в паре трения стали 1Х18Н9Т — стали 1Х18Н9Т, 1 — в воздухе, 2 — в дистиллированной воде, 3 — в 3% ном. растворе NaOH, 4 — в 10% ном. растворе NaOH.

Катодная электрохимическая защита значительно снижает скорости коррозии при трении стали в морской воде, что, кстати, подтверждает механико-электрохимический механизм этого вида разрушения металла.

Кавитационное воздействие¹

При определенных гидродинамических условиях нарушается сплошность движущегося потока жидкости и образуются пузырьки. Затем они сокращаются и исчезают. Это явление, протекающее в жидкостном потоке, называют *кавитацией* (от латинского слова *cavitas* — пусгота).

При замыкании (быстром заволнении жидкостью) этих пузырей поверхность металла, контактирующая с жидкостью, подвергается гидравлическим ударам (рис. 238), которые создают пульсирующие напряжения и разрушают не только защитные пленки, но и структуру самого ме-

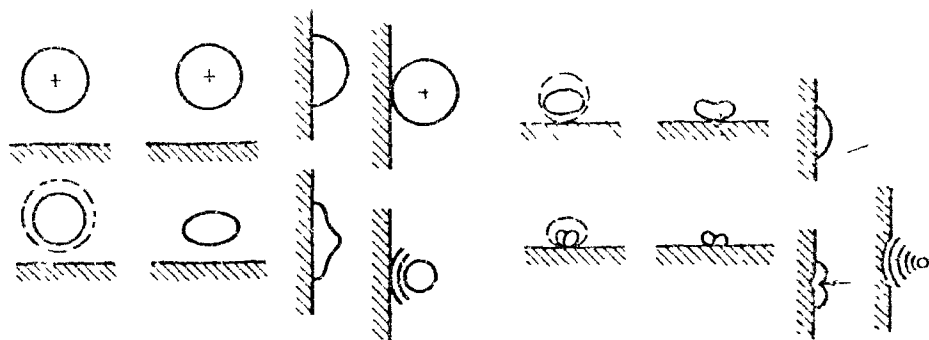


Рис. 238. Различные модели захлопывания кавитационного пузырька

талла со скоростями, достигающими иногда до 75 мм в год. Этот особый вид коррозии называют *коррозионной кавитацией*, которая приводит к образованию местных глубоких каверн на гребных винтах судов, в гидравлических турбинах и др.

¹ Богачев П. Н. Кавитационное разрушение и кавитационностойкие сплавы. М., «Металлургия», 1972. 189 с. с ил.

Особенностью этого вида разрушения по сравнению с обычной коррозионной усталостью является соизмеримость периодически напряженных участков с размерами отдельных кристаллов металла (напряжения второго рода). В связи с этим на кавитационную стойкость сплавов большое влияние оказывают механическая прочность, структура и состояние границ зерен сплава. Например, чугун с шаровидным графитом более устойчив к кавитации, чем обычный чугун, а еще более устойчивы стали. Особый интерес представляет применение предложенных И. Н. Богачевым с сотрудниками сталей, самоупрочняющихся в процессе кавитации, например хромомарганцевой стали марки 30X10Г10 (табл. 49).

Повышения коррозионно-кавитационной стойкости деталей машин достигают: а) правильной конструкцией деталей (для уменьшения кавитационных эффектов); б) увеличении прочности (твёрдости) и коррозионной устойчивости сплава (применение алюминиевых бронз, хромистой, хромоникелевой и хромомарганцевой стали и др.); в) поверхностным упрочнением (дробеструйным наклепом, сбкаткой роликами, закалкой токами высокой частоты); г) нанесением различных защитных покрытий (наплавкой более стойких сплавов, хромированием, с помощью армированных оксидных покрытий и др.); д) применением катодной поляризации.

Таблица 49

Кавитационная стойкость сталей в данном состоянии (по И. Н. Богачеву)

Сталь	Твёрдость НВ	Потери массы за 2 ч при испытании в воде при давлении 100 атм
30Г	135	1156
18ДГСЛ	130	1100
2Х13Л	160	870
1Х18Н9Л	180	890
30Х10Г10	200	15

Глава 18

ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

К *внешним факторам* электрохимической коррозии металлов относятся факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии: температура, давление, скорость движения среды, величина поляризация и др.

1. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ pH РАСТВОРА

Напомним, что для характеристики активности водородных ионов в растворе принят водородный показатель pH (Э07):

$$pH = - \lg a_{H^+} = - \lg (m_{H^+} \gamma_{\pm}).$$

pH влияет на скорость электрохимической коррозии металлов, изменяя потенциал катодных деполаризационных реакций, в которых участвуют H^+ - или OH^- -ионы [например, кислородная (342) и водородная (332) деполаризация, деполаризация перекисью водорода (343) или Fe_3O_4 (348) и др.], на растворимость продуктов

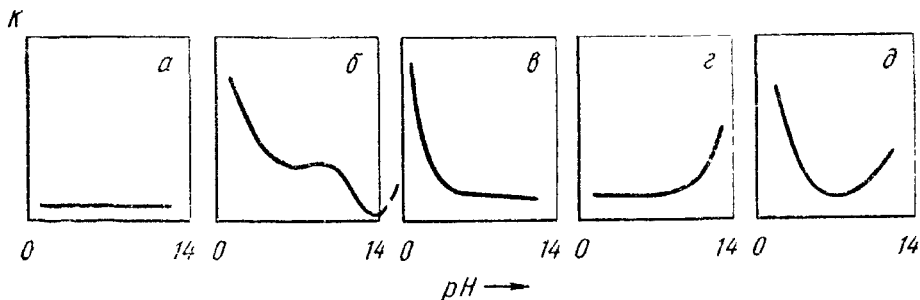


Рис. 239. Основные типы кривых зависимости скорости коррозии металлов K от pH среды (добавки HCl и NaOH)

коррозии и возможность образования защитных пленок на поверхности корродирующего металла, а также на перенапряжение электродных реакций.

Все металлы по зависимости скорости электрохимической коррозии от pH раствора можно разбить, согласно данным А. Я. Шаталова, на пять групп (рис. 239):

а) металлы, достаточно устойчивые как в кислых, так и в щелочных растворах (Au, Pt, Ag), скорость коррозии которых практически не зависит от pH (рис. 239, а);

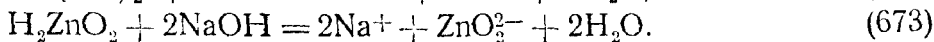
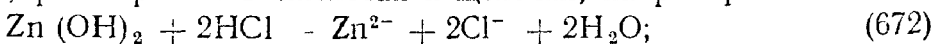
б) металлы, малостойкие в кислых, недостаточно стойкие в нейтральных и коррозионностойкие в щелочных растворах (Mg, Mn, Fe), стойкость которых обусловлена защитными гидроокисными пленками, растворимыми в кислотах и малорастворимыми в щелочных растворах (рис. 239, б); правда, у железа при повышенных температурах коррозия начинает возрастать (рис. 240) в результате растворения гидроокисной пленки:



в) металлы, неустойчивые в кислых, но коррозионностойкие в щелочных растворах (Ni, Co, Cd) благодаря высоким защитным свойствам окисных и гидроокисных пленок (рис. 239, в);

г) металлы, коррозионностойкие в кислых, но неустойчивые в щелочных растворах (Ta, Mo, W), что обусловлено кислым характером их защитных пленок (рис. 239, г);

д) металлы, коррозионностойкие в нейтральных растворах, но неустойчивые как в кислых, так и в щелочных растворах (Zn, Al, Sn, Pb, Bi, Be, Cu — рис. 239, д), что обусловлено амфотерными свойствами их защитных окисных и гидроокисных пленок, растворимых в кислотах и щелочах, например



Значения рН, соответствующие минимальной скорости коррозии металлов при 25° С, являются характерной величиной для каждого из них: Al7; Pb8; Sn9; Zn10; Bi10; Cu11; Fe14.

Скорость коррозии электрохимически активных металлов в кислых растворах часто можно представить, по данным А. Я. Шаталова, уравнением

$$K_m^- = \text{const } a_{\text{H}^+}^n. \quad (674)$$

Значения показателя n уравнения (674) для некоторых металлов таковы: Mg 2; Mn 2; Zn 1,1; Fe 0,42; Sn 0,13.

Скорость коррозии амфотерных металлов типа алюминия в щелочных растворах описывается, согласно данным А. Я. Шаталова, уравнением

$$K_m^- = \text{const } a_{\text{OH}^-}^n. \quad (675)$$

Для алюминия $n \approx 0,63$.

Зависимость скорости коррозии металлов от рН растворов может быть осложнена образованием труднорастворимых защитных пленок (например, PbSO_4 на свинце в H_2SO_4 ; FeSO_4 на железе в концентрированной H_2SO_4) или пассивированием (например, железа в 50–60%-ной HNO_3). Таким образом, для скорости электрохимической коррозии металлов в кислых растворах имеет существенное значение не только величина рН, но и природа кислоты.

2. СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Коррозия большинства металлов в нейтральных растворах (в воде и водных растворах солей) протекает с кислородной деполаризацией и ее скорость сильно зависит от скорости протекания катодной реакции ионизации кислорода и подвода кислорода к корродирующей поверхности металла, в то время как влияние рН растворов в нейтральной области (рН ≈ 4 –10) незначительно или даже отсутствует (например, для железа, цинка, свинца и меди в интервале рН = 4÷10; 7÷10; 6÷8; 5÷11 соответственно). Последнее обусловлено тем, что труднорастворимые продукты коррозии каждого из этих металлов устанавливают определенное значение рН раствора у поверхности корродирующего металла и коррозия происходит практически при одном и том же значении рН.

Скорость электрохимической коррозии металлов в растворах солей так же, как и в кислых растворах, зависит от природы растворенной соли и ее концентрации (рис. 241 и 242), причем эта зависимость может быть различной:

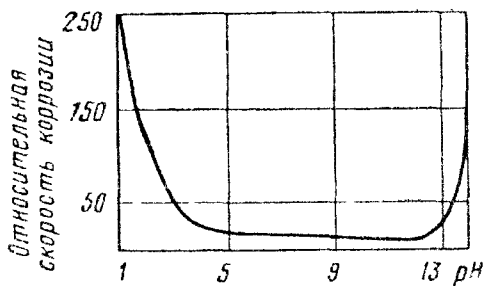


Рис. 240. Зависимость относительной скорости коррозии стали в воде при 310° С от рН (добавка HCl и NaOH)

1) водные растворы гидролизующихся солей влияют на скорость коррозии того процесса в зависимости от того, уменьшают они pH раствора ($FeCl_2$, $AlCl_3$) или увеличивают его (например, Na_2CO_3), т. е. становится среда кислой или щелочной в результате гидролиза солей, с ионами которых образуются такие солей растет кислотность или щелочность раствора с соответствующими изменениями скорости коррозии металла;

2) если растворенная в воде соль образуется в результате взаимодействия с первичным анодным или катодным продуктом коррозии металла пленку труднорастворимого соединения (например, пленки углекислого или фосфорнокислого железа на железе в растворах углекислых и фосфорнокислых солей, пленка на свинце в растворах сульфатов, пленка $Zn(OH)_2$ на металлах в растворах $ZnSO_4$ и др.), то ско-

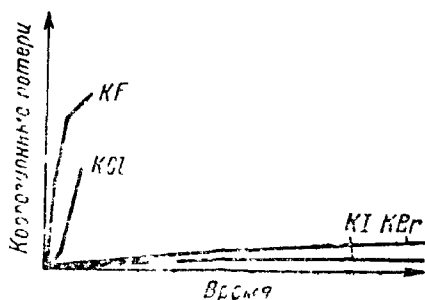


Рис 241. Влияние природы аниона (галогена) на кинетику коррозии алюминия в 1-н. растворах солей

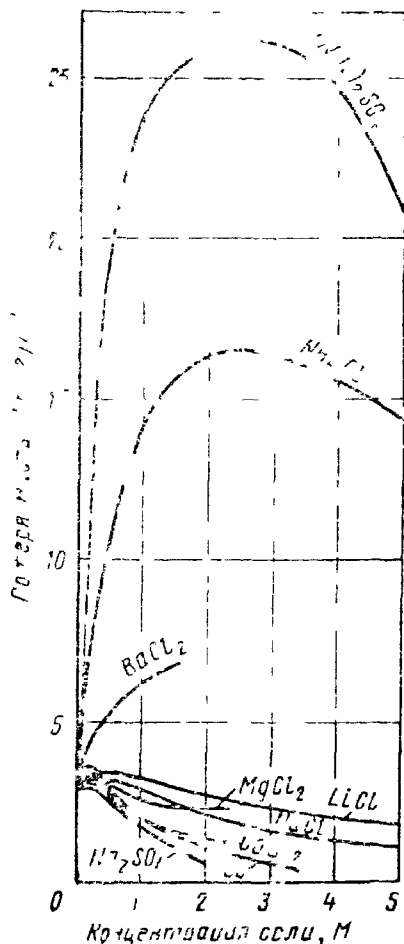


Рис 242 Влияние концентрации солей на коррозию низкоуглеродистой стали при $t = 20^\circ C$, длительность опыта 100 ч

рость электрохимической коррозии металла уменьшается по сравнению с его коррозией в воде; этот эффект растет с увеличением концентрации соли, но обычно до известного предела;

3) растворы солей, обладающих окислительными свойствами, повышают скорость электрохимической коррозии металлов, если эти соли являются катодными депполяризаторами (например, коррозия железа в растворах персульфатов), и эффект ускорения растет с увеличением концентрации окислительной соли, но если они пассивируют металл, то скорость коррозии сильно снижается по достижении необходимой концентрации пассиватора (например, коррозия железа в растворах нитритов и нитратов);

4) катионы и особенно анионы солей, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла и *изменяя строение двойного электрического слоя или образуя защитную пленку* (см., например, рис. 241), могут влиять на протекание кислородных процессов электрохимической коррозии металлов, а следовательно, и изменять скорость коррозии;

5) *соли, образующие с ионом корродирующего металла комплексы*, сильно смещают потенциалы анодного процесса в отрицательную сторону и облегчают протекание анодного процесса, уменьшая концентрационную поляризацию, что приводит к увеличению скорости коррозии до некоторого предела [например, соли аммония (см. рис. 242) или цианиды].

Зависимость скорости коррозии железа и углеродистых сталей от концентрации хлоридов и сульфатов нейтральных растворов имеет вид кривых с максимумом (см. рис. 242), зависящим от природы растворенной соли. С ростом концентрации солей увеличивается концентрация ионов хлора, сульфата и аммония, активизирующих и облегчающих анодный процесс, и уменьшается растворимость деполяризатора кислорода (см. рис. 162), что затрудняет протекание катодного процесса. В каком-то интервале концентраций сильнее сказывается первый эффект, а затем преобладает второй.

3. ИНГИБИТОРЫ (ЗАМЕДЛИТЕЛИ) ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Ингибиторами, или замедлителями, коррозии называют вещества, которые при введении их в коррозионную среду в незначительном количестве заметно снижают скорость электрохимической коррозии металла или сплава.

Ингибиторы коррозии металлов исследовали Л. И. Антропов, С. А. Балежин, В. П. Баранник, С. Д. Бескоз, З. А. Иофа, И. Н. Путилова и Л. Розенфельд и многие другие.

По *своей природе ингибиторы коррозии* бывают *ионными* [катионного типа — катапин, ЦМ; анионного типа — тиомочевина $CS(NH_2)_2$] или *молекулярными соединениями* (например, антрациловая кислота). Ингибиторы адсорбируются на поверхности корродирующего металла или *электростатически* (адсорбция ионов и полярных молекул за счет кулоновских сил при соответствующем знаке заряда поверхности металла) или *специфически* (адсорбция поверхностно активных ионов и молекул за счет молекулярных ван-дер-ваальсовских сил), или *химически* (хемосорбция ионов и молекул за счет валентных сил химического средства); возможна также адсорбция их вследствие одновременного действия разных сил.

По *механизму тормозящего действия* на электрохимический процесс коррозии ингибиторы подразделяют на *анодные, катод-*

ные, экранирующие (пленкообразователи) и смешанные. Ингибиторы, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла, или тормозят протекание анодного или катодного процесса электрохимической коррозии, или, образуя экранирующую пленку, изолируют металл от электролита, или имеют смешанный характер замедляющего действия.

По составу различают неорганические и органические ингибиторы коррозии. Присутствие в органических ин-

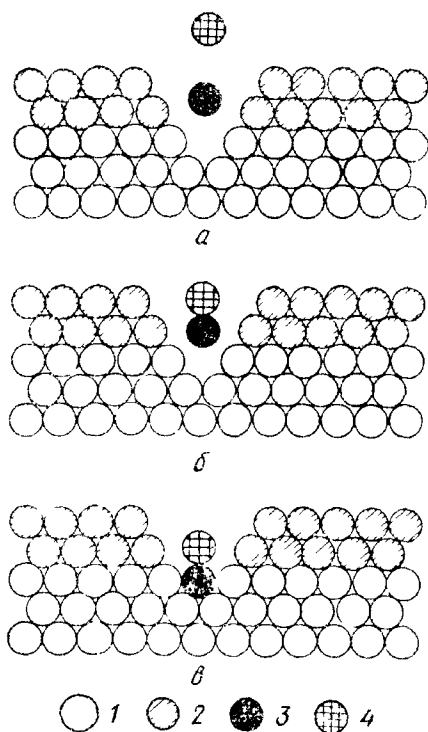


Рис. 243 Схематическое изображение пленочного механизма замедляющего действия хромат-иона на коррозию железа

1 — атомы железа, 2 — молекулы оксида; 3 — ионы железа, 4 — хромат-ионы

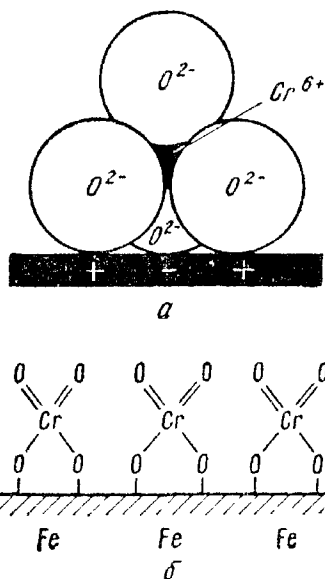


Рис. 244 Схематическое изображение адсорбционного механизма замедляющего действия хромат-иона на коррозию железа

а — электростатическое взаимодействие, б — образование поверхностного соединения

гибиторах полярных атомов N и S, которые имеют электроны, способные образовывать ковалентную связь с металлом, способны адсорбции на поверхности металлов.

Анодными ингибиторами электрохимической коррозии металлов являются оксидогели (пассиваторы): кислород, нитриты, хроматы и др. Они замедляют коррозию, пассивируя металлы, т. е. затрудняя протекание анодного процесса.

На рис. 243 дана схема пленочного механизма пассивирующего действия хромат-иона на коррозию железа: хромат-ион реагирует с ионом железа, возникшим в поре защитной оксидной пленки (рис. 243, а), и образует нерастворимое соединение (рис. 243, б), которое, осаждаясь, закрывает пору и препятствует коррозии железа (рис. 243, в). На рис. 244, а приведена схема адсорбционного механизма действия того же анниона, который

содержит ион хрома и тетраэдрически расположенные вокруг него четыре иона кислорода: расположение зарядов таково, что центр иона очень положителен и притягивает электроны на поверхности железа, что до некоторой степени придает неподвижность электронам, а ионы кислорода оказывают такое же действие на ион-атомы металла, что задерживает коррозию железа. По мнению ряда исследователей, адсорбционное взаимодействие хроматов с железом сопровождается образованием поверхностного соединения (рис. 244, б).

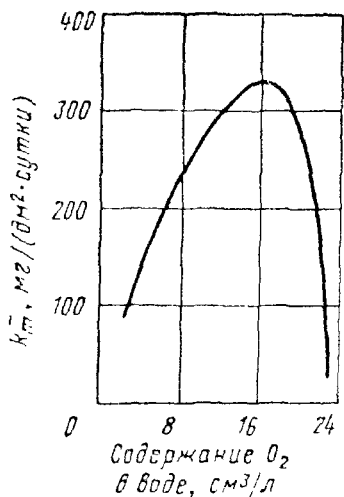


Рис. 245. Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии железа в дистиллированной воде при 25° С

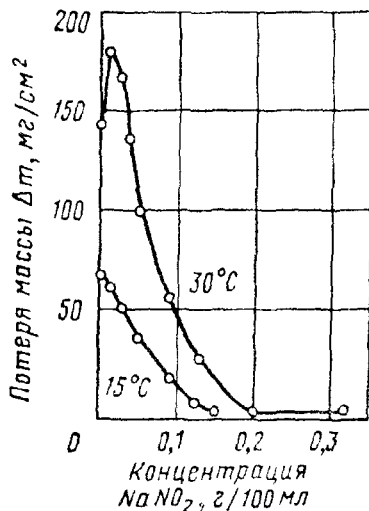


Рис. 246. Влияние концентрации $NaNO_2$ на коррозию малоуглеродистой стали ($\tau = 21$ сутки) в растворе 7,5 г/л $NaCl$ при 15 и 30° С

При недостаточной концентрации анодных ингибиторов для наступления полной пассивности металла (особенно в присутствии активных депассивирующих ионов, например, ионов Cl^-) они являются опасными, так как могут ускорить общую или местную коррозию, действуя как катодные деполяризаторы (рис. 245 и 246).

Катодные ингибиторы электрохимической коррозии металлов — вещества, повышающие перенапряжение катодного процесса при их адсорбции на катодных участках поверхности корродирующего металла; соли или окислы мышьяка и висмута [например, $AsCl_3$, As_2O_3 , $Bi_2(SO_4)_3$], желатин (рис. 247), агар-агар, декстрин, ЧМ и многие другие органические вещества замедляют коррозию в растворах неокисляющих кислот, повышая перенапряжение водорода. Катодные ингибиторы безопасны, так как при недостаточной концентрации в растворе они не вызывают усиления коррозии.

Н. А. Изгарышевым в 1922 г. было изучено повышение перенапряжения водорода в присутствии коллоидов. Это явление с успехом использовали Д. В. Степанов и А. А. Тимохин, С. А. Балеин, В. П. Баранник и И. Н. Путилова и другие при подборе ингибиторов кислотной коррозии металлов.

При выборе ингибиторов коррозии металлов большое значение имеет заряд поверхности металла в данном электролите, т. е. его потенциал φ в шкале нулевых точек (см. с. 164). Если поверхность металла заряжена положительно (т. е. $\varphi > 0$, например, у Pb, Cd, Ti), это способствует адсорбции анионов, которые, образуя на металле «анионную сетку», снижают перенапряжение водорода и потенциальную коррозию металла, что нежелательно, так как приводит к ускорению коррозии. Замедляющее действие могут в этих условиях оказать лишь анионные добавки экранирующего действия, а замедлители катионного типа не применимы.

Если поверхность металла заряжена отрицательно (т. е. $\varphi < 0$, например, у Zn, Al, Mg, Fe), это способствует адсорбции катионов, которые способны замедлять коррозию вследствие повышения перенапряжения катодного и анодного процессов, а также экранирования поверхности (например, ингибиторы каталин К, ЧМ).

Если поверхность металла не заряжена ($\varphi \approx 0$), это способствует наибольшей адсорбции молекулярных (незаряженных) частиц, которые могут замедлять коррозию металла в результате механического экранирования его поверхности или (в зависимости от дипольного момента) создания энергетического барьера (например, антраниловая кислота). В этих условиях применимы и катионные добавки с малым удельным зарядом, действующие замедляюще, так как они создают тормозящее процесс электрическое поле или вытесняют с поверхности металла анионы.

Как показала М. М. Глейзер, повышенной восприимчивостью к действию ингибиторов коррозии обладают металлы, относящиеся по природе водородного перенапряжения к группе, характеризующейся либо замедленной рекомбинацией водородных атомов, либо соизмеримым торможением рекомбинации и разряда водородных ионов (Fe, Ni, Ti). Адсорбция ингибиторов коррозии на поверхности металлов этой группы происходит за счет как электростатических, так и специфических сил. Металлы этой группы, обладая неупорядоченными электронами внутренними d -подоболочками, склонны также к повышенной хемосорбции ингибиторов на своей поверхности.

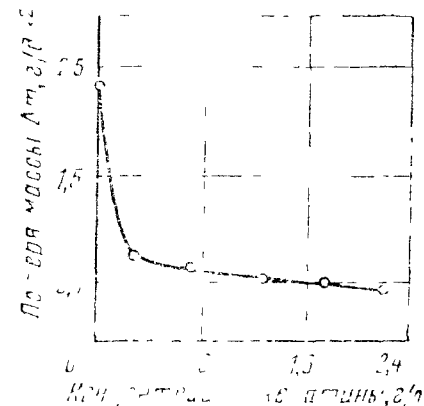


Рис. 247. Влияние концентрации железины на коррозионные потери железа в 2-н. H_2SO_4 в течение 22,5 ч

На металлах, относящихся по природе перенапряжения водорода к группе, характеризующейся наибольшим торможением разряда водородных ионов (Al, Sn, Zn), адсорбция ингибиторов коррозии происходит главным образом за счет электростатических сил.

На металлах, относящихся по природе перенапряжения водорода к группе, характеризующейся наибольшим торможением разряда водородных ионов (Al, Sn, Zn), адсорбция ингибиторов коррозии происходит главным образом за счет электростатических сил.

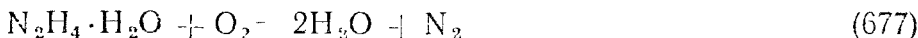
На металлах, относящихся по природе перенапряжения водорода к группе, характеризующейся наибольшим торможением разряда водородных ионов (Al, Sn, Zn), адсорбция ингибиторов коррозии происходит главным образом за счет электростатических сил.

Независимо от электрохимической природы металлов, наличие окисных пленок на их поверхности (например, на титане, никеле, олове) или диффузионного контроля коррозионного процесса (например, у олова) значительно понижает восприимчивость металлов к действию ингибиторов коррозии, так как ингибиторы практически не адсорбируются на окисленной поверхности металлов, а также не влияют на скорость диффузионных процессов.

Следует отметить большую эффективность предложенной и разработанной И. Л. Розенфельдом, Л. П. Антроповым и А. Т. Петренко комбинированной катодно-ингибиторной защиты, сочетающей применение замедлителей катионного типа с защитной катодной поляризацией и превышающей частные защитные эффекты от катодной поляризации и от введения ингибитора коррозии.

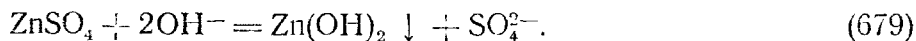
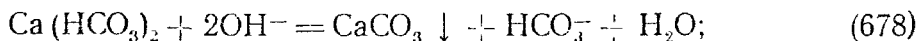
Катодные ингибиторы коррозии в ряде случаев (например, ингибиторы ЧМ, ПБ-5 и др.) уменьшают также наводороживание металла при его кислотном травлении, что снижает опасность возникновения травильной хрупкости. Можно заключить, что подобный эффект свойствен ингибиторам катодного процесса водородной деполяризации, когда тормозится стадия разряда водородных ионов, но не стадия рекомбинации водородных атомов (см. с. 250).

Иногда к катодным ингибиторам электрохимической коррозии металлов относят *поглотители кислорода*: сульфит натрия Na_2SO_3 , гидразин-гидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и другие восстановители снижают скорость коррозии металлов с кислородной деполяризацией в нейтральных растворах, связывая деполяризатор кислород по реакциям



и тем самым уменьшая его содержание в растворе.

Экранирующие ингибиторы электрохимической коррозии металлов, адсорбируясь на металле, образуют хемосорбционный слой (например, ионы галоидов на нержавеющей стали; X18H9 при ее травлении в растворах H_2SO_4 с добавками этих ионов) или чаще защитную пленку нерастворимых продуктов, взаимодействуя с первичными анодными продуктами коррозии — ионами растворяющегося металла (NaOH и Na_2CO_3 образуют гидроксиды черных металлов; фосфаты, полифосфаты и бензоаты — фосфаты и бензоаты железа; Na_2SiO_3 — силикаты железа и алюминия) или с первичными катодными продуктами — гидроксильными ионами при кислородной деполяризации



Труднорастворимые соединения образуются в первую очередь на анодных или катодных участках соответственно. Добавление

анодных пленкообразователей в недостаточном количестве может привести к более глубокой местной коррозии вследствие увеличения отношения площади катодных и анодных участков.

Хемосорбционные слои или экранирующие пленки в большинстве случаев тормозят протекание анодного и катодного процессов примерно в равной степени; их действие иногда связано с дополнительными эффектами (например, увеличением хемосорбции кислорода и др.).

Замедляющее действие хемосорбционных соединений может быть иногда (например, хемосорбция ионов галогенов на стали X18H9 в растворах H_2SO_4) обусловлено сдвигом потенциала нулевого заряда металла при хемосорбции с соответствующей неблагоприятной для коррозионного процесса перезарядкой поверхности металла.

Примером смешанных ингибиторов электрохимической коррозии металлов являются вещества, тормозящие протекание обоих электродных процессов (например, катапин), а также применяемые для защиты стали и чугуна от

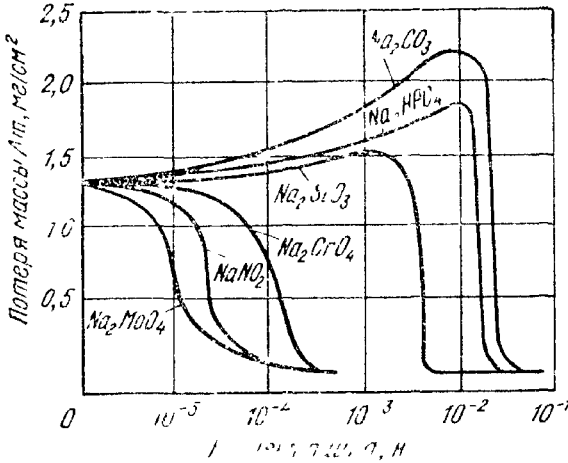


Рис. 248. Влияние концентрации различных замедлителей на коррозию железа в воде в течение пяти суток

атмосферной коррозии нитриты аминов, которые пассивируют поверхность стали образующейся при их гидролизе азотистой кислотой, а освободившийся амин связывает поступающую из воздуха агрессивную по отношению к металлу угольную кислоту, в результате чего образуется карбонат аммиака.

Эффективность действия ингибиторов электрохимической коррозии металлов принято характеризовать величиной *защитного действия* Z (%) или *защитного эффекта* γ :

$$Z = \frac{K_{m_0} - K_{m_1}}{K_{m_0}} 100\%, \quad (680)$$

где K_{m_0} — скорость растворения металла в коррозионной среде без ингибитора, K_{m_1} — скорость растворения металла в коррозионной среде с ингибитором;

$$\gamma = \frac{K_{m_0}}{K_{m_1}}, \quad (681)$$

т. е. защитный эффект указывает, во сколько раз ингибитор уменьшает скорость коррозии металла.

Рациональную концентрацию ингибитора обычно выбирают на основании изучения зависимости скорости коррозии металла от концентрации ингибитора в данном электролите (рис. 248).

Ингибиторы находят широкое применение для защиты металлов от электрохимической коррозии: добавка в травильные кислоты органических ингибиторов, небольшие добавки к воде бихроматов и других пассиваторов. защита металлов от атмосферной коррозии с помощью различных контактных (наносимых на поверхность защищаемых изделий) и летучих (адсорбирующихся на металлах из паровой фазы) ингибиторов коррозии.

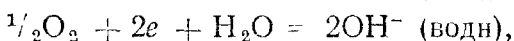
4. СТИМУЛЯТОРЫ (УСКОРИТЕЛИ) ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Стимуляторами или ускорителями коррозии называют вещества, которые при введении в коррозионную среду в незначительном количестве увеличивают скорость коррозии металлов.

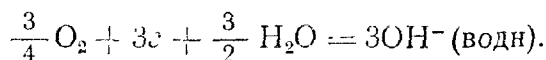
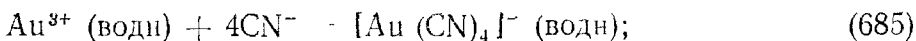
Анодные стимуляторы — это вещества, повышающие скорость анодного процесса электрохимической коррозии металлов:

а) *активные ионы* (например, Cl^- , Br^- , I^-), адсорбируясь на поверхности пассивной окисной пленки, вытесняют и замещают в ней ионы кислорода, что делает ее растворимой и приводит к образованию пор с соответствующим ускорением анодного процесса или облегчает его протекание вследствие изменения скачка потенциала в двойном слое;

б) *комплексобразователи* (например, NH_3 , CN^-), связывая ионы растворяющегося металла в слабодиссоциированные комплексы, сильно уменьшают их активность и, следовательно, понижают термодинамическую устойчивость металлов и анодную концентрационную поляризацию. Например, аммиак в присутствии кислорода сильно ускоряет процесс растворения меди и медных сплавов:

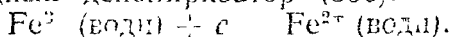


а цианиды вызывают быстрое растворение даже таких металлов, как серебро и золото:

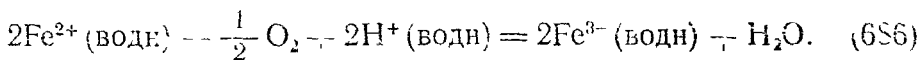


Катодные стимуляторы — это вещества, увеличивающие скорость катодного процесса электрохимической коррозии металлов. Катодными стимуляторами являются ионы металлов с переменной валентностью (например, $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$).

На катоде ион с повышенной валентностью действует как катодный деполаризатор (336):



а в растворе образовавшийся ион с пониженной валентностью вновь окисляется кислородом до высшей валентности:



Таким образом, происходит непрерывная регенерация дополнительного деполаризатора, растворимость которого значительно больше, чем кислорода в водных растворах, что и ускоряет коррозионный процесс.

5. СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА

Влияние скорости движения электролита на электрохимическую коррозию металлов имеет сложный характер.

Особенно сильно этот фактор влияет на коррозию металлов в нейтральных электролитах, протекшую с кислородной деполаризацией. Он облегчает диффузию кислорода и часто меняет характер процесса и его контролирующую стадию. Так, при коррозии железа и стали в водопроводной воде (рис. 249) начальное

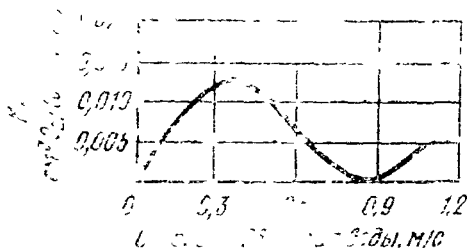


Рис. 249. Влияние скорости движения насыщенной кислородом водопроводной воды на скорость коррозии стали (однодневные испытания)

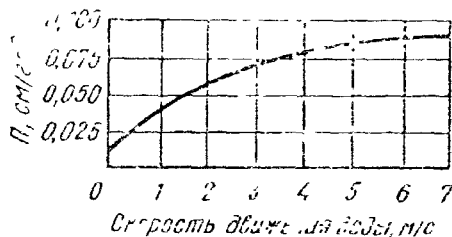


Рис. 250. Влияние скорости движения морской воды на скорость коррозии П низкоуглеродистой стали (испытания в течение 38 дней)

увеличение скорости движения воды, облегчающее диффузию кислорода к поверхности корродирующего металла вследствие уменьшения толщины диффузионного слоя электролита, заметно повышает скорость коррозии. Дальнейшее увеличение скорости движения воды приводит к снижению скорости коррозии, вызываемому наступлением пассивности (образованием защитной пленки) при достаточно обильном поступлении кислорода. При очень больших скоростях движения воды вновь наблюдается увеличение скорости металла, обусловленное явлением механического (эрозийного и кавитационного) разрушения защитной пленки и самого металла.

В электролитах, затрудняющих или исключающих наступление пассивности (например, в морской воде), снижение скорости коррозии металлов с увеличением скорости движения электролита не наблюдается (рис. 250).

Различие в скоростях движения нейтрального электролита приводит, как указывалось ранее, к возникновению на поверхности конструкций из неблагородных металлов гальванических аэрационных пар (см. с. 245), а на благородных и полублагородных металлах — мотозлектрического эффекта (см. с. 246).

На коррозию металлов в кислых средах, которая протекает с водородной деполаризацией, скорость движения электролита оказывает меньшее влияние, чем в нейтральных средах.

6. ТЕМПЕРАТУРА

Температура оказывает в большинстве случаев значительное влияние на скорость электрохимической коррозии металлов, так как изменяет скорость диффузии, перенапряжение электродных процессов, степень анодной пассивности, растворимость деполаризатора (например, кислорода) и вторичных продуктов коррозии.

Характер влияния температуры на скорость электрохимических процессов определяется температурной зависимостью константы скорости электрохимической реакции [при кинетическом контроле процесса — см. уравнения (370) и (371)] или коэффициента диффузии [при диффузионном контроле процесса — см. уравнения (417) и (418)], которая выражается одним и тем же экспоненциальным законом (242).

Для электрохимических процессов, протекающих с постоянной скоростью во времени, т. е. когда $i = \text{const}$, $f(\tau)$, и для близких значений температур, когда все величины, определяющие i , изменяются с изменением температуры по сравнению с изменением константы незначительно, эту зависимость можно представить следующим уравнением:

$$i \approx A \exp(-Q/RT), \quad (687)$$

которое в координатах $\lg i - f(1/T)$ дает прямую, из тангенса угла наклона которой могут быть определены значения постоянной A и эффективной энергии активации процесса Q .

Эффективная энергия активации при концентрационной поляризации, т. е. при диффузионном контроле процесса, представляет собой энергию активации вязкого течения раствора, которая для разбавленных водных растворов близка к энергии активации вязкости воды (табл. 50).

Для аномально подвижных ионов (H^+ , OH^-), у которых имеются заметные отклонения от правила Вальдена (постоянство произведения предельной эквивалентной электропроводности ионов λ_{∞} на вязкость растворителя η , т. е. $\lambda_{\infty}\eta = \text{const}$), значения энергии активации подвижности, соответствующие прототропному механизму миграции этих ионов, ниже (см. табл. 50).

Для электродных процессов определение эффективной энергии активации процесса осложняется тем, что $Q = f(\Delta V)$. Поэтому

Энергия (теплота) активации вязкости воды и подвижности водородных ионов (по Глестону, Лейдлеру и Эйрингу)

$t, ^\circ\text{C}$	Q вязкости воды, ккал/моль	Q подвижности водородных ионов, кал/г-ион	$t, ^\circ\text{C}$	Q вязкости воды, ккал/моль	Q подвижности водородных ионов, кал, г-ион
0	5060	2820	50	3420	1430
18	—	2480	75	—	890
25	—	1910	100	2800	—

определение i при разных температурах следует производить при условии $\Delta V = \text{const}$. Для этого, в частности, удобно измерять ΔV исследуемого электрода к его обратимому электроду в тех же условиях и при той же температуре. Экстраполяция значений Q при разных значениях ΔV к значению $\Delta V = 0$ может дать значение энергии активации процесса в отсутствие поляризации Q_0 . Эффективная энергия активации при электрохимической поляризации, в частности при перенапряжении водорода, заметно больше, чем при концентрационной поляризации, т. е. $Q_{(\Delta V)_{\text{э-х}}} > Q_{(\Delta V)_{\text{конц}}}$ (табл. 51).

Таблица 51

Энергия (теплота) активации разряда водородных ионов в растворах кислот на разных электродах (по Глестону, Лейдлеру, Эйрингу)

Электрод	Электролит	Q_0 , кал/г-ион	Электрод	Электролит	Q_0 , кал/г-ион
Ртуть	0,2-н. H_2SO_4	1 800	Галлий	0,2-н. H_2SO_4	15 200
	0,1-н. HCl	21 300	Медь	0,1-н. H_2SO_4	9 900
Сплав Вуда	10,0-н. HCl	16 000	Платина	0,2-н. H_2SO_4	11 500
	0,2-н. H_2SO_4	16 400	Палладий	0,2-н. H_2SO_4	9 000

Данные об энергии активации разряда гидроксильных ионов приведены в табл. 52.

Энергия активации разряда хлор-ионов на гладком платинородиевом электроде в растворах NaCl , по нашим данным, составляет от 10 000 до 15 000 кал/г-ион.

Определять энергию активации электродных процессов сложно и потому, что $Q_0 \neq \text{const} = f(T)$, так как $(\partial V_{\text{обр}}^\circ / \partial T)_n \neq 0$ (см. табл. 19). Это затруднение можно устранить, или определяя скорость процесса i при близких температурах, или учитывая температурный коэффициент соответствующего обратимого потенциала электродного процесса, или, как указывалось выше, измеряя поляризацию относительно обратимого того же электрода в тех же условиях, включая и температуру.

Влияние температуры на электрохимические процессы успешно используется С. В. Горбачевым и его школой как кинетический метод исследования природы поляризации этих процессов. Зная эффективную энергию активации процесса, можно судить о природе стадии, определяющей скорость электрохимического процесса.

При электрохимической коррозии металлов в неокисляющих кислотах (например, в водных растворах серной или соляной кислот), протекающей с водородной деполяризацией, повышение температуры электролита снижает перенапряжение водорода и

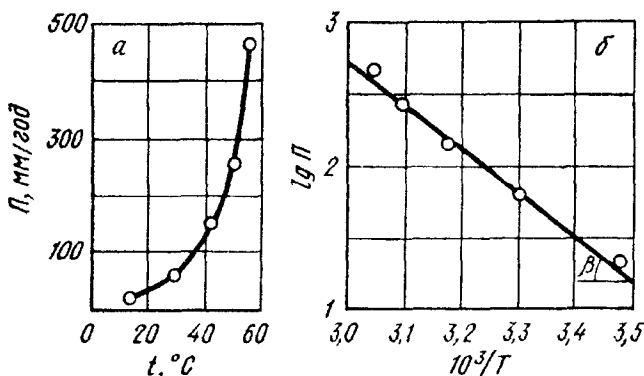


Рис. 251. Зависимость скорости коррозии P железа в 18%-ной HCl от температуры

наблюдается экспоненциальная зависимость скорости коррозии от температуры (рис. 251, а), которую можно приблизительно выразить

$$K_P = A \cdot \exp(-Q/RT). \quad (688)$$

Это уравнение в координатах $\lg K_P = f(1/T)$ преобразуется в уравнение прямой (рис. 251, б):

$$\lg K_P = \lg A - \frac{Q}{2,303RT}, \quad (689)$$

откуда $Q = 2,303R \operatorname{tg} \alpha = 2,30 \cdot 1,987 \cdot 2900 \approx 13\,300$ кал/г-ион, что соответствует энергии активации разряда водородных ионов

Таблица 52

Энергия активации разряда гидроксильных ионов

Электрод	Электролит	Q_0 , кал/г-ион	Данные
Гладкая платина То же	Раствор H_2SO_4 Подкисленные нейтральные, подщелоченные растворы Na_2SO_4	22 000	Бодена Н. П Жука
		20 000—30 000	
Никель	Растворы NaOH	10 000	

(см. табл. 51) и подтверждает контроль коррозионного процесса перенапряжением водорода.

При электрохимической коррозии металлов в *нейтральных электролитах*, протекающей с кислородной деполаризацией, повышение температуры снижает перенапряжение ионизации кислорода и ускоряет диффузию кислорода к поверхности корродирующего металла, но уменьшает растворимость кислорода (рис. 252). Если кислород не может выделяться из раствора при повышении температуры (замкнутая система, например паровой котел), то

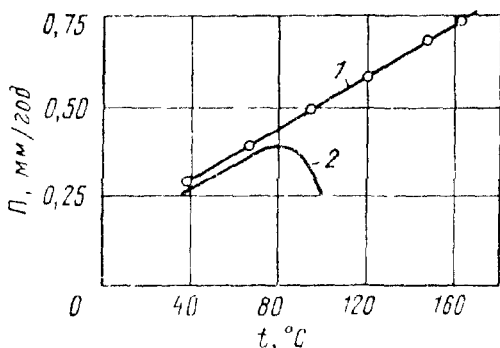


Рис. 252. Зависимость скорости коррозии *I* железа в воде от температуры:
1 — закрытая система; 2 — открытая система

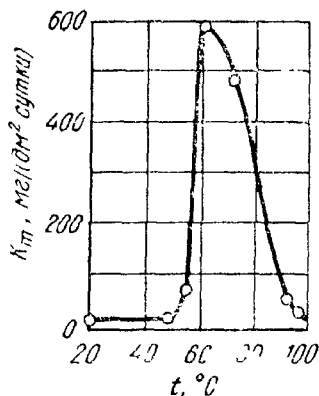


Рис. 253. Зависимость скорости коррозии цинка в дистиллированной воде от температуры

скорость коррозии железа непрерывно возрастает (рис. 252, кривая 1). Если кислород может выделяться из раствора с повышенным температурой (открытая система, например, открытый водонапорный бак), зависимость скорости коррозии металла от температуры имеет вид кривой 2 с максимумом (рис. 252). Вначале, несмотря на уменьшение содержания кислорода в воде с ростом температуры, сказывается ускоряющее действие последней, но когда концентрация кислорода становится слишком низкой, этот фактор перекрывает ускоряющие факторы и скорость коррозии железа при дальнейшем повышении температуры уменьшается.

В ряде случаев влияние температуры на скорость электрохимической коррозии металла обусловлено *изменением свойств защитной пленки*. Так, при коррозии цинка в дистиллированной воде скорость процесса при повышении температуры от 50° С растет, доходит до максимума, а затем резко падает (рис. 253). Это объясняется тем, что в области температур 50—95° С на металле образуется зернистая, плохо пристающая к нему пленка вторичных продуктов коррозии со слабыми защитными свойствами, в то время как ниже и выше этой температурной области образуется плотная, хорошо прилегающая к металлу пленка с высокими защитными свойствами.

Вследствие различного влияния повышения температуры на протекание анодного и катодного электродных процессов электро-

химической коррозии на разных металлах может значительно измениться не только скорость коррозии, но и *полярность электродов*. Например, гальваническая пара Fe—Zn в горячей водопроводной воде меняет свою полярность так: потенциал цинка облагораживается и цинк становится катодом по отношению к железу, потенциал которого с повышением температуры становится отрицательнее.

Как показал В. Г. Петров, модифицирование горячих цинковых покрытий реннем (0,01%), церием (0,1%), теллуром (0,001%) или бором (0,001%) повышает защитные свойства покрытий в 1,7—2,0 раза и устраняет нежелательное изменение полярности цинкового покрытия по отношению к железу при повышенных температурах в связи с их меньшей электрохимической гетерогенностью (пониженное содержание фаз, обогащенных железом, и значительная протяженность η -фазы с измельченной структурой).

Неодинаковая температура отдельных участков металла конструкции (например, в котельных установках, в теплообменной аппаратуре) приводит к возникновению термогальванических коррозионных пар, в которых более нагретый участок металла является, как правило, анодом и подвергается усиленной коррозии.

Эффективная энергия активации растворения металлов (железа, никеля, алюминия) в электролитах по *химическому механизму*, согласно данным Г. Г. Пенова, Т. К. Атанасян, С. П. Кузнецовой и др., в 1,5—2,0 раза больше, чем при растворении их с преобладанием электрохимического механизма, что находится в хорошем соответствии с теорией электрохимической коррозии металлов и подтверждает наличие химического механизма коррозии металлов в электролитах.

7. ДАВЛЕНИЕ

Основные причины ускоряющего влияния давления на электрохимическую коррозию металлов следующие: а) изменение растворимости газов, участвующих в коррозионном процессе (см. рис. 161), например ускорение коррозии стали в водных растворах при повышении давления воздуха, кислорода или углекислоты; б) облегчение процессов гидролиза растворенных в воде солей; в) появление механических напряжений в металле

8. КОНТАКТ С ДРУГИМИ МЕТАЛЛАМИ

Контакт в обычных условиях

Два металла, находящиеся в контакте друг с другом и имеющие разные электродные потенциалы, образуют в электролите гальванический элемент, работа которого влияет на скорость коррозии каждого из этих металлов: коррозия более электроотрицатель-

ного металла обычно увеличивается, а коррозия более электроположительного металла ослабляется или иногда полностью прекращается (табл. 53 и рис. 254).

Из данных табл. 53 видно, что стали X17, X18H9T, высокохромистый чугун и бронзы ускоряют коррозию стали Ст3, серый чугун замедляет коррозию этой стали, а цинк полностью ее прекращает. Из рис. 254 следует, что Cu, Ni, сплавы Fe—Cr, Fe, Sn и Pb

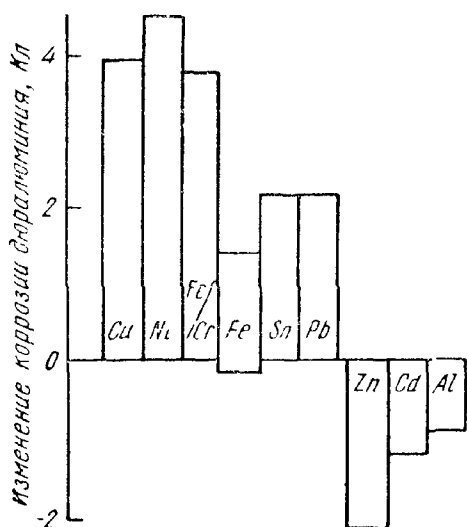


Рис. 254. Влияние контактов с другими металлами на коррозию дюралюминия в морской воде

ускоряют коррозию дюралюминия в морской воде, а Zn, Cd и чистый Al — защищают его.

Таким образом, для основного металла при его коррозии в обычных условиях (растворении в активном состоянии) *катодные контакты могут быть опасными, а анодные — защитными.*

Часты случаи, когда в контакте находятся несколько корродирующих металлов (полиметаллические конструкции), которые образуют сложный многоэлектродный элемент (см., например, рис. 188). Графическое решение многоэлектродной системы (гл. 15, пп. 3, 4 и 5) позволяет определить полярность каждого металла и коррозионный эффект полиметаллического контакта (увеличение или уменьшение коррозии) для каждого из сопряженных металлов.

Эффективность *вредного влияния* (ускоряющего действия) *катодного контакта* на коррозию основного металла в обычных условиях активного растворения зависит: а) от природы металла (его обратимого электродного потенциала в данных условиях и поляризуемости электродных процессов) и б) от величины по-

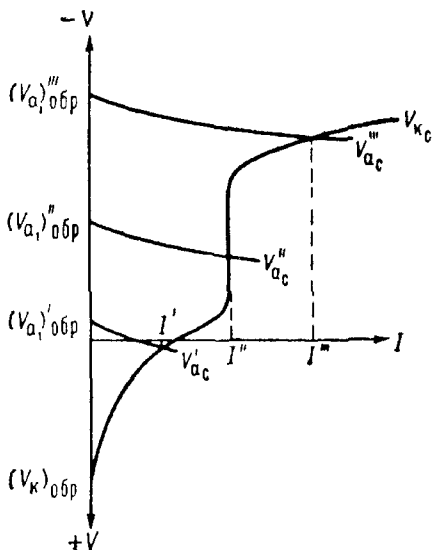


Рис. 255. Поляризационная диаграмма, поясняющая типичные случаи влияния природы и величины поверхности катодного контакта на коррозию основного (анодного) металла в условиях преимущественного катодного контроля коррозионного процесса ($V_{Kc} \approx V_{H_2}$; $V_{a_c} \approx V_{a_1}$)

Скорость коррозии металлов в контакте друг с другом (при отношении площадей 1 : 1)
в неподвижной морской воде (по Ф. Б. Сломанской)

Основной металл	Скорость коррозии основного металла, г/(м ² ·ч), в контакте с металлами										
	без кон- такта	Ст3	X17	X18H9T	СЧ36	высоко- хроми- стый чу- гун	Бр ОЦ 10—2	Бр АН 9—6	Бр АЖМ	баббит	цинк
Сталь:											
Ст3	0,045	—	0,075	0,073	0,031	0,058	0,080	—	0,081	—	0
X17	0	—	—	—	0	0,021	0,07	0,34	0,24	0	0
X18H9T	0,0004	0	—	—	0	—	—	—	—	—	0
Чугун серый СЧ36	0,062	0,073	0,12	0,14	—	—	0,23	—	—	—	—
Чугун высокохромистый	0,0007	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
Бронза:											
БрОЦ 10—2	1,03	0,0036	0	—	0,0036	—	—	—	—	—	0
БрАН 9—6	0,0065	—	0	—	—	—	—	—	—	—	0,0025
БрАЖМ (литая)	0,0098	0,0011	0	—	—	—	—	—	—	—	0
Баббит	0,01	—	0,043	—	—	—	—	—	—	—	—
Цинк	0,017	—	—	0,30	—	—	0,1	0,13	0,98	—	—

верхности контакта. Значение этих характеристик металла катодного контакта в различных условиях контактной коррозии можно пояснить с помощью схематической поляризационной коррозионной диаграммы, приведенной на рис. 255, для контактной коррозии металлов с преимущественным катодным контролем процесса: $(V_{\kappa})_{\text{обр}}V_{\kappa c}$ — суммарная катодная кривая для двух металлов в контакте друг с другом; $(V_{a1})'_{\text{обр}}V'_{ac}$, $(V_{a1})''_{\text{обр}}V''_{ac}$ и $(V_{a1})'''_{\text{обр}}V'''_{ac}$ — суммарные анодные кривые для двух металлов в различных условиях их контактной коррозии.

Если условия контактной коррозии металлов таковы, что суммарная анодная кривая $(V_{a1})'_{\text{обр}}V'_{ac}$ пересекается с суммарной катодной кривой $(V_{\kappa})_{\text{обр}}V_{\kappa c}$ в области значительной зависимости последней от перенапряжения катодного процесса (перенапряжения ионизации кислорода), например в точке 1, то нетрудно заметить, что величина суммарного коррозионного тока I' (который полностью или большая часть его приходится на основной металл) определяется ходом суммарных катодной (в основном) и анодной кривых. Суммарные же величины отличаются от кривых основного (анодного) металла на величину соответствующих токов металла катодного контакта, которые определяются ходом катодной (в основном) и анодной кривых этого металла. Ход катодной кривой металла катодного контакта определяется катодной поляризуемостью его катодных участков P_{κ_2} и величиной поверхности этих участков S_{κ_2} , а ход анодной кривой этого металла — его обратимым электродным потенциалом в данных условиях $(V_{a_2})_{\text{обр}}$, анодной поляризуемостью его анодных участков P_{a_2} и величиной поверхности этих участков S_{a_2} . Чем положительнее значения $(V_{Me_2})_{\text{обр}}$, тем меньше его анодные функции при контакте с другим металлом и больше катодные функции. Таким образом, эффективность ускоряющего действия металла катодного контакта на коррозию основного металла зависит от природы металла катодного контакта [его обратимого электродного потенциала в данных условиях $(V_{a_2})_{\text{обр}}$, поляризуемости электродных процессов P_{κ_2} и P_{a_2} и соотношения $S_{\kappa_2} : S_{a_2}$] и его поверхности S_2 . При этом в условиях преимущественного катодного контроля процесса коррозии главную роль будут играть $(V_{a_2})_{\text{обр}}$, S_{κ_2} и P_{κ_2} .

Если условия контактной коррозии металлов таковы, что суммарная анодная кривая $(V_{a1})''_{\text{обр}}V''_{ac}$ пересекается с суммарной катодной кривой $(V_{\kappa})_{\text{обр}}V_{\kappa c}$ в области диффузионного контроля последней, например в точке 2 (рис. 255), то нетрудно заметить, что величина суммарного коррозионного тока I'' (который полностью или большая часть его приходится на основной металл) определяется только ходом суммарной катодной кривой. Суммарная же катодная кривая отличается от катодной кривой основного (анодного) металла на величину катодного тока металла катодного контакта, который определяется только поверхностью катодных

участков S_{K_2} , практически равной в большинстве случаев диффузионного контроля процесса общей поверхности металла катодного контакта S_2 . Таким образом, эффективность ускоряющего действия металла катодного контакта на коррозию основного металла в условиях контроля процесса диффузией катодного деполаризатора (кислорода) определяется только величиной поверхности металла катодного контакта S_2 . Этим, в частности, объясняется близость значений скорости коррозии стали Ст3 в контакте со сталями Х17, Х18Н9Т и бронзами при одинаковой поверхности катодных контактов (см. табл. 53).

Если условия контактной коррозии металлов таковы, что суммарная анодная кривая $(V_{a1})_{обр} V_{ac}$ вновь пересекается с суммарной катодной кривой $(I_k)_{обр} V_{kc}$ в области значительной зависимости последней от перенапряжения катодного процесса (перенапряжения водорода), например в точке З (рис. 255), то так же, как и в первом случае, эффективность ускоряющего действия катодного контакта на коррозию основного (анодного) металла будет зависеть от природы металла катодного контакта (его обратимого электродного потенциала в данных условиях $(V_{a2})_{обр}$, поляризуемости электродных процессов P_{K_2} и I_1 и соотношения $S_{K_2} : S_{a2}$) и его поверхности S_2 . При этом в условиях преимущественного катодного контроля процесса коррозии главную роль будут играть $(V_{a2})_{обр}$, S_{K_2} и P_{K_2} .

Таким образом, ускоряющее действие катодного контакта на коррозию основного металла зависит от природы металла катодного контакта в двух случаях из трех рассмотренных и от поверхности катодного металла во всех случаях.

Контактная коррозия металлов тем опасней, чем больше отношение поверхностей катодного контакта и основного (анодного) металла, т. е. $S_2 \gg S_1$.

Для борьбы с контактной коррозией металлов используют следующие методы:

1) во избежание опасных контактов — конструирование металлических сооружений без опасных анодных деталей или участков с неблагоприятным отношением их поверхности к катодной поверхности сооружения ($S_a \ll S_k$);

2) электроизоляцию разнородных металлов в месте их контакта с помощью изолирующих прокладок (например, установка при клепке металлов прокладки из тиоколовой ленты или полиизобутилена, применение различных герметиков);

3) нанесение на поверхность катодных металлов покрытий из металлов, не опасных с точки зрения контактной коррозии (например, цинкование, которое еще лучше осуществить на всей поверхности конструкции), или электроизолирующего покрытия (например, фосфатирование поверхности с последующей окраской);

4) применение защитного (анодного) контакта, т. е. присоединение к конструкции анодного протектора металла (например,

цинка, магния или их сплавов), электродный потенциал и поверхность которого обеспечивают катодную поляризацию всех остальных металлов конструкции, т. е. перевод их в катоды.

Эффективность защитного действия анодного контакта тем больше, чем отрицательнее электродный потенциал, меньше анодная поляризуемость и больше поверхность металла анодного протектора.

Контакт в условиях возможного пассивирования

В условиях возможного наступления пассивности (в присутствии окислителя и при отсутствии активаторов) контакт с катодным металлом может обеспечить наступление пассивного состояния основного металла и значительно снизить при этом скорость его коррозии, т. е. является катодным протектором (см. с. 323). Контакт с анодным металлом в этих условиях затрудняет наступление пассивности основного металла, а если последний находится в пассивном состоянии, может его депассивировать, что приводит к увеличению его коррозии (см. с. 306).

9. ВНЕШНИЕ ТОКИ

Коррозия металла (который в простейшем случае является двухэлектродной системой) в электролитах представляет собой электрохимический процесс, скорость которого в значительной степени определяется поляризацией анодного и катодного электродных процессов, т. е. изменением их потенциалов под влиянием протекающего в данной гальванической системе тока, генерируемого в процессе коррозии.

Если через корродирующий металл пропускать постоянный электрический ток (анодного или катодного направления) от внешнего источника (например, гальванической батареи или аккумулятора), т. е. поляризовать металл анодно или катодно, то будут наблюдаться такие же явления, как и при анодной или катодной поляризации, вызванной контактированием корродирующего металла с другим, более электроположительным или более электроотрицательным металлом (см. с. 290 и 292, а также с. 320 и 321). Для работы электродов на поверхности корродирующего металла безразлично, каким образом производится нагружение их током.

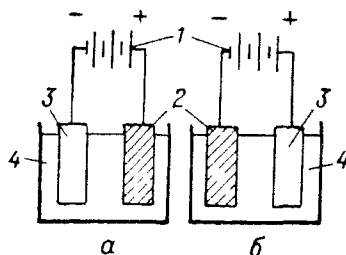
Поляризация внешним постоянным током в обычных условиях

При анодной поляризации корродирующего металла от внешнего источника постоянного тока (при подключении его к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока, а вспомогательного электрода из любого электропроводящего материала к отрицательному полюсу — рис. 256, а) обычно увеличи-

вается растворение металла. Оно возрастает с повышением анодной плотности тока и одновременно сопровождается разностным эффектом, т. е. уменьшением растворения металла в результате работы его микропар, которое также зависит от анодной плотности тока.

Рис. 256. Схема подключения металла к источнику постоянного тока:

а — при анодной поляризации; б — при катодной поляризации; 1 — источник постоянного тока, 2 — металл; 3 — вспомогательный электрод; 4 — электролит



При катодной поляризации корродирующего металла от внешнего источника постоянного электрического тока (при подключении его к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, а вспомогательного электрода из любого электропроводящего материала к положительному полюсу — рис. 256, б) в большинстве случаев наблюдается защитный эффект, т. е. умень-

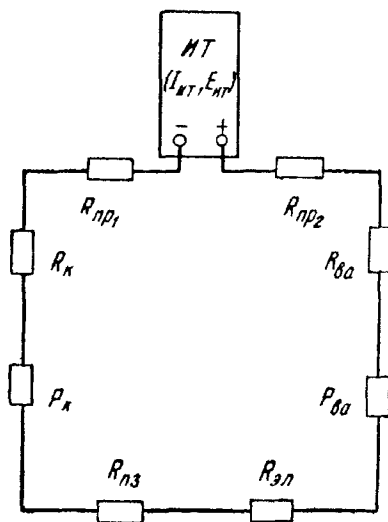


Рис 257. Электрическая схема катодной защиты: ИТ — источник постоянного тока; $R_{к}$ — катодная поляризуемость защищаемой конструкции, $R_{в. а}$ — анодная поляризуемость вспомогательного анода; сопротивления: $R_{кп1}$ и $R_{кп2}$ — сопротивление соединительных проводов; $R_{к}$ — то же, защищаемой конструкции; $R_{из}$ — то же, защитного изолирующего покрытия; $R_{эл}$ — то же, электролита между защищаемой конструкцией и вспомогательным анодом; $R_{в. а}$ — то же, вспомогательного анода

шение коррозии металла. Этот эффект возрастает с увеличением катодной плотности тока вплоть до полного прекращения электрохимической коррозии, когда потенциал катодно поляризуемого металла достигает значения его обратимого потенциала в данных условиях или станет отрицательнее этого значения. Защитный эффект при катодной поляризации металла от внешнего источника постоянного электрического тока находит широкое практическое использование в виде так называемой катодной электрохимической защиты (электрозащиты) — рис. 257.

Расчет катодной защиты при помощи внешнего источника постоянного тока, т. е. определение параметров $I_{нт}$ и $E_{нт}$ источ-

ника постоянного тока, приведена рис. 258. Сила тока, необходимая для полной защиты корродирующей системы, которая рассматривается как двухэлектродная система, находится как абсцисса точки I пересечения горизонтали, проведенной через $V - (V_{Me})_{обр}$ с идеальной $(V_k)_{обр}$ ba или реальной V_x ba катодной поляризационной кривой для конструкции без защитного изолирующего покрытия (рис. 258, a) или точки f пересечения той же

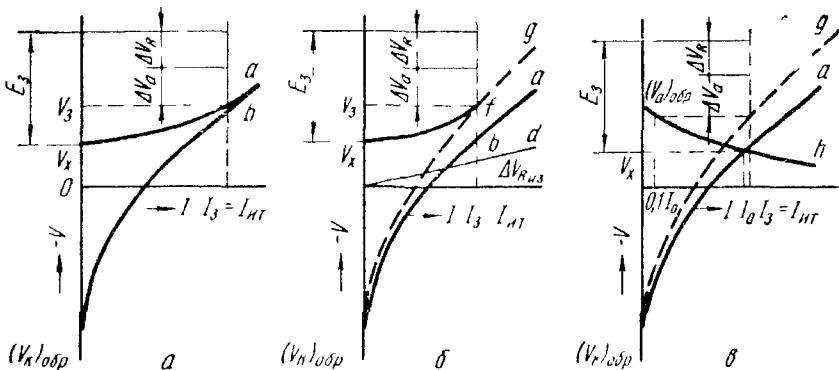


Рис. 258 Графический расчет катодной защиты металлической конструкции от коррозии

a — без защитного изолирующего покрытия, $б$ — с изолирующим защитным покрытием, $в$ — то же, при 90% ной защите

горизонтالي с реальной катодной поляризационной кривой V_x fg или с суммарной поляризационной кривой $(V_k)_{обр}$ $ba + \Delta V_{нз}$ (где $\Delta V_{нз} = R_{нз} I$) для конструкции с защитным изолирующим покрытием (рис. 258, $б$). При расчете неполной (например, 90%-ной) защиты определение этого тока показано на рис. 258, $в$ (точка f).

Для определения напряжения E_3 , необходимого для защиты конструкции, надо добавить к V_3 значение анодной поляризации вспомогательного анода ΔV_a при данной силе тока $I_{нт}$ и произведение последней на сумму всех остальных сопротивлений в цепи защиты и вычесть начальный потенциал конструкции:

$$E_3 = V_3 + \Delta V_a + \Delta V_R - V_x, \quad (690)$$

где

$$\Delta V_R = I_{нт} (R_k + R_{эл} + R_{га} + R_{пр}). \quad (691)$$

Если вспомогательный анод сделан не из того металла, что конструкция, для определения $E_{нт}$ нужно еще прибавить разность начальных (без тока) потенциалов вспомогательного анода $V_{ва}$ и защищаемой конструкции V_x , т. е.

$$E_{нт} = V_3 + \Delta V_a + \Delta V_R + (V_{га} - V_x) - V_x. \quad (692)$$

Поляризация внешним постоянным током в условиях возможного пассивирования

В условиях возможного наступления пассивности (в присутствии окислителя и при отсутствии депассиваторов) *анодная поляризация металла* от внешнего источника постоянного электрического тока (см. с. 321) может вызвать наступление пассивного состояния при достижении определенного значения эффективного потенциала металла и тем самым значительно снизить коррозию металла. Этот эффект также находит практическое использование в виде так называемой анодной электрохимической защиты.

Расчет анодной защиты при помощи внешнего источника тока сводится к определению параметров источника постоянного тока для двух режимов его работы: 1) при анодной пассивации защищаемой конструкции; 2) при поддержании пассивного состояния конструкции.

Для анодной пассивации конструкции необходимый ток $I'_{нт} = I_{гп}$ берется из соответствующей анодной кривой (рис. 259). Необходимое напряжение складывается из $\Delta V'_a$, $\Delta V'_{вк}$ и $\Delta V'_R$ при данной силе тока $I'_{нт}$, т. е.

$$E'_з = \Delta V'_a + \Delta V'_{вк} + I'_{нт} (R_a + R_{вк} + R_{эл} + R_{пр}). \quad (693)$$

$\Delta V'_a$ и $\Delta V'_{вк}$ берутся из графика реальных кривых поляризации $\Delta V = f(I)$ (рис. 259), а R_a , $R_{вк}$, $R_{эл}$ и $R_{пр}$ дополнительно рассчитываются.

Если вспомогательный катод сделан не из того металла, что защищаемая конструкция, то к найденному защитному напряжению $E'_з$ нужно еще прибавить разность начальных (без тока) потенциалов вспомогательного катода $V_{вк}$ и защищаемой конструкции V_x , т. е. $(V_{вк} - V_x)$.

Для поддержания пассивного состояния конструкции при потенциале $V_з$, соответствующем средней части области полной пассивности, необходим ток $I''_{нт} = I_{пп}$, а необходимое напряжение $E''_з$ или $E''_{нт}$ рассчитывается так же, как показано выше, но для нового значения тока, т. е. $\Delta V''_a$ и $\Delta V''_{вк}$ берутся из графика для $I''_{нт}$, а $\Delta V'_R$ рассчитывается для этого же значения тока.

Для контроля за потенциалом защищаемой конструкции в электролит вводится электрод сравнения, а подключение его, защищаемой конструкции и вспомогательного катода к потенциостату

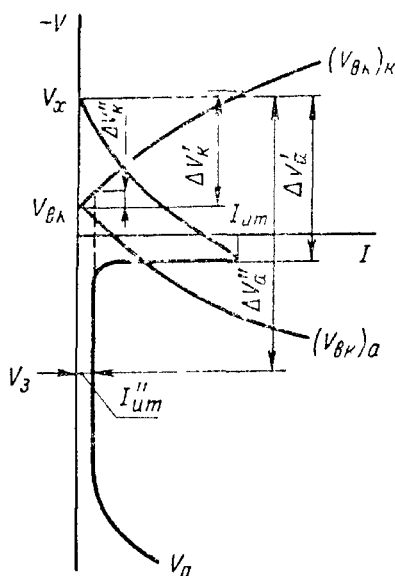


Рис. 259. Графический расчет анодной защиты металлической конструкции от коррозии

обеспечивает автоматическое поддержание постоянства, необходимого для защиты конструкции потенциала.

Катодная поляризация от внешнего источника постоянного электрического тока, пассивного в данных условиях металла, особенно в присутствии депассиваторов (например, активных ионов Cl^-), может депассивировать металл и тем самым значительно увеличивать его коррозию (см. с. 320).

Поляризация внешним постоянным током в присутствии ингибиторов (замедлителей) коррозии

По данным И. Л. Розенфельда и Л. И. Антропова, катодная поляризация металла от внешнего источника тока может существенно изменить скорость его коррозии в результате десорбции анионов или адсорбции катионов, которые повышают поляризацию катодного процесса, особенно резко при переходе потенциала нулевого заряда данного металла. Таким образом, катодная поляризация повышает эффективность катионных ингибиторных добавок, а эти добавки могут повысить эффективность катодной электрохимической защиты металлов, снижая значение необходимого защитного тока. Так, защитный ток для железа в 1-н. H_2SO_4 в присутствии 0,1 г/л трибензиламина $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$ уменьшается в 14 раз. При катодной поляризации замедляющее действие могут оказывать такие катионные добавки, которые обычно не являются ингибиторами коррозии.

Катодная поляризация металла с положительно заряженной поверхностью (т. е. с $\varphi > 0$) сдвигает его потенциал к нулевой точке, что способствует адсорбции молекулярных ингибиторных добавок и повышает эффективность их действия.

Комбинация катодной поляризации с анионными ингибиторными добавками не дает результатов. Повышение эффективности действия этих добавок возможно в результате анодной поляризации.

Значительная доля растворения ряда металлов и сплавов в кислотах по химическому механизму ограничивает эффект катодной электрохимической защиты этих металлов. Как показали Н. П. Жук, Г. Г. Пенев и А. П. Ботнева, *комбинированная катодно-ингибиторная защита* ($V_x = 0,55$ В, 5 г/л катапина А) позволяет достигнуть полной защиты железа от коррозии в соляной кислоте при наличии значительной (до 26%) доли растворения железа по химическому механизму.

Вторичные эффекты поляризации внешним постоянным током

Внешняя поляризация металла изменяет рН раствора в приэлектродной области. Анодная поляризация сопровождается подкислением раствора, а катодная его подщелачиванием. Эти вто-

ричные эффекты поляризации металлов внешним электрическим током могут в ряде случаев существенно повлиять на коррозионную стойкость металла (см. с. 342).

Поляризация внешним переменным током

Поляризация внешним переменным током железа, олова, меди и цинка в различных средах, как показали исследования Ю. Н. Михайловского и М. А. Толстой, увеличивает их коррозию; наблюдаемый при этом материальный коррозионный эффект определяется суммарной скоростью катодных реакций, не связанных с разрядом собственных ионов этих металлов, в катодный полупериод переменного тока.

Электроотрицательные металлы (Al, Mg, Zr) коррозионно неустойчивы при их поляризации переменным током в галоидных средах, что связано с исключением возможности разряда собственных ионов этих металлов в катодный полупериод тока.

Поляризация переменным током металлов, склонных к пассивированию, как правило, затрудняет процесс пассивации вследствие периодического восстановления пассивирующих слоев на этих металлах в катодный полупериод тока.

10. БЛУЖДАЮЩИЕ ТОКИ

Электрический ток, протекающий через электролит, в котором находится металлическая конструкция (например, в морской воде или во влажном грунте), влияет на скорость и характер распределения коррозионного разрушения, так как он попадает на металлическую конструкцию и затем стекает в электролит. Если электрический ток постоянный, то участки металла, где положительные заряды (катионы) выходят в электролит, являются анодами (см. рис. 132, *к*) и подвергаются *электрокоррозии* — дополнительному растворению, пропорциональному этому току. Участки, где положительные заряды переходят из электролита в металл, являются катодами, на которых протекает катодный процесс, что в какой-то степени снижает скорость их коррозионного разрушения. Примером электрокоррозии металлов может служить местное коррозионное разрушение подземных стальных трубопроводов блуждающими постоянными токами, возникновение и механизм действия которых схематически показаны на рис. 260.

Источниками блуждающих постоянных токов являются электрические железные дороги и трамваи, работающие на постоянном токе, гальванические установки, электрозаземление постоянного тока и др.

Переменный блуждающий ток также коррозионно опасен, но в меньшей степени, чем постоянный.

Борьбу с коррозией металлических конструкций блуждающими токами ведут различными способами: уменьшением или полным

устранением блуждающих токов (их утечки в грунт или другой электролит). электродренажем подземных металлических сооружений (отводом блуждающих токов к источнику этих токов), нанесением на металлические сооружения защитных изолирующих покрытий (например, битумных или полиэтиленовых), электрохимической (катодной) защитой и др.

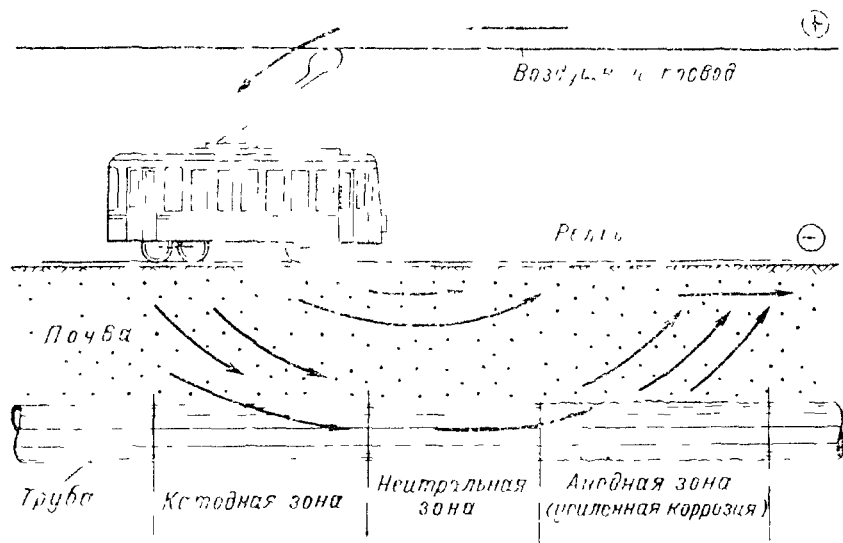


Рис. 260. Схема возникновения и механизм блуждающих токов

11. УЛЬТРАЗВУК

При воздействии ультразвука на корродирующий в электролите металл этой системе сообщается большая механическая энергия и могут наблюдаться (при достаточной мощности налагаемого ультразвука) явления кавитации, сопровождающиеся местным электрическим разрядом (стенки кавитационных пузырьков несут положительный заряд, а капельки жидкости в них — отрицательный заряд) и местными перепадами температуры и давления.

Воздействие ультразвука на химические, в том числе и коррозионные, процессы, связано не только с чрезвычайно сильным перемешиванием жидкой среды (особенно в режиме кавитации), но и с активацией молекул под воздействием кавитации и возникающих перепадов температуры и давления. Какую-то роль при этом могут играть и электрические явления.

Воздействие ультразвука на электрохимические процессы, включающие и процессы электрохимической коррозии металлов, складывается из целого ряда эффектов: 1) перемешивания, которое устраняет концентрационную поляризацию; 2) активационного воздействия на реагирующие частицы и внедрения их в двойной электрический слой (изменение состояния ионных атмосфер и гидратации частиц, преимущественная ориентация ионов и молекул); 3) влияния на переход электронов (за счет возбуждения

электронных оболочек реагирующих частиц); 4) десорбционного и диспергирующего воздействия; 5) местного повышения температуры и давления; 6) создания механической напряженности и др. Преобладание одного или нескольких из перечисленных факторов, а также характер контроля коррозионного процесса определяют различные конечные эффекты воздействия ультразвука на корродирующую систему.

Так, ультразвук облегчает электролитическое выделение водорода и кислорода. Наложение ультразвука ускоряет в десятки раз растворение алюминия в растворах NaOH, облегчая растворение и удаление образующейся пленки $Al(OH)_3$. Опыты по растворению алюминия в растворах HCl показали, что ультразвук малой интенсивности оказывает слабое поляризующее воздействие, а большой интенсивности — сильное деполаризующее воздействие.

Ультразвук в одних случаях затрудняет наступление пассивности металлов (при анодном растворении железа, меди, кадмия, стали X18H9) в результате десорбции кислорода и диспергирования защитных пленок, а в других случаях (Al и Ni в Na_2SO_4 , Fe в $NaOH + Cl^-$) облегчает пассивацию, по-видимому, из-за удаления с поверхности металла активаторов.

Ультразвук в режиме кавитации в какой-то мере приближается к облучению, вызывая *радиационные эффекты* (продукты радиолиза).

12. ОБЛУЧЕНИЕ

Радиоактивное излучение¹ в ряде случаев значительно увеличивает скорость коррозии металлов, часто заметно не влияет на коррозионные процессы, а иногда даже оказывает защитное действие.

Основными составляющими радиоактивного излучения являются нейтроны, протоны, дейтроны, α -частицы, β -частицы и γ -излучение. Радиационные эффекты сводятся к действию излучения на металлы, коррозионную среду и процесс их взаимодействия, т. е. на электрохимическую коррозию металлов.

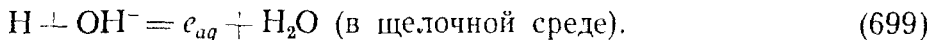
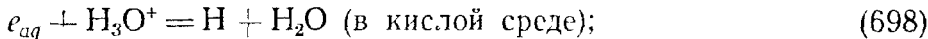
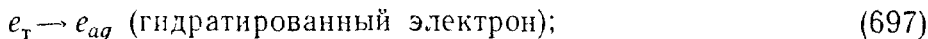
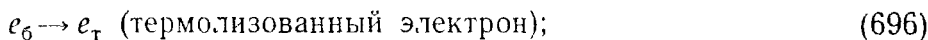
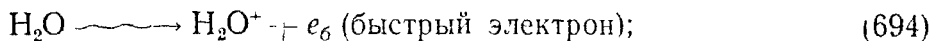
Действие излучения на металлы состоит в нарушении их кристаллической решетки при упругих столкновениях с ядрами атомов тяжелых металлов и при термических преобразованиях, что приводит к изменению ряда свойств: понижению пластичности и возрастаанию сопротивления пластической деформации, росту электропроводности, ускорению процессов диффузии, инициированию фазовых превращений в металле.

Действие излучения на коррозионную среду (радиолиз) является процессом ионизации и возбуждения в результате поглощения энергии излучения, что изменяет химический потенциал корро-

¹ Б я л о б ж с с к и й А. В. Радиационная коррозия. М., «Наука», 1967. 216 с. с ил.

зионной среды и приводит к распаду молекул на атомы и радикалы.

Под *радиолизом воды* принято подразумевать образование под воздействием излучения различных частиц:



Образование этих частиц приводит к протеканию между ними, водой и растворенными веществами разнообразных реакций, например:



и многих других.

H_2O_2 и H_2 являются *долгоживущими*, а радикалы OH , H , HO_2 и гидратированный электрон e_{aq} — *короткоживущими* (доли секунды) продуктами.

Для коррозионных процессов существенно появление в водных растворах сильных окислителей: H_2O_2 , OH и HO_2 и восстановителей: e_{aq} , H , H_2 .

В отличие от процессов газовой коррозии металлов, для которых влияние излучения не существенно, действие излучения на процесс электрохимической коррозии металлов $\mathcal{E}_{\text{изл}}$ является заметной функцией трех факторов:

$$\mathcal{E}_{\text{изл}} = f(\mathcal{E}_p, \mathcal{E}_d, \mathcal{E}_f), \quad (707)$$

где \mathcal{E}_p — радиолизный эффект, обусловленный изменением химического потенциала коррозионной среды в результате ее радиолиза; \mathcal{E}_d — деструктурирующий эффект — изменение структуры (деструкция, образование дефектов) защитной пленки в результате ее бомбардировки облучающими частицами; \mathcal{E}_f — фоторадиационный эффект — изменение полупроводниковых свойств окисных пленок при поглощении энергии излучения.

Радиолизный эффект облегчает протекание катодного процесса в результате образования окислителей-деполяризаторов (H_2O_2 ,

ОН, НО_2). Облучение обычно сдвигает потенциал металла V_{Me} в положительную сторону при таком облегчении катодного процесса. Наличие окисной пленки и перемешивания уменьшает этот эффект.

Возможно и облегчение анодных реакций (окисление продуктов радиолиза воды, снижение перенапряжения ионизации металла), но этот эффект незначителен, когда анодная поляризация вообще мала.

Облучение интенсифицирует работу коррозионных микроэлементов, что имеет практическое значение для контактной коррозии металлов.

Деструктурирующий эффект может быть весьма значительным, заметно изменяя характер поверхности металла (возрастание диффузии и ионной проводимости в окисной пленке) вплоть до полной потери защитных свойств окисных пленок.

Фоторадиационный эффект, приводящий к образованию дополнительного количества носителей тока определенного типа, может ускорять коррозию металлов в результате облегчения катодного процесса или образования окислов p -типа (на Cu , Ni , Fe), но может и замедлять коррозию металлов образованием окислов n -типа, снижая перенапряжение кислорода, т. е. облегчая протекание анодного процесса, не связанного с разрушением металла. Вообще влияние этого эффекта незначительно.

Влияние облучения на коррозию металлов в электролитах довольно разнообразно, поэтому с характере этого влияния нет единого мнения. Часть исследователей считает, что облучение усиливает коррозию алюминия и его сплав в агрессивных по отношению к окислам алюминия средах, в том числе и в горячей воде (рис. 261), другие исследователи утверждают, что под воздействием облучения коррозия значительно не усиливается, а иногда даже затормаживается.

На цирконий и его сплавы ускоряющее влияние излучения наблюдается только при большой интенсивности нейтронного облучения [$\approx 10^{13}$ нейтрон ($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)], что обусловлено большой устойчивостью защитной пленки. На коррозию титана оказывают влияние большие частицы.

Облучение, облегчая протекание катодного процесса, ускоряет коррозию железа в два-четыре раза и усиливает коррозию меди и ее сплавов в растворах кислот.

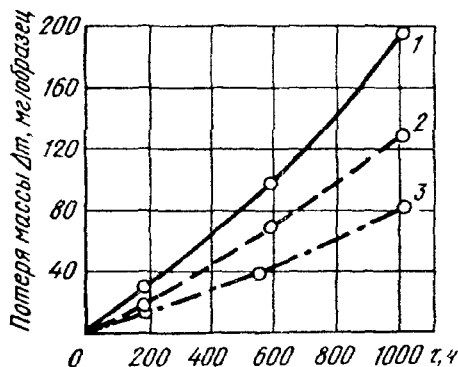


Рис. 261. Влияние γ -излучения [мощность дозы $4 \cdot 10^{16}$ эВ/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$] на коррозию технического алюминия в 1-н H_2SO_4 при 25°C :

1 — под воздействием облучения; 2 — под воздействием продуктов радиолиза среды; 3 — без облучения

На коррозию хромоникелевых сталей типа Х18Н9 облучение оказывает различное влияние, в том числе и пассивирующее действие продуктами радиолиза и уменьшение щелевой коррозии. Вообще эта сталь является наиболее устойчивой к влиянию излучения.

Таким образом, ускоряющее действие излучения на коррозионные процессы связано главным образом с влиянием деструктурирующего эффекта, ухудшающего защитные свойства окисных пленок в агрессивных средах (Al, Zr, Ti), и деполаризующим действием продуктов радиолиза (Fe, Cu). Наиболее устойчивыми к влиянию излучения из технических сплавов являются хромоникелевые стали.

Глава 19

АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Атмосферная коррозия металлов является самым распространенным видом коррозии. Примерно 80% металлических конструкций эксплуатируются в атмосферных условиях: машины и разное металлическое оборудование промышленных предприятий, сельскохозяйственные машины, стальные мосты, каркасы и металлические кровли зданий, различные виды транспорта и др.

Атмосферной коррозией металлов и ее теории посвящены исследования В. А. Кистяковского, Вернона, Хадсона, Эванса, Г. В. Акимова, С. Г. Веденкина, Н. Д. Томашова, И. Л. Розенфельда¹ и многих других ученых.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ И МЕХАНИЗМ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Основным фактором, определяющим механизм и скорость атмосферной коррозии, является степень увлажненности поверхности корродирующих металлов. По *степени увлажненности корродирующей поверхности металлов* различают следующие типы атмосферной коррозии металлов:

1) *мокрую атмосферную коррозию* — коррозию при наличии на поверхности металла видимой пленки влаги. Атмосферная коррозия этого типа наблюдается при относительной влажности воздуха около 100%, когда имеется капельная конденсация влаги на поверхности металла, а также при непосредственном попадании влаги на металл (дождь, обливание конструкции водой и т. п.);

2) *влажную атмосферную коррозию* — коррозию при наличии на поверхности металла тончайшей, невидимой пленки влаги, которая образуется в результате капиллярной, адсорбционной или

¹ Розенфельд И. Л. Атмосферная коррозия металлов. М., Изд-во АН СССР, 1960. 372 с. с ил.

химической конденсации при относительной влажности воздуха ниже 100%;

3) *сухую атмосферную коррозию* — коррозию при полном отсутствии пленки влаги на поверхности металла.

Деление это условное, так как в практических условиях возможны взаимные переходы одного типа коррозии в другой. На рис. 262 приведена качественная зависимость скорости атмосферной коррозии металлов от толщины слоя влаги на поверхности корродирующего металла.

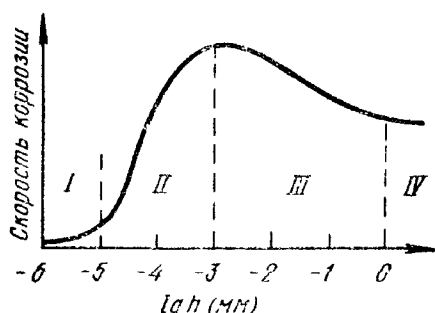


Рис. 262. Характер зависимости скорости атмосферной коррозии металла от толщины слоя влаги h на поверхности металла:

I — область сухой атмосферной коррозии ($h = 10 \div 100 \text{ \AA}$), II — область влажной атмосферной коррозии ($h = 100 \div 1000 \text{ \AA}$); III — область мокрой атмосферной коррозии ($h = 1 \text{ мкм} \div 1 \text{ мм}$); IV — коррозия при полном погружении в электролит ($h > 1 \text{ мм}$)

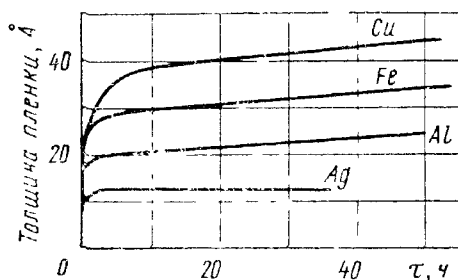


Рис. 263. Кинетика роста окисных пленок на различных металлах в кислороде или сухом воздухе при комнатной температуре

По механизму протекания процесса атмосферная коррозия подразделяется на *электрохимическую* (мокрую и влажную атмосферную коррозию) и *химическую* (сухую).

Механизм *сухой атмосферной коррозии металлов* аналогичен химическому процессу образования и роста на металлах пленок продуктов коррозии, описанному в ч. I. Процесс сухой атмосферной коррозии металлов сначала протекает быстро, но с большим торможением во времени так, что через некоторое время, порядка нескольких или десятков минут, устанавливается практически постоянная и очень незначительная скорость (рис. 263), что обусловлено невысокими температурами атмосферного воздуха. Так образуются на металлах в кислороде или сухом воздухе тонкие окисные пленки, и поверхность металлов тускнеет. Если в воздухе содержатся другие газы, например сернистые соединения, защитные свойства пленки образующихся продуктов коррозии могут снизиться, а скорость коррозии в связи с этим несколько возрасти. Однако, как правило, сухая атмосферная коррозия не приводит к существенному коррозионному разрушению металлических конструкций.

Мокрая атмосферная коррозия металлов по своему механизму приближается к электрохимической коррозии при полном погружении металла в электролит, отличаясь от нее меньшей затрудненностью диффузии кислорода тонкими слоями электролита и на-

личнем энергичного самоперемешивания электролита в этих тонких слоях конвекцией. Этот вид атмосферной коррозии металлов протекает, по данным И. Л. Розенфельда, с преимущественным катодным контролем при основной роли диффузии кислорода.

2. КОНДЕНСАЦИЯ ВЛАГИ НА ПОВЕРХНОСТИ КОРРОДИРУЮЩЕГО МЕТАЛЛА

Видимая пленка влаги на поверхности металла, приводящая к протеканию мокрой атмосферной коррозии, возникает в результате непосредственного попадания электролита на поверхность металла (дождь, обливание конструкции водой или другим электролитом) или физической капельной конденсации влаги, которая происходит при относительной влажности воздуха, близкой к 100%.

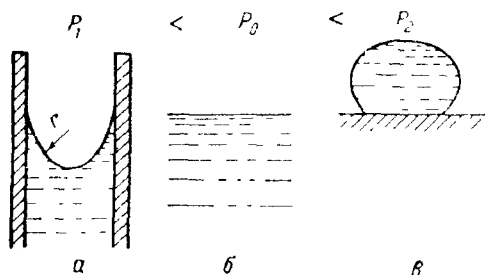


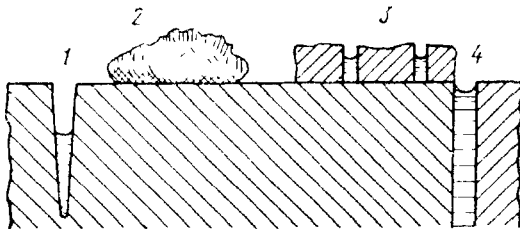
Рис. 264. Влияние формы поверхности жидкости на давление насыщенных паров: *а* — вогнутый мениск, *б* — плоский мениск; *в* — выпуклый мениск

сферического воздуха ниже 100%. Причиной появления пленки влаги являются следующие три процесса:

1. *Капиллярная конденсация влаги* обусловлена зависимостью давления паров, насыщающих пространство, от формы поверхности и степени кривизны мениска жидкости, над которым уста-

Рис. 265. Возможные центры капиллярной конденсации влаги при атмосферной коррозии металла:

1 — микрощели на поверхности металла; 2 — твердые частицы на поверхности металла; 3 — поры в пленке продуктов коррозии; 4 — зазоры между деталями конструкции



навливается равновесное давление паров. Как показано на рис. 264 равновесное давление насыщенных паров наибольшее над выпуклым мениском, а наименьшее — над вогнутым мениском, причем зависимость последнего от радиуса кривизны вогнутого мениска r определяется уравнением Томсона:

$$p_1 = p_0 \exp\left(-\frac{2\sigma v_M}{RT r}\right), \quad (708)$$

где p_1 и p_0 — давление насыщенного пара над вогнутым и плоским мениском соответственно; σ — поверхностное натяжение жидкости; v_M — молярный объем жидкости; R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура; r — радиус кривизны вогнутого мениска.

С уменьшением радиуса кривизны вогнутого мениска уменьшается давление насыщенных водяных паров над этим мениском (табл. 54).

Таким образом, наличие капилляров со смачивающимися стенками приводит к конденсации водяного пара, не насыщенного по отношению к плоскому мениску жидкости. Подобными капиллярами на поверхности корродирующего металла являются: микро-

Таблица 54

Зависимость давления насыщенного водяного пара p_1 от радиуса кривизны вогнутого мениска r при 25° С

r , см	p_1 , мм рт. ст.	$\frac{p_1}{p_0}$	Относительная влажность, %
∞	23,8	1,00	100
10^{-5}	23,5	0,99	99
10^{-6}	21,4	0,90	90
$5 \cdot 10^{-7}$	19,3	0,81	81
$2 \cdot 10^{-7}$	14,1	0,59	59
10^{-7}	8,3	0,35	35

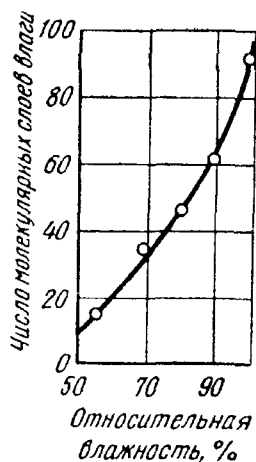


Рис. 266. Зависимость толщины адсорбционной пленки влаги на чистой тонкошлифованной поверхности железа от относительной влажности атмосферного воздуха

щели на поверхности металла, осевшие на поверхности металла твердые частицы (пылинки), поры в окисной пленке или продуктах коррозии металла, зазоры между деталями конструкции (рис. 265).

2. Адсорбционная конденсация влаги обусловлена проявлением адсорбционных сил на поверхности металла и способна создавать слои влаги толщиной до нескольких десятков молекулярных слоев (рис. 266). Кроме того, согласно уравнению (708), потенциал мениска равен $\frac{2\sigma v_M}{r}$, т. е. обратно пропорционален радиусу кривизны мениска, а потенциал адсорбционных сил, как показывают соответствующие расчеты, обратно пропорционален кубу радиуса. Поэтому если в широких капиллярах преобладает капиллярная конденсация влаги, то в тонких капиллярах преобладает эффект действия адсорбционного поля.

3. Химическая конденсация влаги — продолжение развития адсорбционной конденсации в виде химического взаимодействия продуктов коррозии с водой с образованием гидратированных соединений, которым соответствует пониженное давление насыщен-

ного водяного пара. Ниже приведены данные о давлении водяных паров (мм рт. ст.), находящихся в равновесии с кристаллогидратами CuSO_4 при 25°C :

Чистая H_2O	23,8
Насыщенный раствор CuSO_4	23,1
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7,4
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,6
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4$	0,8

Кроме того, дальнейшую конденсацию влаги облегчает наличие на поверхности металла пленки раствора соли, которому также соответствует пониженное давление насыщенного водяного пара (табл. 55).

Таблица 55

Давление водяных паров над насыщенными водными растворами солей при 20°C

Насыщенный раствор соли	$p_{\text{H}_2\text{O}}$, мм рт. ст.	Относительная влажность, %	Насыщенный раствор соли	$p_{\text{H}_2\text{O}}$, мм рт. ст.	Относительная влажность, %
ZnCl_2	0,23	10	Na_2SO_4	1,89	81
CaCl_2	0,82	35	KCl	2,00	86
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0,98	42	ZnSO_4	2,12	91
NH_4NO_3	1,56	67	KNO_3	2,17	93
NaCl	1,82	78	K_2SO_4	2,31	99

3. ОСОБЕННОСТИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И ЕЕ КОНТРОЛИРУЮЩИЙ ПРОЦЕСС

Особенности атмосферной коррозии металлов связаны с малой толщиной слоя электролита на поверхности корродирующего металла. Электролитом при этом является как сама влага, так и увлажненный слой продуктов коррозии металла.

Для атмосферной коррозии металлов характерна *легкость доступа кислорода к поверхности корродирующего металла*, которая обусловлена малой затрудненностью диффузии кислорода тонкими слоями электролита и наличием энергичного самоперемешивания электролита в тонких слоях конвекций. Это приводит к тому, что атмосферная коррозия металлов даже под кислой тонкой пленкой влаги протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Вместе с тем легкость доступа кислорода к поверхности металла облегчает наступление пассивного состояния металла. Таким образом, с уменьшением толщины слоя электролита катодный процесс атмосферной коррозии металла облегчается, а анодный процесс затрудняется.

При очень малых толщинах пленки влаги (адсорбционных пленках) возможно торможение катодной деполяризационной реак-

ции и анодной реакции гидратации ионов из-за недостатка воды для их осуществления.

Малые толщины слоя электролита при атмосферной коррозии металлов приводят к заметному увеличению омического сопротивления электролита при работе коррозионных микропар.

Как уже указывалось (гл. 14, § 8), атмосферная коррозия металлов, в частности сплавов на железной основе, протекает со смешанным катодно-анодным-омическим контролем, который в зависимости от толщины, состава и электропроводности пленки электролита и природы корродирующего металла может переходить

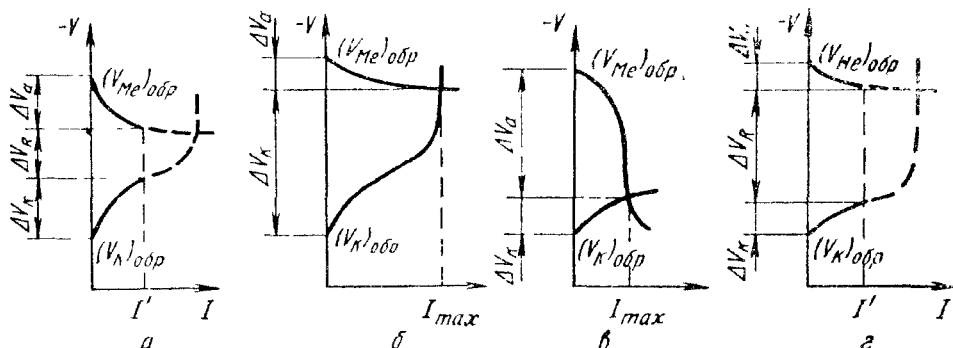


Рис. 267. Поляризационные коррозионные диаграммы для основных практических случаев контроля атмосферной коррозии металлов:

а — смешанный катодно-анодно-омический контроль; б — преимущественный катодный контроль; в — преимущественный анодный контроль; г — преимущественный омический контроль

в преимущественно катодный контроль (мокрая атмосферная коррозия) или в преимущественно анодный контроль (влажная атмосферная коррозия легко пассивирующихся металлов при отсутствии депассиваторов), или в преимущественно омический контроль (работа более протяженных пар под тонкой пленкой чистой воды), как это показано на рис. 267.

4. ФАКТОРЫ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

На скорость атмосферной коррозии металлов оказывает влияние целый ряд факторов.

Влажность воздуха является одним из главных факторов, способствующих образованию на поверхности металла пленки влаги, что приводит к его электрохимической коррозии, скорость которой возрастает с увеличением относительной влажности воздуха (рис. 268). При этом в большинстве практических случаев (загрязненный воздух) скорость коррозии многих металлов резко увеличивается только по достижении некоторой определенной относительной влажности воздуха (называемой иногда критической влажностью), при которой появляется сплошная пленка влаги на корродирующей поверхности металла в результате конденсации воды за

счет гидратирования находящихся на этой поверхности солевых и других пленок продуктов коррозии или капиллярной конденсации. Величина критической влажности значительно изменяется в зависимости от состояния поверхности металла и состава атмосферы (табл. 56).

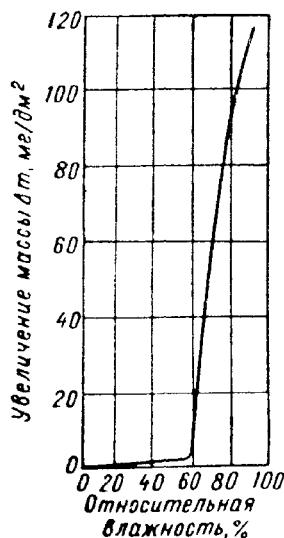
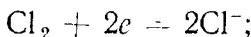
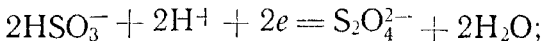


Рис 268 Влияние относительной влажности воздуха на скорость атмосферной коррозии железа в воздухе с 0,01% SO₂ в течение 55 суток

Примеси воздуха очень сильно влияют на скорость атмосферной коррозии металлов:

а) *посторонние*, не входящие в элементарный состав воздуха, *газы* (SO₂, SO₃, H₂S, NH₃, Cl₂, HCl), попадая в пленку влаги на поверхности корродирующего металла, увеличивают ее электропроводность и гигроскопичность продуктов коррозии (например, SO₃, HCl), действуют как депассиваторы (например, HCl, SO₂) или комплексообразователи (например, NH₃), а также как катодные деполяризаторы (например, SO₂, Cl₂):



б) *твердые частицы*, попадающие из воздуха на корродирующую поверхность металла, могут быть сами *коррозионными*, например NaCl, Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, действуя как депассиваторы (NaCl, Na₂SO₄) или комплексообразователи [(NH₄)₂SO₄], а также увеличивая электропроводность пленки электролита и гигроскопичность продуктов коррозии, *адсор-*

Т а б л и ц а 56

Критическое значение относительной влажности воздуха при различном состоянии поверхности металлов (по Вернону и др.)

Металл	Состояние поверхности металла и состав атмосферы	Критическая влажность, %
Fe	Чистая, в чистом воздухе	Около 100
	Чистая, в воздухе с 0,01% SO ₂	70
	Предварительно слегка прокорродировавшая в H ₂ O	65
	Предварительно прокорродировавшая в 3%-ном растворе NaCl	55
Cu	Предварительно слегка прокорродировавшая в чистом воздухе	87
	Предварительно обработанная газом SO ₂	80
	Чистая, в воздухе с добавкой паров I ₂	30—40

бентами (например, частицы угля), облегчающими адсорбцию различных газов и влаги из воздуха и конденсацию влаги в результате увеличения капиллярной конденсации, и инертными (например, песок), облегчающими капиллярную конденсацию влаги (рис. 269).

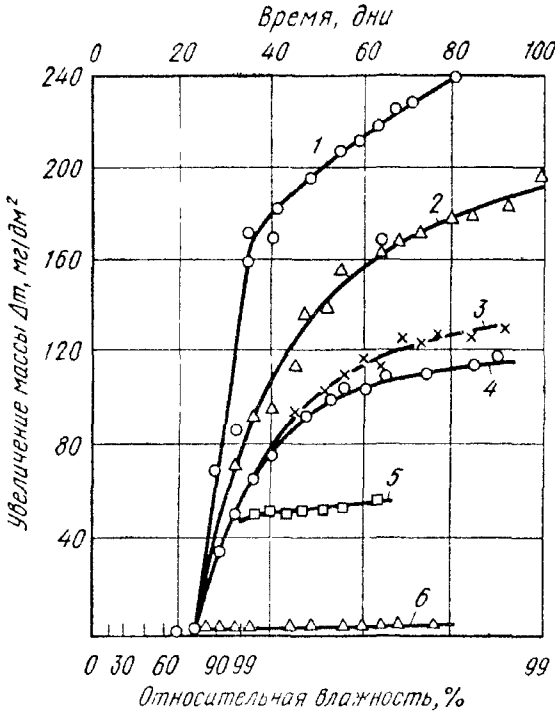


Рис. 269 Влияние частиц угля, SiO₂ и (NH₄)₂SO₄ на скорость атмосферной коррозии железа при отсутствии и наличии SO₂ и воздуха:
 1 — частиц угля с SO₂; 2 — частиц (NH₄)₂SO₄ (с SO₂); 3 — частиц SiO₂ (с SO₂); 4 — SO₂ (0,01%); 5 — частиц (NH₄)₂SO₄ (без SO₂); 6 — частиц угля без SO₂

Характер атмосферы и географический фактор оказывают большое влияние на скорость атмосферной коррозии металлов. Наиболее агрессивными являются сильно загрязненные индустриальные атмосферы, наименее активными — чистые и сухие континентальные атмосферы.

Ниже показано влияние атмосферы на относительную скорость атмосферной коррозии углеродистой стали (по Хадсону):

Сухая континентальная	1—9
Морская чистая	38
Морская индустриальная	50
Индустриальная	65
Индустриальная, сильно загрязненная	100

Приблизительную характеристику скорости атмосферной коррозии некоторых металлов в городской атмосфере дает Хадсон (по данным 10 летних испытаний)

Металл	Тб	Al	Sn	Cu	Ni	Zn	Fe
Скорости коррозии, мкм/год	4	8	12	12	32	50	200

Влияние географического фактора на атмосферную коррозию металлов изучается на коррозионных станциях, расположенных

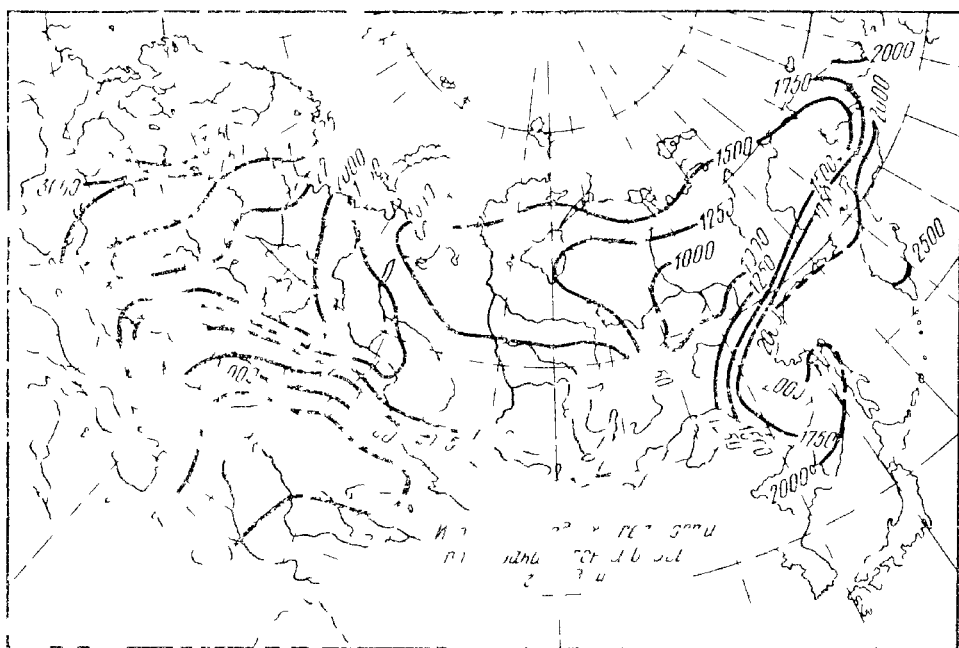


Рис. 6. Карта СССР увлажнения поверхности металлов

в районах с различными климатическими условиями: во влажных субтропиках в центральном районе европейской части СССР (промышленная и сельская местность), в Заполярье. Эти испытания показали большое влияние на атмосферную коррозию металлов различных (газообразных и твердых) примесей воздуха, температуры и влажности воздуха. При этом было установлено, что основным фактором коррозионной агрессивности незагрязненной атмосферы является влажность, характеризуемая не общим количеством выпадающих в данной местности осадков, общим количеством дождливых дней либо значением средней влажности воздуха, а общим временем нахождения влажной пленки на поверхности металла (длительностью увлажнения поверхности металла) τ , которое может быть представлено (по А. И. Голубеву и М. Х. Кадырову) следующим уравнением:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 \quad (709)$$

где τ_1 — продолжительность дождя; τ_2 — продолжительность тумана; τ_3 — продолжительность выпадения росы; τ_4 — продолжительность высыхания поверхности металла после каждого выпадения осадков; τ_5 — продолжительность оттепели в зимний период времени.

Слагаемые уравнения зависят от влажности воздуха, температуры, скорости ветра и других метеорологических факторов.

На рис. 270 приведена карта Советского Союза, на которой нанесены изолинии продолжительности пребывания пленки влаги

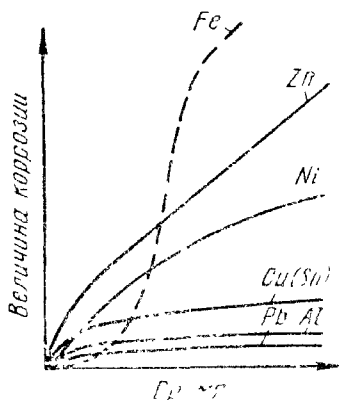


Рис. 271. Характерные кинетические кривые атмосферной коррозии некоторых металлов

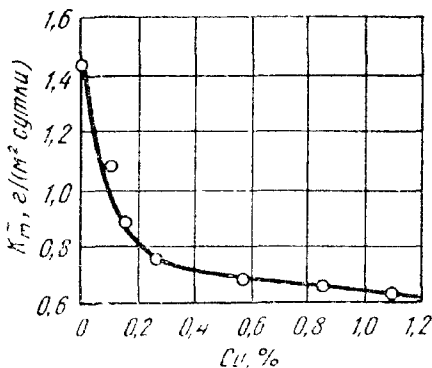


Рис. 272. Влияние содержания меди на скорость атмосферной коррозии стали (по данным четырехлетних испытаний)

на поверхности металла в течение года на основании средних данных за период от 3 до 30 лет.

Образующиеся продукты атмосферной коррозии металлов, как правило, остаются на металле, хорошо с ним сцепленными, и оказывают большее (на свинце и алюминии) или меньшее (на никеле и цинке) защитное действие, уменьшая скорость коррозии со временем (рис. 271). Ускорение коррозии железа в начальный период обусловлено большой гигроскопичностью продуктов коррозии (ржавчины), защитное действие которых начинает сказываться только при значительной толщине.

Катодные включения (например, Cu, Pd) заметно повышают коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов в атмосфере даже при незначительном их содержании (десятые доли процента меди — рис. 272). В процессе коррозии медистой стали в электролит (увлажненные продукты коррозии) переходит и железо, и медь, но ионы последней, являясь по отношению к железу катодным деполляризатором, разряжаются и выделяются на его поверхность в виде мелкодисперсной меди. Медь является весьма эффективным катодом и при определенных условиях, например, при повышенной концентрации окислителя — кислорода у поверхности металла, что имеет место при влажной атмосферной коррозии, и отсутствии депассивирующих ионов, способствует пассивированию железа

в соответствии с электрохимическим механизмом, описанным на с. 318. В условиях атмосферной коррозии действие палладия на коррозионную стойкость стали аналогично действию меди.

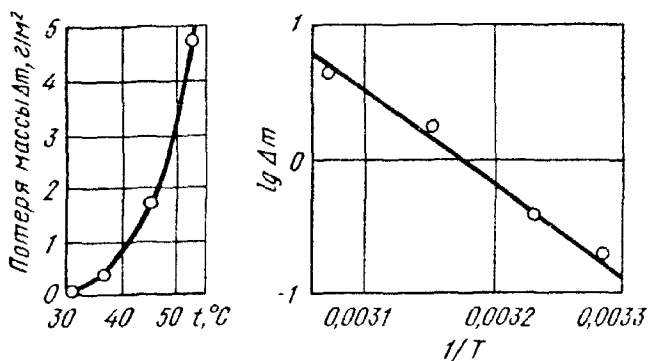


Рис 273. Температурная зависимость влажной атмосферной коррозии стали марки Ст3 при 80%-ной относительной влажности воздуха ($t = -1000 \text{ ч}$)

По данным В. В. Скорчеллетти и С. Е. Тукачинского, на медистых сталях также более затруднена конденсация влаги.

Температура оказывает большое влияние на атмосферную коррозию металлов. Повышение температуры при постоянной абсолютной влажности (т. е. содержании водяных паров) воздуха

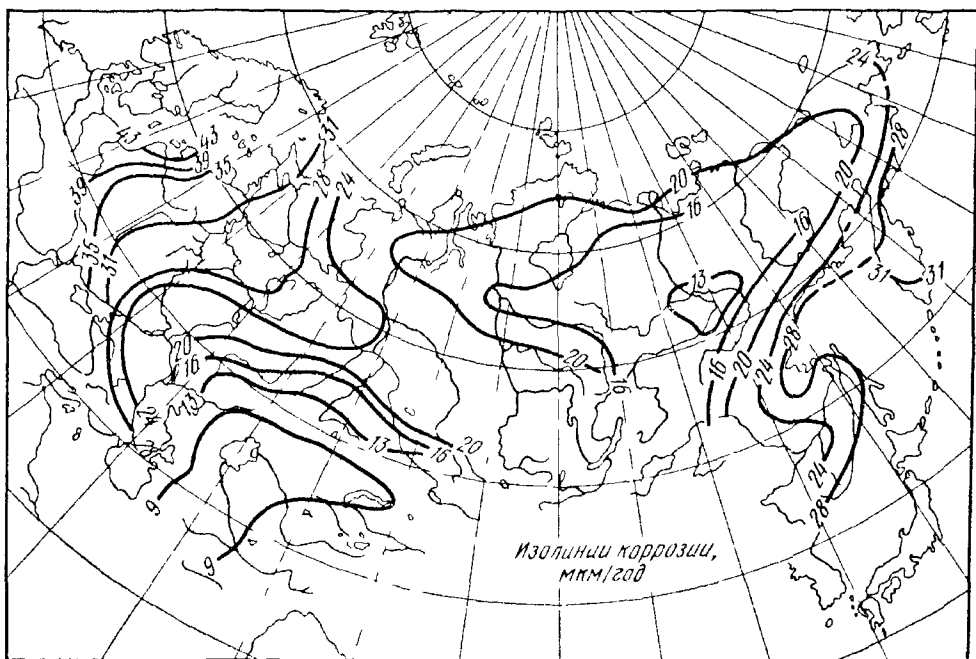


Рис 274 Карта СССР атмосферной коррозии железа

приводит к уменьшению его относительной влажности, что затрудняет конденсацию влаги на поверхности металла или облегчает испарение пленки влаги и приводит к уменьшению скорости атмосферной коррозии металлов. Обратный эффект оказывает понижение температуры, которое облегчает конденсацию влаги на по-

верхности металла, в том числе и капельную, при температурах ниже точки росы, затрудняет испарение пленки и приводит к ускорению коррозионного процесса.

При испытании стали марки Ст3 при постоянной 80%-ной относительной влажности воздуха наблюдался экспоненциальный рост скорости коррозии с увеличением температуры (рис. 273). Вычисленное из опытных данных значение эффективной энергии активации процесса (30 ккал/г-атом) соответствует электрохимической поляризации и подтверждает отсутствие диффузионного контроля в условиях влажной атмосферной коррозии.

На рис. 274 приведена карта Советского Союза по атмосферной коррозии железа применительно к условиям сельской местности. Аналогичные карты составлены также для цинка, кадмия, меди и алюминия. Влияние загрязненности атмосферы и других факторов на скорость атмосферной коррозии металлов может быть учтено введением соответствующих поправочных коэффициентов, что позволяет, по А. И. Голубеву и М. Х. Кадырову, прогнозирование коррозии металлов в атмосферных условиях.

Б. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Для защиты металлов от атмосферной коррозии широко применяют нанесение различных защитных неметаллических (смазки, лакокрасочные покрытия) и металлических (цинковых, никелевых, многослойных) покрытий или превращение поверхностного слоя металла в химическое соединение (окисел, фосфат), обладающее защитными свойствами.

Рациональными являются *методы, воздействующие на контролирующие процессы* влажной атмосферной коррозии:

а) торможение анодного электродного процесса коррозии путем легирования стали легко пассивирующимися металлами (Сг, Al, Ti, Ni) или катодными добавками (Cu), облегчающими пассивирование стали в условиях атмосферной коррозии, или введением пассивирующих (окислительных) пигментов в лакокрасочные материалы и смазки (например, цинк-хроматного пигмента);

б) уменьшение слоя электролита на поверхности корродирующего металла путем уменьшения влажности (осушки) воздуха, затруднения конденсации влаги (например, отоплением помещений) и уменьшения загрязненности воздуха.

Для борьбы с атмосферной коррозией металлов в последнее время все больше используют замедлители коррозии: контактные (например, NaNO_2), наносимые на стальные изделия (обработкой их в водных растворах замедлителей), и летучие (например, нитриты, карбонаты и бензоаты дициклогексилamina и моноэтаноламина), обладающие высокой упругостью пара, которые применяются для защиты металлических изделий при их хранении и транспортировке в контейнерах или при упаковке в оберточные материалы.

ПОДЗЕМНАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Многие металлические конструкции, такие, как нефтепроводы, газопроводы, водопроводы, канализационные сети, обсадные трубы скважин, силовые электрические кабели, кабели связи, баки и емкости, тубинги метро, сваи и другие строительные конструкции, эксплуатируются в подземных условиях и, соприкасаясь с *почвой* (верхним слоем горных пород) или *грунтом* (нижележащими горными породами), подвергаются коррозионному разрушению. Особо сильное разрушение наблюдается у подземных сооружений, находящихся в зоне действия блуждающих токов. Приблизительные подсчеты показывают, что вследствие коррозии в нашей стране ежегодно выходит из строя 2—3% подземных сооружений, что составляет около одного миллиона тонн металла.

1. ПОЧВА И ГРУНТ КАК КОРРОЗИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Почва и грунт содержат различные химические реагенты и влагу и обладают высокой электропроводностью. Это делает их коррозионноактивными электролитами по отношению к эксплуатируемым в них металлическим конструкциям, что приводит к электрохимической коррозии конструкций.

Почва и грунт представляют собой капиллярнопористые, часто коллоидные системы, поры которых заполнены воздухом и влагой, причем вода с частицами почвы и грунта может быть связана физико-механически (в порах или в виде поверхностных пленок на стенках пор), физико-химически (в коллоидных образованиях и в адсорбированных пленках) и химически (в виде гидратированных химических соединений). Их можно рассматривать как твердые микропористые электролиты с очень большой микро- и макро-неоднородностью строения и свойств и почти полным отсутствием механического перемешивания и конвекции их твердой основы.

2. МЕХАНИЗМ И КЛАССИФИКАЦИЯ ПОДЗЕМНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

В подавляющем большинстве случаев, за исключением очень сухих почв и грунтов, подземная коррозия металлов протекает по *электрохимическому механизму*.

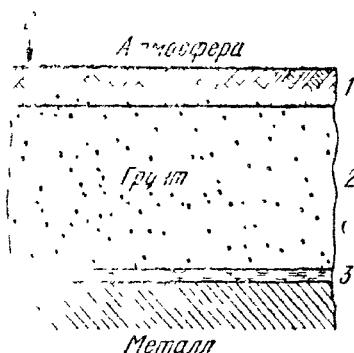
Наиболее характерным катодным процессом в подземных условиях является *кислородная деполаризация* с преобладанием торможения транспорта кислорода к металлу. Транспорт кислорода в почве или грунте к поверхности корродирующего металла осуществляется направленным течением газообразной или жидкой фазы, конвекционным перемешиванием этих фаз или диффузией кислорода в газообразной или жидкой фазе (рис. 275).

В сильно кислых грунтах может происходить и *водородная деполяризация*. Не исключена также возможность *электрохимического восстановления продуктов* и *кислородной деполяризации* различных *грунтовых микроорганизмов*.

Подземную коррозию металлов принято подразделять: 1) на *грунтовую*, обусловленную электрохимическим взаимодействием подземных металлических сооружений с коррозионноактивным грунтом; 2) на *коррозию блуждающими токами* (электрокоррозию), обусловленную наличием подземных металлических сооружений

Рис. 275. Схема механизма транспорта кислорода в порах грунта к поверхности корродирующего металла

1 — зона конвекционного переноса кислорода в порах грунта (главным образом, газовых); 2 — зона диффузионного переноса кислорода в порах грунта (главным образом, газовых); 3 — зона диффузионного переноса кислорода в сплошной жидкостной пленке (или влажных продуктах коррозии)



в зоне действия блуждающих токов, что приводит к дополнительному усиленному местному разрушению этих конструкций. Этот вид подземной коррозии металлов во много раз опасней грунтовой коррозии.

3. КОНТРОЛИРУЮЩИЙ ФАКТОР И ОСОБЕННОСТИ ГРУНТОВОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

В зависимости от условий могут быть следующие случаи контроля грунтовой коррозии металлов (рис. 276):

1) преимущественный катодный контроль — во влажных грунтах;

2) преимущественный анодный контроль, который более вероятен в рыхлых и сухих грунтах;

3) смешанный катодно-омический контроль — при грунтовой коррозии металлических конструкций вследствие работы протяженных макропар (например, трубопроводов при работе макропар неравномерной аэрации).

В большинстве практических случаев коррозия подземных сооружений протекает с *преимущественным катодным контролем*, обусловленным *торможением транспорта кислорода к металлу*.

Для грунтовой коррозии металлов *характерны следующие особенности*:

1) *возникновение и работа макрокоррозионных пар* вследствие различия кислородной проницаемости отдельных участков грунта, местной неоднородности грунтов, различной глубины залегания

участков металлической конструкции в грунте и т. д., причем эти макропары часто имеют значительные размеры;

2) *большое влияние омического сопротивления грунта* в связи со значительной ролью работы макрокоррозионных пар, зависящей от этого сопротивления, в общем коррозионном процессе;

3) преимущественно *язвенный характер коррозионных разрушений*.

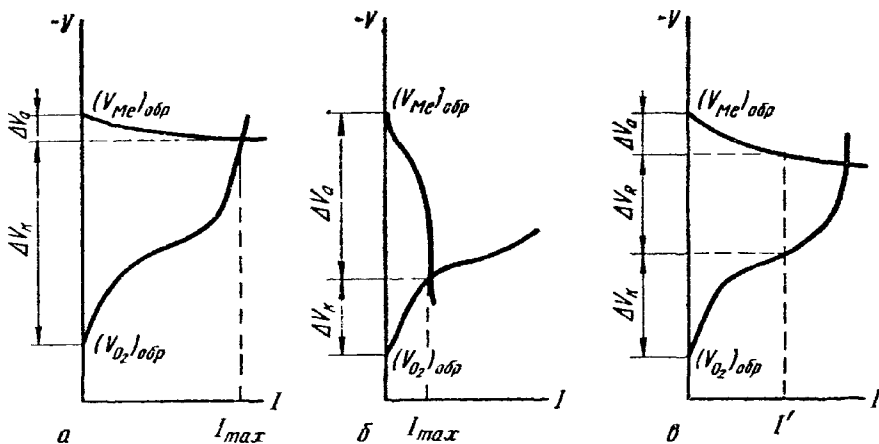


Рис. 276. Характерные случаи контроля коррозионного процесса для различных условий грунтовой коррозии:

a — преимущественный катодный контроль (коррозия при работе микропар в большинстве грунтов); *б* — преимущественный анодный контроль (коррозия при работе микропар в очень рыхлых и сухих грунтах); *в* — катодно-омический или даже преимущественный омический контроль (коррозия при работе протяженных макропар)

4. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ГРУНТОВУЮ КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ

Грунтовые условия, в которых эксплуатируются металлические сооружения, весьма неодинаковы. Скорость коррозии металлов в грунте в значительной степени зависит от состава грунта, его влагоемкости (т. е. способности удерживать влагу) и воздухопроницаемости и определяется кинетикой электродных процессов, а в случае работы протяженных коррозионных пар также и омическим сопротивлением грунта. Следует отметить следующие *основные факторы*, определяющие скорость и характер грунтовой коррозии металлов:

1. *Наличие влаги* делает грунт электролитом и вызывает электрохимическую коррозию находящихся в нем металлов. Увеличение влажности грунта облегчает протекание анодного процесса (затрудняя пассивацию металла), уменьшает электросопротивление грунта, но затрудняет протекание катодного процесса при значительном насыщении водой пор грунта (уменьшая аэрируемость грунта и скорость диффузии кислорода). Поэтому зависимость скорости коррозии металлов от влажности грунта имеет вид кривых с максимумом (рис. 277) — при большем избытке воды ско-

рость коррозии металлов падает вследствие торможения катодного процесса, что обусловлено сильным ростом толщины диффузионного слоя.

2. *Воздухопроницаемость грунтов* зависит не только от влажности, но и от особенностей состава, плотности грунтов и т. д. Повышение воздухопроницаемости грунтов обычно ускоряет коррозионный процесс, так как облегчается протекание катодного

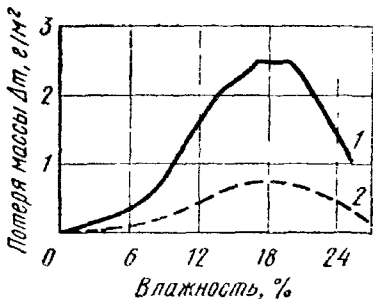


Рис. 277. Влияние влажности на скорость коррозии стали:
1 — в песке; 2 — в глине

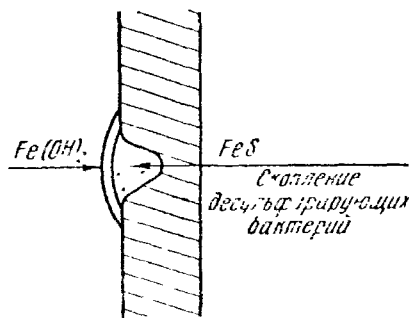


Рис. 278. Схема коррозии стенок обсадных стальных труб нефтяных скважин вследствие биологической сульфат редукции

процесса. Неравномерность аэрации поверхности металлического сооружения приводит к образованию аэрационных гальванических пар (см. рис. 171): на участках более аэрируемых (песок) локализуется катодный процесс, а на менее аэрируемых (глина) — анодный процесс.

3. *Электропроводимость грунтов*, которая колеблется от нескольких единиц до сотен Ом на метр зависит главным образом от его влажности, состава и количества солей и структуры. Увеличение засоленности грунта облегчает протекание анодного процесса (в результате депассивирующего действия особенно галогидных солей), катодного процесса (например, ускорение катодного процесса окисными солями железа) и снижает электросопротивление. Во многих случаях величина электропроводности почв и грунтов с достаточной точностью характеризует их коррозионную агрессивность для стали и чугуна (за исключением водонасыщенных грунтов) и используется в этих целях. Ниже приведена характеристика коррозионной активности грунтов по их удельному сопротивлению:

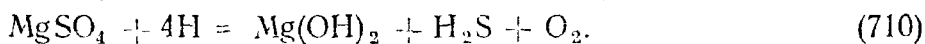
Удельное электросопротивление грунта, Ом·м	До 5	5—10	10—20	10—100	Выше 100
Оценка агрессивности грунта	Особо высокая	Высокая	Повышенная	Средняя	Низкая

4. *Кислотность грунта*, которая характеризуется колебаниями рН в пределах от 9 до 3, ускоряет коррозию в результате повыше-

ния растворимости вторичных продуктов коррозии и возможной дополнительной катодной деполяризации водородными ионами.

5. *Неоднородность грунта* по его структуре, плотности, составу, влажности, кислотности и т. д. приводит к возникновению макрокоррозионных пар и усилению коррозии металлов и ее неравномерности.

6. *Микроорганизмы*, находящиеся в большом количестве в почвах и грунтах, могут вызывать значительное местное ускорение коррозии металлов, в частности стали (рис. 278). Наибольшую опасность представляют анаэробные сульфат-редуцирующие бактерии, которые развиваются в илистых, глинистых и болотных грунтах, где возникают анаэробные условия. Эти бактерии в процессе жизнедеятельности восстанавливают содержащиеся в грунте сульфаты, потребляя образующийся при катодном процессе водород, до сульфид-ионов с выделением кислорода:



Не полностью используемый бактериями на окислительные процессы кислород обеспечивает протекание катодной деполяризационной реакции грунтовой коррозии стали в анаэробных условиях. Сероводород уменьшает перенапряжение водорода в кислых и слабокислых грунтах, облегчая протекание катодного процесса в этих условиях. Сульфид-ионы, действуя как депассиваторы, а также связывая железо в труднорастворимые и малозащитные сульфиды, растормаживают анодный процесс коррозии стали. По данным некоторых исследователей, скорость коррозионного разрушения стали при воздействии этих бактерий может возрастать в 20 раз.

Из аэробных бактерий наибольшее значение имеют серобактерии, которые в процессе жизнедеятельности окисляют сероводород в серу, а затем в серную кислоту по уравнениям:



Образующаяся серная кислота вызывает интенсивную коррозию стальных конструкций.

7. *Температура грунта*, которая в зависимости от географической широты, климатических условий, времени года и суток может меняться в пределах от -50 до $+50$ °C, влияет на кинетику электродных процессов и диффузии, определяющих скорость грунтовой коррозии металлов. Обычно наблюдается экспоненциальное возрастание скорости грунтовой коррозии металлов с увеличением температуры, которое в координатах $\lg K_m$ (скорости коррозии) — $1/T$ дает прямую линию (рис. 279).

Вычисленные из данных рис. 279 значения эффективной энергии активации процесса коррозии железа в различных водонасыщенных грунтах и почвах (6 ккал/моль для кислой почвы — гу-

муса и от 9 до 11 ккал/моль для остальных грунтов) значительно превосходят значения энергии активации вязкости воды (от 3 до 6 ккал/моль) и подвижности водородных ионов (от 1 до 3 ккал/г-ион), что указывает на существенное различие процессов диффузии в жидкой фазе грунтов и почв и в растворах электролитов. Возможны и отступления от экспоненциальной зависимости скорости грунтовой и почвенной коррозии металлов от температуры, связанные с более быстрым высыханием или с меньшей аэрацией грунта или почвы при повышении температуры.

Особенно резко повышается скорость коррозии металлов при оттаивании грунтов или почв и резко замедляется при замерзании грунтовой воды.

Различие температур на отдельных участках протяженных подземных сооружений может привести к возникновению термогальванических коррозионных макропар с соответствующим местным усилением коррозии.

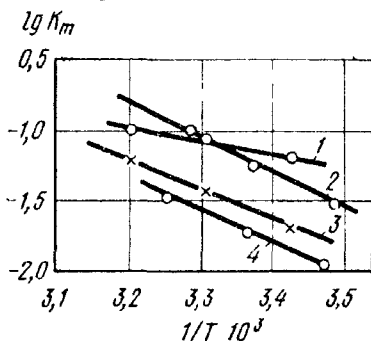


Рис 279 Температурная зависимость скорости коррозии железа в различных грунтах, залитых водой:

1 — гумус; 2 — инфузурная земля; 3 — речной песок, 4 — глина и суглинки

Таблица 57

Характер влияния изменения условий на основные стадии и скорость грунтовой коррозии металлов в результате работы микропар

Характер изменения условий грунтовой коррозии	Анодный процесс	Катодный процесс	Протекание тока	Общая скорость коррозии
Увеличение влажности грунта	Облегчается	Затрудняется	Облегчается	Проходит через максимум То же
Увеличение воздухопроницаемости	Затрудняется	Облегчается	Затрудняется	То же
Увеличение засоленности грунта	Облегчается	Немного затрудняется	Облегчается	Обычно увеличивается
Повышение кислотности грунта	То же	Облегчается	То же	Увеличивается
Повышение содержания в грунте H ₂ S	»	То же	То же	То же
Жизнедеятельность бактерий, восстанавливающих SO ₄ ²⁻	»	»	Мало изменяется	»
Жизнедеятельность бактерий, окисляющих H ₂ S	»	»	Облегчается	»
Увеличение удельного электросопротивления грунта	Непосредственно не влияет	Непосредственно не влияет	Затрудняется	Мало изменяется
Увеличение температуры грунта	Облегчается	Облегчается	Облегчается	Увеличивается

Характер влияния изменения условий на основные стадии и скорость грунтовой коррозии металлов в результате работы макропар приведен в табл. 57.

При наличии коррозии в результате работы макропар характер влияния изменения условий на скорость грунтовой коррозии металлов может существенно измениться. Так, если при работе макропар плотные, воздухопроницаемые грунты являются наименее агрессивными, то при работе макропар неравномерной аэрации наибольшей коррозии подвергаются участки протяженных металлических конструкций (например, трубопроводов), находящихся именно в этих грунтах.

5. КИНЕТИКА ГРУНТОВОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Скорость грунтовой коррозии и характер изменения ее во времени сильно зависят как от природы металлов, так и от грунтовых условий, в особенности от растворимости и защитных свойств вторичных продуктов коррозии (рис. 280).

6. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ БЛУЖДАЮЩИМИ ТОКАМИ

Коррозия металлов блуждающими токами является частным, но наиболее распространенным и имеющим большое практическое значение случаем влияния электрического поля в электролите на процесс электрохимической коррозии металлов.

Схема возникновения и механизма действия блуждающих токов была приведена на рис. 260. Блуждающие токи обусловлены утечками тягового тока с рельсов электротранспорта, работающего на постоянном токе. Почва является при этом шунтирующим проводником и в зависимости от величины электросопротивления рельсов и грунта ток, иногда весьма значительной силы (до десятков и сотен ампер) проходит по земле. Встречая на своем пути подземное металлическое сооружение (например, трубопровод или кабель) ток входит в него (в этой зоне имеет место катодный процесс, который приводит к подщелачиванию грунта, а иногда и выделению водорода) и течет по нему, пока не встретятся благоприятные условия его возвращения на рельсы. В месте стекания тока с сооружения происходит усиленное анодное растворение металла, прямо пропорциональное величине тока. Блуждающие токи имеют радиус действия до десятков километров в сторону от токонесущих конструкций, например, рельсовых путей.

Источниками блуждающих токов могут быть линии электропередачи системы провод—земля, электролизеры и гальванические ванны, катодные установки, работающие сварочные агрегаты, заземления постоянного тока и т. п. Среднесуточная плотность токов утечки, превышающая $0,15 \text{ мА дм}^2$, считается опасной. В таких зонах подземные металлические сооружения нуждаются в специальных методах защиты от коррозии блуждающими токами.

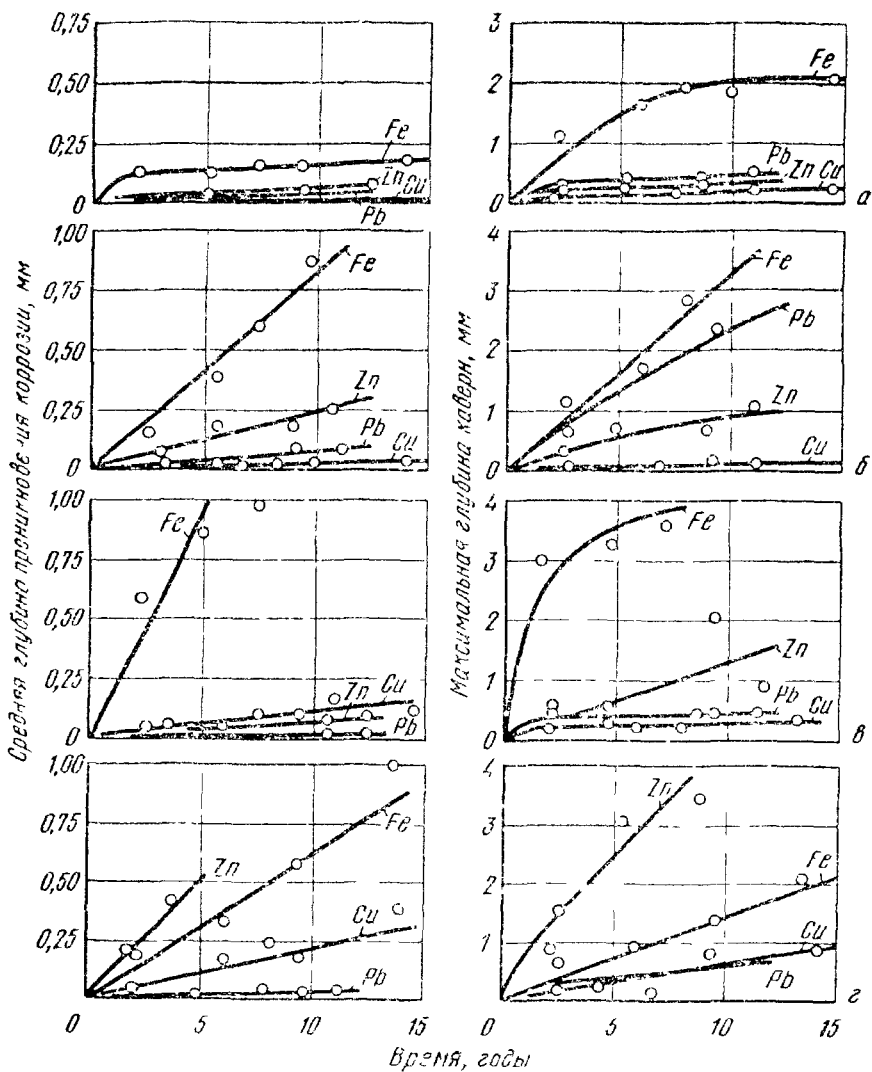


Рис. 280 Зависимость от времени средней и максимальной глубины проникновения коррозии для железа, меди, свинца и цинка в четырех грунтах: а — суглинок, отлично аэрируемый, с низким содержанием растворимых солей; б — глина, очень слабо аэрируемая, нейтральная, с умеренным содержанием растворимых солей и восстановительными свойствами, в — глина, хорошо аэрируемая, щелочная с высоким содержанием хлоридов и восстановительными свойствами в периоды обильного выпадения осадков; г — торф, слабо аэрируемый, сильно кислый, с высоким содержанием сульфатов и восстановительными свойствами в периоды обильного выпадения осадков

Блуждающие токи могут выводить из строя незащищенные сооружения в течение нескольких месяцев.

Переменный блуждающий ток также опасен, но скорость разрушения им металлов в несколько раз меньше, чем постоянным током. Вследствие диффузионного ограничения скоростей электродных реакций материальный эффект коррозии металлов блуждающими переменными токами в грунтах меньше, чем в жидких электролитах (растворах).

7. МЕТОДЫ БОРЬБЫ С ПОДЗЕМНОЙ КОРРОЗИЕЙ МЕТАЛЛОВ

Борьба с грунтовой коррозией подземных металлических сооружений осуществляется с помощью следующих методов:

- 1) нанесением защитных изолирующих покрытий;
- 2) электрохимической катодной защитой от внешнего источника постоянного тока или при помощи протекторов;
- 3) созданием искусственной среды, замедляющей развитие коррозии;
- 4) специальными методами укладки.

Противокоррозионные изолирующие покрытия являются основным, наиболее широко применяемым способом защиты подземных металлических сооружений от коррозии.

На трубопроводы, как правило, наносят *битумные покрытия* трех типов: толщиной 3 (нормальное); 6 (усиленное) и 9 (весьма усиленное) мм. Применяются также покрытия на основе липких поливинилхлоридных и полиэтиленовых лент общей толщиной 0,3—0,6 мм, петролатумные, цементные и каменноугольно-пековые покрытия. В табл. 58 приведена характеристика защитных изолирующих покрытий для трубопроводов.

Т а б л и ц а 58

Характеристика защитных покрытий для трубопроводов

Вид покрытия	Переходное электросопротивление, Ом·м ²	Характеристика покрытия
Поливинилхлорид по клею № 88 Полиэтилен горячего напыления	50 000—100 000	Отличное
Усиленное битумное с бризолом Полиизобутиленовое	1 000—10 000	Хорошее
Кремнеорганическое Битумное нормального типа	100—1 000	Удовлетворительное
Цементное	50	Плохое

Весьма существенна стоимость защитных покрытий. Помимо стоимости, следует также учитывать экономию, достигаемую при применении защитного покрытия. Из приведенных в табл. 59 данных следует, что наиболее экономичным покрытием для противокоррозионной защиты трубопровода является поливинилхлоридное покрытие, хотя оно и не самое дешевое.

Для защиты подземных сооружений применение покрытий часто оказывается недостаточным. Тогда этот метод используется

Стоимость защиты 1 м² трубопровода (диаметром 325 мм с толщиной стенки 9 мм) противокоррозионными покрытиями и ориентировочные данные о экономичности защиты

Тип покрытия	Тип покрытия, мм	Стоимость защиты, руб.	Средний срок службы трубопровода * с защитным покрытием, годы	Ежегодная экономия от применения покрытия, руб/км
Без покрытия	—	—	9	—
Битумное, нормальное	3,5	0,48—0,60	12—14	249—361
Битумное, усиленное гидроизолом или бризол	6,0—6,5	0,96—1,02	15—16	389—441
Этиловое, с асбестом, графитом и полиизобутиленом	0,7	0,25	13	333
Поливинилхлоридное, однослойное по клею № 88	0,35	0,55	17	503
Полиэтиленовое, наносимое методом горячего напыления	0,5	2,80	18	417

* В грунтах с удельным сопротивлением 10—20 Ом·м до появления первого сквозного поражения.

Таблица 60

Показатели эффективности электрохимической защиты в грунте 1 км газопровода (диаметром 325 мм, с толщиной стенки 9 мм) различными установками

Тип установки	Капитальные и эксплуатационные затраты на защиту, руб.	Экономия от применения защиты *, руб/год
Станция катодной защиты с газомоторной электростанцией ЖЭС-4 . . .	88,5	201,5
Станция катодной защиты с выпрямителем ВСА-6м и линией электропередачи	41,5	248,5
Станция катодной защиты с ветроэлектрогенератором ВДУ-3,5	40,1	249,9
Протекторная (сплав МЛ4)	17,8	272,2
Станция катодной защиты с выпрямителем ВСА-6м без линии электропередачи	17,2	272,8

* Разность в стоимости удельных затрат на ремонт газопровода, незащищенного электрохимически, и затрат на электрохимическую защиту.

Характеристика работы протекторов промышленного типа ($d = 100$ мм, $l = 600$ мм) при защите газопровода в грунте (по В. В. Красноярскому и А. Ф. Луьеву)

Материал протектора	Наполнитель	Средняя токовая нагрузка, МЛч	К п. д. %	Практический эквивалент, А·ч/г	Стоимость металла, затрачиваемого на генерацию, 1 А·ч/коп	Коэффициент относительной эффективности с учетом эксплуатационных расходов
Цинк Ц1	45% глины; 25% CaSO_4 ; 30% Na_2SO_4	43,1	61,3	500	0,63	1,1
Магний	63% глины; 7% CaSO_4 ; 20% Na_2SO_4 ; 10% MgSO_4	49,0	10,4	230	3,13	4,8
Сплав МЛ4 (Mg+5—7% Al+2—3% Zn)	63% глины; 7% CaSO_4 ; 20% Na_2SO_4 ; 10% MgSO_4	47,5	46,9	1040	0,64	1,0
Сплав АЦ5 (Al+5% Zn)	98% $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 1,5% N_2Cl_2 ; 0,5% Hg_2Cl_2	10,4	54,0	1550	0,32	2,3

в сочетании с *электрохимической катодной защитой*, которая весьма экономична в комбинации с высококачественным защитным покрытием. Электрохимическая катодная защита осуществляется в двух вариантах: а) с использованием внешних источников тока (аккумуляторных батарей, селеновых выпрямителей, генераторов постоянного тока); б) с применением протекторов из металлов с электродным потенциалом более отрицательным, чем у стали (магний, цинк, алюминий или их сплавы).

В табл. 60 приведены показатели эффективности различных типов установок электрохимической катодной защиты газопровода, а в табл. 61 — характеристика работы протекторов промышленного типа при защите газопровода в грунте.

Создание *искусственной среды* вокруг протяженных подземных металлических сооружений (например, магистральных трубопроводов) затруднено большим объемом работ и высокими транспортными расходами. В районе Баку для засыпки трубопроводов нашел применение отход нефтемаслоочистительных заводов — отрабо-

танный гумбрин (специальная измельченная глина). Наличие в гумбрине смол и масел обеспечивает при засыпке им трубопровода существенное повышение переходного сопротивления между трубопроводом и окружающим его агрессивным грунтом, что снижает в два-три раза работу коррозионных микропар и значительно действие коррозионных макропар.

Иногда для создания однородного грунта по всей длине трубопровода засыпают песчаным грунтом. Иногда кислые грунты подвергают известкованию. При наличии дешевого каменноугольного или торфяного дегтя их добавкой в грунт осуществляют гидрофо-

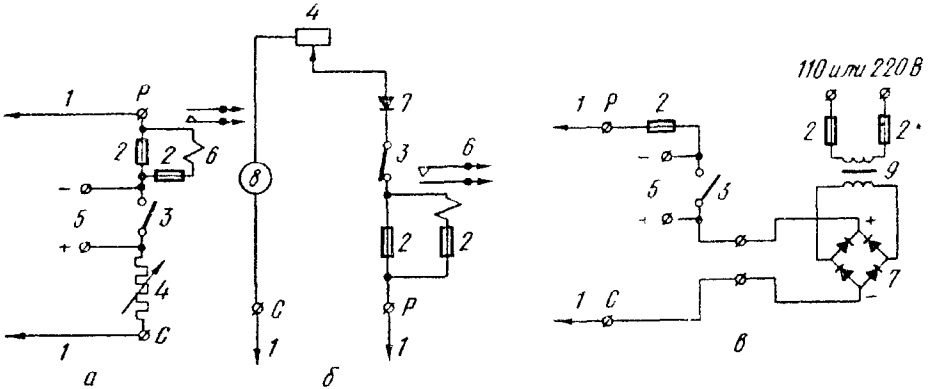


Рис 281. Схемы дренажей:

а — прямого, *б* — поляризованного; *в* — усиленного, 1 — дренажный кабель; 2 — плавкий предохранитель; 3 — рубильник; 4 — реостат; 5 — зажимы для переносного амперметра; 6 — реле сигнализации, 7 — выпрямитель, 8 — амперметр, 9 — трансформатор; Р — рельс; С — сооружение

бизацию последнего, что затрудняет капиллярный подсос воздуха и увеличивает электросопротивление грунта.

Специальные методы укладки используют для защиты подземных сооружений от воздействия грунта и грунтовых вод: трубопроводы и кабели размещают на неметаллических подкладках в специальном коллекторе или защитном кожухе из металла или железобетона.

Описанные выше методы защиты подземных металлических сооружений защищают их и от коррозии блуждающими токами, но в большинстве случаев они для этих целей являются недостаточными и для борьбы с блуждающими токами требуется применение специальных методов:

1. *Борьба с утечкой токов* для ее ограничения и снижения:

а) уменьшением падения напряжения в рельсах трамваев, электрических железных дорог и метрополитена (уменьшением расстояния между тяговыми подстанциями, увеличением числа отсасывающих пунктов, увеличением сечения рельсов, уменьшением сопротивления стыков рельсов, увеличением числа междурельсовых и междупутных соединителей); *б)* повышением переходного сопротивления между токоносителем (рельсом, гальванической установкой) и землей (соответствующей пропиткой деревянных шпал,

применением щебеночного балласта, надежной электроизоляции установок).

2. Дренажные установки, которые являются наиболее эффективным методом, отводят блуждающие токи из анодной зоны подземного сооружения в рельсовую сеть или на отрицательную шину тяговой подстанции (рис. 281). Прямой дренаж имеет двухстороннюю проводимость (рис. 281, а), поэтому он присоединяется только

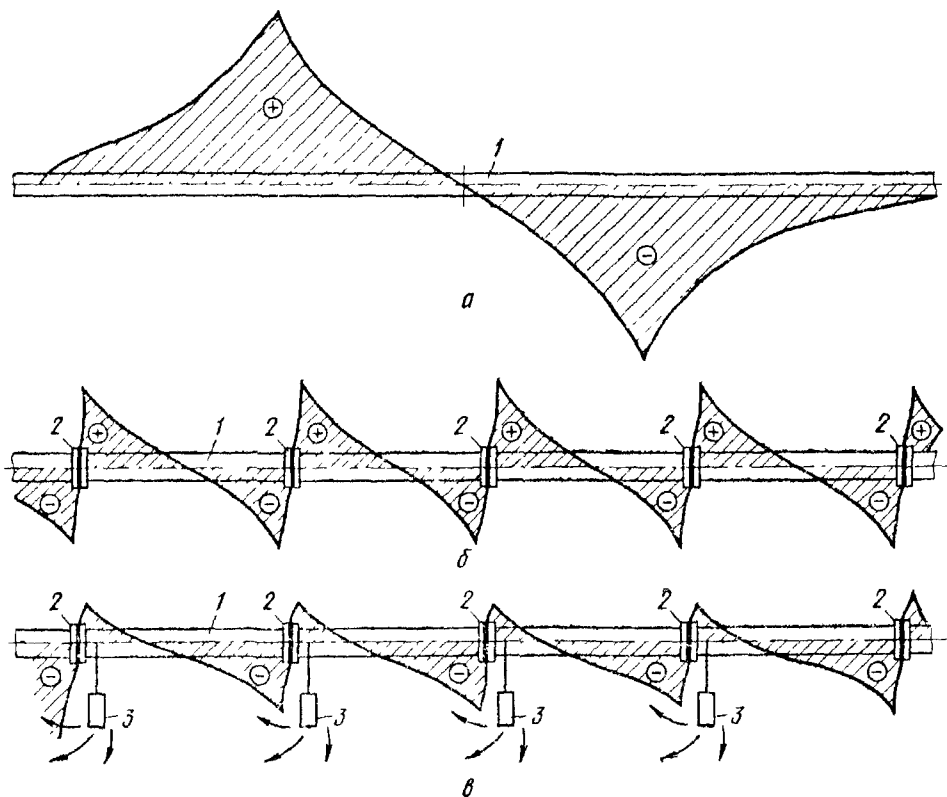


Рис. 282. Схема действия изолирующих вставок и токоотводов:

а — до установки изолирующих вставок; б — после установки изолирующих фланцев; в — то же, после установки токоотводов; 1 — трубопровод; 2 — изолирующая вставка; 3 — токоотвод, + — анодная зона, — — катодная зона

к отсасывающему пункту или к отрицательной шине тяговой подстанции. Поляризованный дренаж (рис. 281, б) имеет проводимость в одном направлении и применяется в том случае, когда потенциал защищаемого сооружения по отношению к рельсам и земле положительный или знакопеременный. Усиленный дренаж (рис. 281, в) представляет собой катодную установку, в которой отрицательный полюс присоединен к защищаемому подземному сооружению.

3. Токоотводы и секционирование при их комбинированном применении также являются эффективным методом защиты подземных сооружений от блуждающих токов.

При наличии устойчивых анодных зон на трубопроводе разрушение может быть перенесено на специальное заземление (токоот-

вод) с низким сопротивлением растеканию тока. Поступающий в трубопровод ток выходит в грунт через заземление, которое при этом разрушается.

Секционирование трубопроводов осуществляется с помощью изолирующих вставок (рис. 282), монтируемых на базе стандартного фланцевого соединения с использованием резиновой прокладки и текстолитовых втулок и шайб. Секционирование приводит к образованию распределенных катодных и анодных зон, число которых пропорционально количеству изолирующих фланцев.

В случае секционирования токоотводы устанавливаются вблизи изолирующей вставки для устранения вредного влияния обтекающего фланец блуждающего тока, уменьшенного по величине благодаря секционированию.

Наиболее эффективным средством защиты металлических конструкций от коррозии блуждающими переменными токами является метод поляризованных (присоединенных к защищаемому сооружению через полупроводниковые диоды) протекторов и дренажей; он дает возможность снять с корродирующих металлических конструкций анодный полупериод переменного тока и оставить на них катодный полупериод, который обеспечивает их катодную защиту.

В качестве *заменителей металла* в подземных сооружениях находят применение асбоцементные и железобетонные трубы. В последние годы все чаще используют пластмассовые трубы: полиэтиленовые, фаолитовые, поливинилхлоридные. Весьма перспективно применение армированных пластмасс, в частности, стеклопластиков, приближающихся по своей прочности к стали.

Глава 21

МОРСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозии в морской воде и морской атмосфере подвержены металлические части морских судов, различные судовые устройства, механизмы и трубопроводы, металлические сооружения морских портов и морских нефтепромыслов, морская авиация, шейки прокатных валков блюмингов, охлаждаемые морской водой, и т. д.

Наиболее широко применяемым материалом в морских условиях является сталь. В авиации и для строительства легких быстрходных судов используют легкие сплавы. Из медных сплавов изготавливают различные судовые механизмы и приборы.

Морская вода является хорошо аэрированным (8 мг/л O_2) нейтральным (рН = 7,2—8,6) электролитом с высокой электропроводностью ($\kappa = 2,5 \cdot 10^{-2} — 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), обусловленной наличием от 1 (Азовское море) до 4% (Тихий океан) солей (главным образом, хлоридов и сульфатов натрия, магния, кальция и калия) с высокой депассивирующей способностью благодаря большому содержанию в ней хлоридов.

1. МЕХАНИЗМ И ОСОБЕННОСТИ МОРСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Морская коррозия металлов протекает по электрохимическому механизму преимущественно с кислородной деполаризацией. При коррозии в морской воде имеет место смешанный диффузионно-кинетический катодный контроль (рис. 283), который в зависимости от условий может переходить в преимущественно диффузионный (неподвижная морская вода, наличие на металле большого количества вторичных продуктов коррозии) или преимущественно кинетический (при быстром движении морской воды или судна). Катодный процесс коррозии при этом идет на поверхности

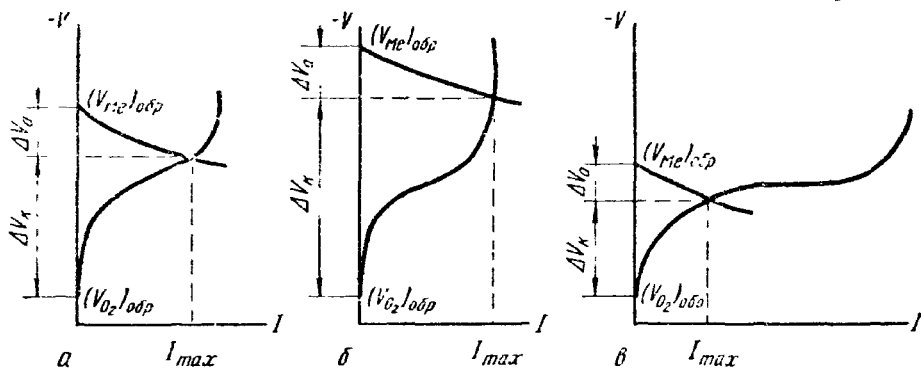


Рис. 283. Поляризационные коррозионные диаграммы для основных случаев контроля коррозии металлов в морской воде:

a — катодный диффузионно-кинетический контроль; *б* — катодный контроль при основной роли диффузии кислорода; *в* — катодный контроль при основной роли перенапряжения ионизации кислорода

металла (железа, алюминия) с защитной окисной пленкой, в то время как анодный процесс протекает в порах, трещинах и других дефектах этой пленки.

Особенностями морской коррозии металлов являются:

- 1) большая агрессивность морской воды и морской атмосферы;
- 2) наличие дополнительного влияния механического фактора (эрозии и кавитации);
- 3) сильное проявление контактной коррозии металлов;
- 4) значительное влияние биологического фактора (обрастания подводной части металлических конструкций морскими растительными и животными организмами).

Для разрушения металлов в морской воде характерно наряду с общей равномерной коррозией наличие на поверхности металлов глубоких коррозионных поражений — язвин. При этом коррозионная активность различных водоемов значительно колеблется: средняя скорость коррозии стали составляет от 0,08 до 0,20 мм/год, а максимальная глубина язвин — от 0,4 до 1,0 мм/год.

Морская атмосфера менее активна, чем индустриальная. Коррозия, в морской атмосфере более равномерна, чем в морской воде, глубокие язвы, как правило, отсутствуют.

2. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА МОРСКУЮ КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ

Общая соленость морской воды, которая колеблется в пределах от 1 до 4‰, мало влияет на скорость коррозии металлов.

Движение морской воды влияет на скорость диффузии кислорода, что приводит к росту скорости коррозии металлов до некоторого предела с увеличением скорости движения воды (см. рис. 250). Одновременно с ростом скорости движения морской воды увеличивается доля кинетического контроля процесса, т. е. роль перенапряжения ионизации кислорода.

Влияние температуры на скорость коррозии металлов в морской воде выражается кривой с максимумом, который отвечает более низким температурам по сравнению с обычной водой.

Второстепенные составляющие морской воды могут иметь довольно существенное значение. Кремнекислые соединения и углекислый кальций дают осадки на металле, которые могут оказывать защитное действие. Йод и бром даже при весьма малом их содержании в морской воде могут играть роль дополнительных катодных деполяризаторов и ускорять коррозию металлов. Сероводород в придонной области может оказывать вредное влияние на коррозионную стойкость металлов, подкисляя морскую воду и связывая ионы металлов в труднорастворимые сульфиды, т. е. облегчая протекание катодного и анодного электродных процессов электрохимической коррозии.

Коррозия вблизи ватерлинии, т. е. в зоне периодического смачивания (от 0,4 до 1 м и более над уровнем морской воды), часто бывает усиленной (рис. 284), что обусловлено облегченным доступом кислорода к поверхности металла, ухудшением условий для возникновения и сохранения защитных пленок на металле при периодическом смачивании и энергичным коррозионным воздействием брызг морской воды (при быстром испарении брызг образуются кристаллики морской соли, смоченные насыщенным раствором, которые затрудняют появление и сохранение защитных пленок; лучи солнца нагревают металлы и ускоряют коррозионный процесс в условиях усиленной аэрации).

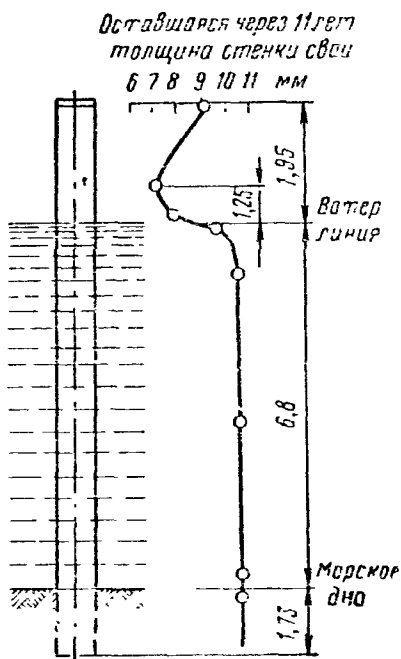


Рис. 284. Распределение глубины коррозионного поражения стальной свая на различных зонах после 11 лет эксплуатации в воде Каспийского моря (размеры даны в метрах)

Прокалная окалина на стали в морской воде играет роль эффективного катода, что может увеличить коррозию металла в десятки раз. Такую же роль катодов могут играть окрашенные участки металла по отношению к неокрашенным участкам.

Возникновение локальных пар окалины—металл имеет большое практическое значение для коррозионной стойкости стальных конструкций не только в морской воде. Так, понтоны сплочных машин, изготовленные из листов низкоуглеродистой стали без предварительного снятия окалины, за работу в течение двух навигаций на Северной Двине подверглись значительной местной коррозии с глубиной отдельных язв до 1,5—2 мм. Причиной этого быстрого коррозионного разрушения металла понтонов, как установил М. Д. Мешеряков, явилось наличие на стали окалины. В результате повреждения окалины в отдельных местах возникли гальванические пары, в которых роль катода играла окалина, а роль анодов — отдельные свободные от окалины участки металла. Большая катодная поверхность (покрытая окалиной) и сравнительно малая поверхность анодов (участков, свободных от окалины) и приводит к усиленному анодному растворению металла в местах с удаленной или поврежденной окалиной.

Зазоры и щели оказывают весьма неблагоприятное действие на сохранность стальной конструкции, так как в них вследствие плохой аэрации усиленно протекает анодный процесс растворения металла.

Механический фактор очень часто оказывает влияние на коррозию металлических конструкций в морской воде, вызывая явления коррозионной усталости, коррозионной эрозии и коррозионной кавитации.

Электрокоррозия судов и морских сооружений при прохождении электрического тока через их подводную часть бывает обусловлена двумя причинами: а) неправильными схемами питания потребителей электрического тока, находящихся на достраиваемом наплаву судне (например, при однопроводной схеме питания сварочных работ и других потребителей тока, повышенное сопротивление обратного провода одного из двух одновременно питаемых током судов — рис. 285); б) наличием в районе стоянки судна или расположения подводной металлической конструкции блуждающих токов (работа вблизи морского берега рельсового электротранспорта, утечки тока с электроустановок, работающих на берегу, и с корпуса судна и др.).

Биологический фактор (обрастание подводной части конструкции различными морскими растительными и животными организмами: мшанками, баянусами, диатомеями, кораллами) значительно ускоряет коррозию металлов в морской воде, вызывая разрушение защитных покрытий (что наблюдается в присутствии баянусов), неравномерную аэрацию и щелевую коррозию. Кроме того, некоторые организмы (например, диатомей) в результате фотосинтеза выделяют кислород, что ускоряет коррозию, так как

облегчается протекание контролирующего катодного процесса. Однако в ряде случаев слой живых организмов может тормозить коррозионный процесс.

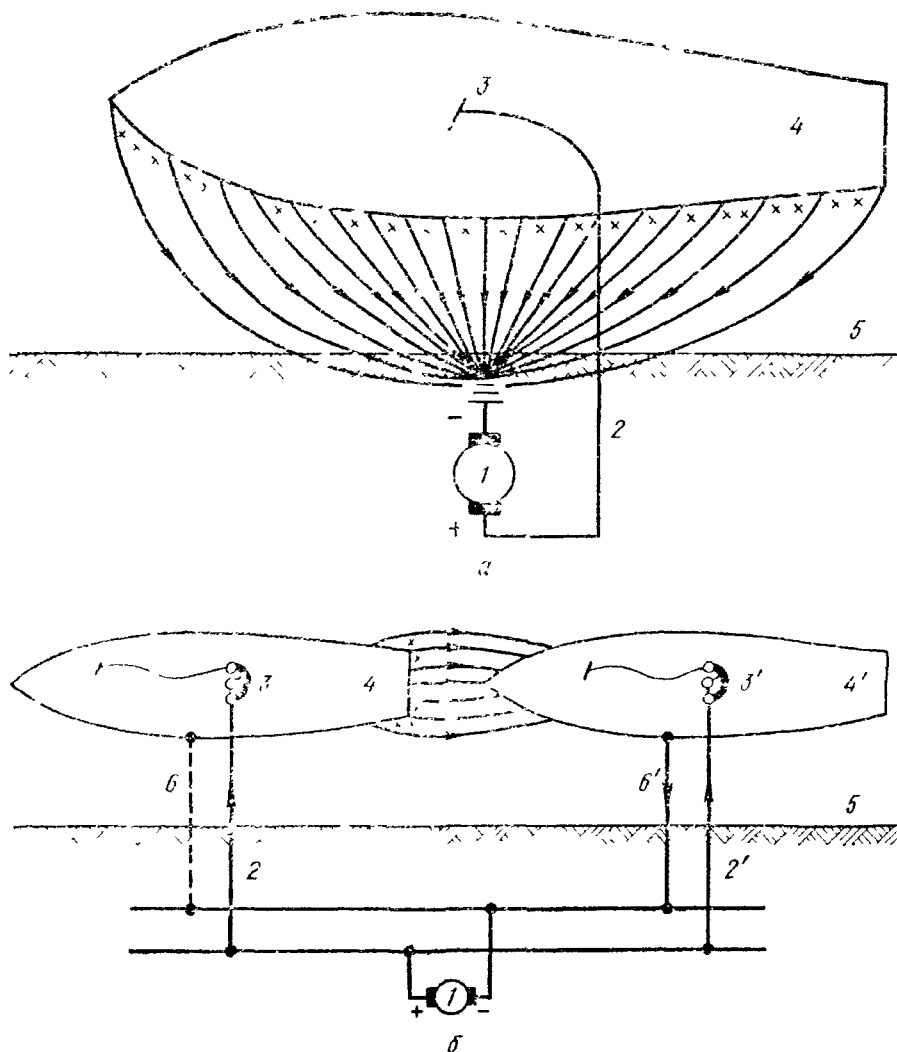


Рис. 285. Схема возникновения электрокоррозии морского судна: *a* — при однопроводной схеме питания потребителей тока на судне; *б* — при одновременном питании током двух судов от одного генератора; 1 — генератор постоянного тока; 2 и 2' — изолированный провод, 3 и 3' — сварочный пост; 4 и 4' — судно; 5 — швартовая стенка, 6 и 6' — обратный изолированный провод ($R_b > R'_c$)

Так, обрастание стали мидиями снижает скорость коррозии, что обусловлено значительным потреблением мидиями кислорода и снижением его концентрации в морской воде у поверхности корродирующего металла.

При движении судно, подводная часть которого обросла морскими организмами, испытывает значительно большее сопротивление, что снижает скорость судна или требует увеличения мощности его двигателей. Отмечены также случаи, когда морские обрастания затрудняли поступление морской воды к домам приморского металлургического завода и к конденсаторам турбин приморской электростанции.

Наиболее подвержены обрастанию морскими организмами алюминий и его сплавы, все виды сталей, сплавы на никелевой основе,

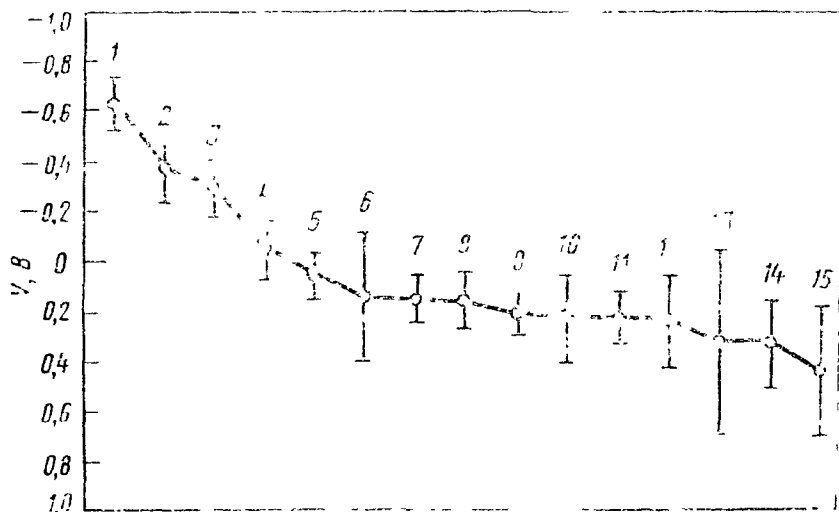


Рис. 286. Значения электродных потенциалов металлов в морской воде:
 1 — сварочное железо; 2 — углеродистая сталь; 3 — чугун; 4 — ниррезист; 5 — марганцевая бронза; 6 — свинец; 7 — адмиралтейская латунь; 8 — желтая латунь; 9 — медь; 10 — медноникелевый сплав 70 : 30; 11 — бронза; 12 — никель; 13 — нержавеющая сталь X18H9; 14 — монель, 15 — нержавеющая сталь X18H8M3

олово, свинец и их сплавы. Цинк и магний при значительной скорости их коррозии могут не обрастать. Наименее обрастающими являются медь и большинство ее сплавов, что обусловлено токсичностью ионов меди.

Очень часто в морской воде происходит *контактная коррозия металлов* благодаря хорошей электропроводимости этой воды, что способствует влиянию неблагоприятных контактов на значительные расстояния.

В морской воде, коррозия в которой протекает с катодным контролем и условия для пассивности металлов неподходящи, катодные контакты являются вредными, а часто и опасными для ответственных конструктивных узлов с малой поверхностью.

В морской воде очень многие металлы по отношению к стали являются катодами (рис. 286).

3. СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Удаление прокатной окалины со стального листа химическим травлением, пескоструйной очисткой или пламенем устраняет причины усиленной коррозии или уменьшает их действие (рис. 287).

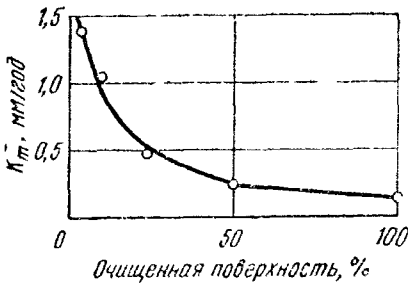


Рис. 287. Влияние степени удаления прокатной окалины на коррозию стального листа в морской воде

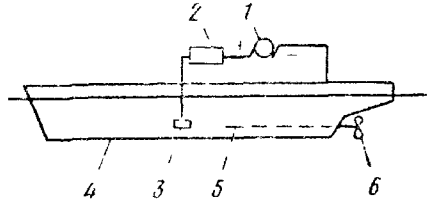


Рис. 288. Схема катодной защиты корпуса морского судна:

1 — генератор постоянного тока; 2 — балластное сопротивление; 3 — анод; 4 — корпус судна; 5 — сопротивление между гребным валом и корпусом; 6 — гребной винт

Наиболее распространенным методом защиты металлов от коррозии в морской воде является лакокрасочные покрытия: на виниловой (этинолевые краски), фенолформальдегидной (краски АИШ), каменноугольной, битумной основе. Для подготовки металлической поверхности под покрытия применяют холодное фос-

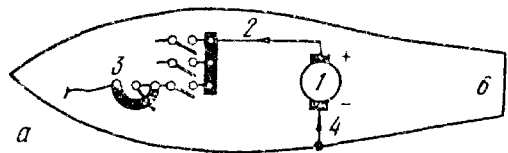
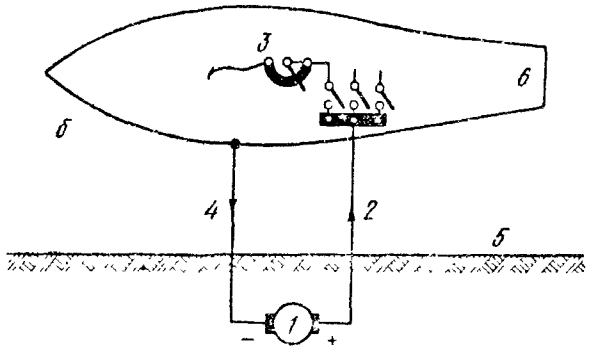


Рис. 289. Схемы питания током энергопотребителей на судне, исключающие возможность электрокоррозии:

а — от генератора, установленного на том же судне; б — от генератора, установленного на берегу; 1 — генератор постоянного тока; 2 — изолированный провод; 3 — сварочный пост; 4 — обратный изолированный провод; 5 — швартовая стенка; 6 — судно



фатирование. Подводную часть морских судов покрывают дополнительно необрастающими красками, в состав которых входят вещества, токсичные для морских организмов — окись меди, окись ртути и др. Виниловые краски сами препятствуют обрастанию корпуса судна.

Используют также металлические покрытия, в первую очередь цинковые, толщина которых должна быть порядка 150—200 мкм. Иногда металлизация цинком служит подготовкой стали к окраске.

Алюминиевые сплавы предохраняют от коррозии в морской воде оксидированием.

Низкое легирование незначительно изменяет коррозионную стойкость стали в морских условиях. Высокотемпературные хромистые и хромоникелевые стали подвержены в морской воде местной щелевой и язвенной коррозии. Высокой коррозионной устойчивостью в морской воде обладает монель-металл (25—30% Cu, остальное Ni), медь и ее сплавы.

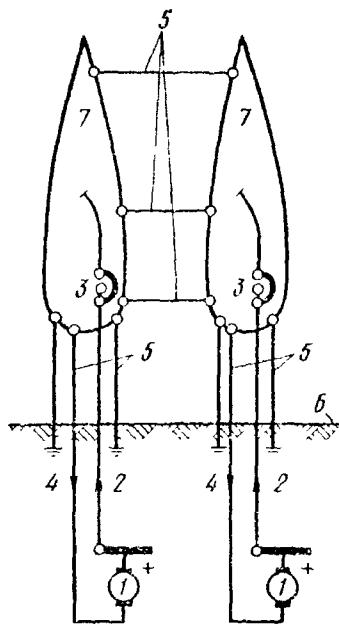


Рис. 290. Схема размещения дренажных проводов:

- 1 — генератор постоянного тока; 2 — изолированный провод; 3 — сварочный пост;
- 4 — обратный изолированный провод; 5 — изолированные дренажные провода;
- 7 — судно; 6 — швартовая стенка

Все более широкое применение находит электрохимическая защита морских судов и сооружений (протекторная и от внешнего источника постоянного тока) в комбинации с защитными покрытиями или как самостоятельное средство защиты металлов от морской коррозии (рис. 288).

Имеются данные о том, что наложение ультразвуковых колебаний с частотой 23—27 кГц предохраняет сталь от обрастания. Таким образом, возможна замена окраски судов совместным применением катодной и ультразвуковой защиты.

Значительно продлить срок службы морских судов и сооружений можно *рациональным конструированием* например, равномерным распределением в конструкции напряжений, применением средств защиты, удалением ответственных элементов из зоны периодического смачивания, устранением контактной коррозии и т. д.

Электрокоррозию морских судов и сооружений можно предупредить применением схем питания током, исключаящих возможность электрокоррозии (рис. 289) и дренажированием (рис. 290).

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Коррозия металлов в расплавленных солях представляет практический интерес в связи с тем, что расплавленные соли:

1) служат электролитом при производстве алюминия, лития, натрия, калия, магния и некоторых других металлов электролизом, а также для гальванического получения металлических покрытий;

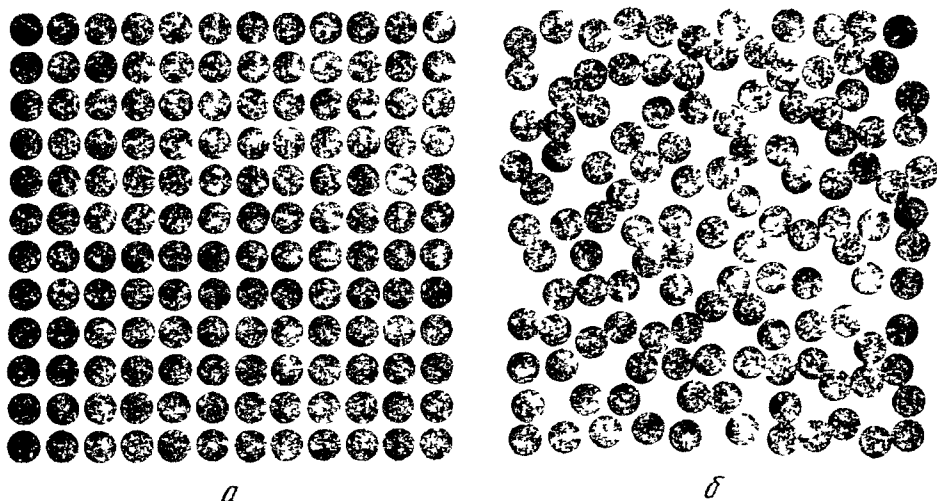


Рис 291 Упорядоченная решетка идеального кристалла (а) и структура соответствующей жидкости (б)

2) применяются в качестве нагревающих сред при термической обработке и ступенчатой закалке стальных деталей;

3) используются как теплоносители в теплоэнергетике (для перегрева пара и в котлах бинарного цикла).

Металлы, соприкасаясь с расплавленными солями, взаимодействуют с ними и подвергаются коррозионному разрушению. Расплавы солей в большинстве случаев являются проводниками второго рода, т. е. обладают ионной проводимостью, и взаимодействие их с металлами протекает по электрохимическому механизму. А. В. Рябченков и В. Ф. Абрамова на основании своих опытов по полной защите деталей от коррозии в расплавленной соли при катодной поляризации деталей предложили этот механизм, который был подтвержден и подробно изучен Н. И. Тугариновым и Н. Д. Томашовым в расплавах хлоридов.

Структура идеального кристалла и расплавленной соли представлена схематически на рис. 291. В структуре расплавленной соли не наблюдается дальний порядок, но имеются области с вы-

сокой степенью упорядоченности и содержатся дырки. Объем свободного пространства в расплавленных солях приблизительно на 20% больше, чем в соответствующих твердых веществах.

1. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

При погружении металлов в их расплавленные соли, являющиеся электролитами, в результате взаимодействия между ними возникает разность электрических потенциалов, которую можно определить, измерив э. д. с. элемента, составленного из исследуемого электрода (металла и его расплавленной соли) и электрода, потенциал которого условно принят за нуль. При измерениях в расплавах в качестве такого электрода используют натриевый, хлорный, стеклянно-натриевый и другие электроды. В табл. 62 приведены электродные потенциалы металлов в расплавленных галогенидах по отношению к потенциалу натриевого электрода при 700° С, а в табл. 63 — ориентировочные значения электродных потенциалов анионов в расплавах при 700° С.

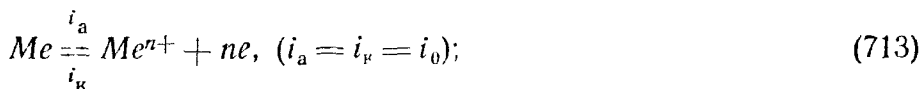
Как видно из данных табл. 62, электродные потенциалы металлов зависят от природы анионов расплава и так же, как электродные потенциалы разряда анионов (табл. 63), существенно отличаются от электродных потенциалов в водных растворах как относительной величиной, так и расположением в электрохимическом ряду напряжений.

Для целого ряда металлов (Ag, Zn, Pb, Th и др.) установлено, что в своих солях они ведут себя обратимо и их электродные потенциалы соответствуют термодинамическому уравнению (277)

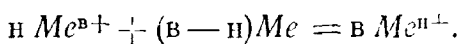
$$(V_{Me})_{обр} = (V_{Me})_{обр} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me}^{n+}.$$

Наблюдается два случая равновесия между металлом и его расплавленной солью:

1) равновесный обмен ионами



2) равновесие в результате восстановления металлом ионов высшей валентности — растворение металлов в расплавах (276)



Растворение металлов в их расплавленных солях в основном обусловлено образованием нестойких соединений низшей валентности (субсоединений, например, CaCl, BaCl и др.) и в незначительном количестве в виде металлической дисперсной фазы типа коллоидного раствора.

Электронные потенциалы металлов в их расплавленных галогенидах при 700° С ($V_{Na} = 0$) по Ю. К. Делимарскому и Б. Ф. Маркову

Электрод	V, В, при анионе				Электрод	V, В, при анионе		
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Cs/Cs ⁺	—	-0,29	—	—	Tl/Tl ⁺	-1,92	+1,16	+1,40
Rb/Rb ²⁺	—	-0,23	—	—	Zn/Zn ²⁺	+1,96	+1,85	+1,54
Ba/Ba ²⁺	-0,47	-0,23	-0,27	-0,01	Cd/Cd ²⁺	+2,11	+1,89	+1,62
Sr/Sr ²⁺	-0,40	-0,15	-0,06	-0,13	Pb/Pb ²⁺	+2,27	+2,07	+1,82
K/K ⁺	+0,22	-0,14	-0,18	-0,17	Sn/Sn ²⁺	+2,31	+2,22	+1,78
Li/Li ⁺	+0,56	-0,02	-0,05	-0,14	Ni/Ni ²⁺	(+2,36)	—	—
Na/Na ⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	Co/Co ²⁺	(+2,42)	+2,30	(+2,24)
Ca/Ca ²⁺	-0,29	+0,01	+0,10	+0,18	Fe/Fe ²⁺	+2,17	—	—
La/La ³⁺	—	+0,22	—	—	Hg/Hg ²⁺	+2,53	+2,44	+2,18
Mg/Mg ²⁺	+0,56	+0,78	+0,77	+0,80	Ag/Ag ⁺	+2,55	+2,25	+1,74
Th/Th ⁴⁺	—	+1,17	—	—	Cu/Cu ⁺	+2,65	+2,29	+1,98
Be/Be ²⁺	—	+1,47	—	—	Bi/Bi ³⁺	+2,75	+2,54	+2,14
Mn/Mn ²⁺	—	1,51	(+1,52)	(+1,37)	Sb/Sb ³⁺	+2,90	+2,56	+2,30
Al/Al ³⁺	—	+1,78	+1,78	+1,72				

Таблица 63

Электродные потенциалы разряда анионов в расплавленных солях при 700° С ($V_{Na} = 0$) по Ю. К. Делимарскому и Б. Ф. Маркову

Анион	Уравнение реакции	V, В
OH ⁻	$2OH^- = H_2O + O + 2e$	+2,29
I ⁻	$2I^- = I_2 + 2e$	+2,42
NO ₃ ⁻	$2NO_3^- = N_2O_5 + O + 2e$	+2,59
S ²⁻	$S^{2-} = S + 2e$	+2,69
Br ⁻	$2Br^- = Br_2 + 2e$	+2,98
SO ₄ ²⁻	$SO_4^{2-} = SO_3 + O + 2e$	+3,19
Cl ⁻	$2Cl^- = Cl_2 + 2e$	+3,39
F ⁻	$2F^- = F_2 + 2e$	+3,51

Таблица 64

Стационарные электродные потенциалы металлов в расплаве NaCl при 880° С ($V_{Cl_2} = 0$) по Н. Д. Томашову и Н. В. Тугаринову

Металл	V, В	Металл	V, В	Металл	V, В	Металл	V, В
Al	-2,30	Cu	-1,81	Nb	-1,66	Ta	-1,56
Ti	-2,14	Cr	-1,76	Co	-1,61	Ni	-1,46
Zr	-2,01	V	-1,73	W	-1,60	Mo	-1,45
Zn	-1,84	Fe	-1,67	Ag	-1,60	Pt	-1,34

Нарушение равновесия (713) при наличии другого катодного процесса может также привести к растворению (коррозии) металла; это происходит с металлами в расплавах солей в присутствии дополнительных катодных деполяризаторов (окислителей). При этом устанавливается необратимый электродный потенциал металла, устойчивое значение которого во времени принято называть *стационарным электродным потенциалом*.

В табл. 64 приведены значения стационарных электродных потенциалов металлов в расплаве NaCl (потенциалов коррозии) при 880°С по отношению к хлорному электроду.

2. МЕХАНИЗМ И ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Как указывалось выше, коррозия металлов в расплавленных солях является *электрохимической* и состоит из двух сопряженных электродных процессов:

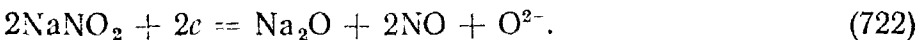
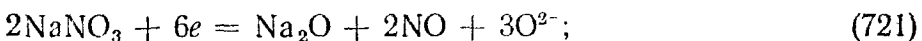
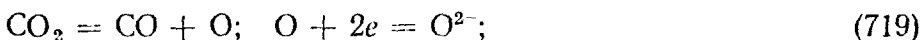
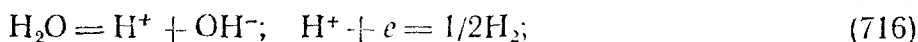
1) анодного процесса перехода поверхностных атомов металла в виде ионов в расплав в результате сольватации их анионами расплавленной соли (рис. 292):



2) катодного процесса ассимиляции электронов деполяризатором (326):



Катодными деполяризаторами в расплавленных солях, согласно Н. И. Тугаринову и Н. Д. Томашову, могут быть: растворенный в расплаве кислород, вода необезвоженного расплава, ряд способных к восстановлению ионов расплава (Ca^{2+} , Fe^{3+}) и другие вещества, способные к ассимиляции электронов на поверхности корродирующего в расплаве металла по реакциям:



Условием возможности самопроизвольного протекания коррозионного процесса в расплавах является сопровождение его убылью изобарно-изотермического потенциала реагирующей системы, т. е. $\Delta G_T < 0$. При этом в расплавах при катодной деполяризации катионами и осаждении на поверхности корродирующего ме-

талла атомов других металлов следует учитывать возможное изменение изобарно-изотермического потенциала системы за счет образования при высоких температурах твердых растворов или интерметаллических соединений, которое может достигать очень больших значений и перекрывать неблагоприятную разницу в электродных потенциалах корродирующего металла и деполаризующих катионов. В результате становится возможным контактное осаждение из расплава металла с менее положительным электродным потенциалом на металл с более положительным электродным потенциалом, например, цинка на меди, хрома на железе и т. д.

Электрохимическое растворение металлов в расплавах хлористых солей идет в основном (на 60—75% для железа) на анодных участках — границах зерен, а центральные части зерен являются микрокатодами, при этом коррозия по границам зерен при высоких температурах напоминает межкристаллитную коррозию металлов в водных растворах.

Эта электрохимическая микронеоднородность поверхности металла возникает, по-видимому, в результате концентрации напряжений, а также вследствие концентрационной неоднородности отдельных зерен, особенно по их границам.

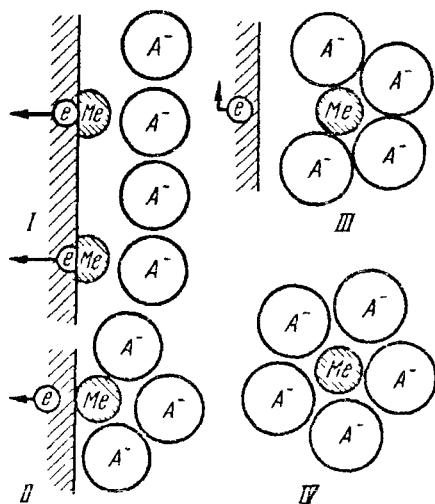


Рис. 292. Схема механизма перехода атома металла в расплав по П. С. Титову:
I—IV — последовательные стадии процесса

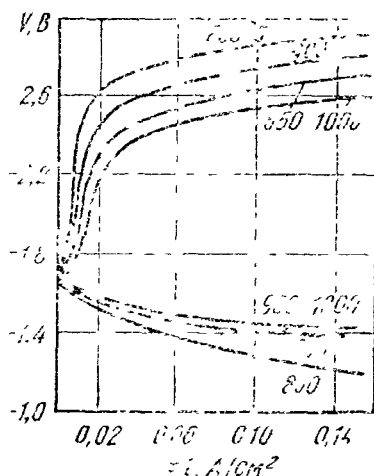


Рис. 293. Кривые анодной и катодной поляризации железа в расплаве NaCl при разных температурах, °C ($V_{Cl_2} = 0$)

Начальные участки поляризационных кривых (рис. 293) указывают на преобладание катодного контроля при коррозии железа в расплаве NaCl, а значение энергии активации катодного процесса в этой области (18 ккал/моль — рис. 294) близко к значению энергии активации вязкости NaCl (13 ккал/моль), что указывает на контроль катодного процесса диффузией основного деполаризатора (кислорода) к катоду, скорость которой в значительной мере зависит от вязкости расплава.

Кривая анодной поляризации железа в расплаве NaCl и начальный участок катодной кривой спрямляются в координатах $V - \lg i$, что свидетельствует о логарифмической зависимости анодной и катодной поляризации от плотности тока.

Графики кинетики коррозии железа и сталей в расплавах хлоридов имеют линейный ход (рис. 295 и 296). Некоторое отклонение графиков от линейного хода на их начальных участках (рис. 296) вызвано повышенными скоростями коррозии сталей в начальный момент, обусловленными тем, что при погружении образца в расплав он покрывается коркой застывшей соли, под которой имеется воздух, окисляющий поверхность металла. По расплавлению этой застывшей корки идет растворение окисной пленки, которое протекает быстрее, чем коррозия металла. После полного растворения этой окисной пленки устанавливается постоянная во времени скорость процесса.

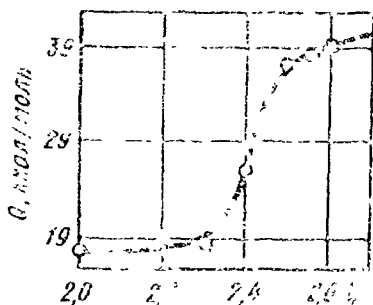


Рис. 294. Зависимость энергии активации катодного процесса от потенциала при катодной поляризации железа в расплаве NaCl ($V_{Cl_2} = 0$)

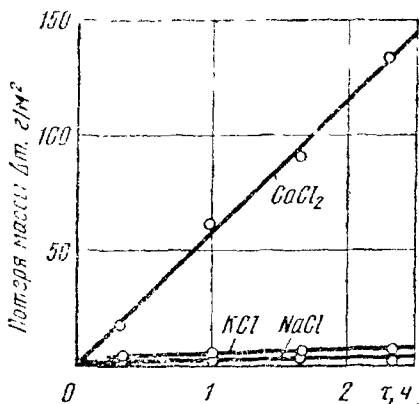


Рис. 295. Зависимость потери массы железа от времени в расплавах различных хлоридов при температуре выше температуры плавления хлорида на 70 град

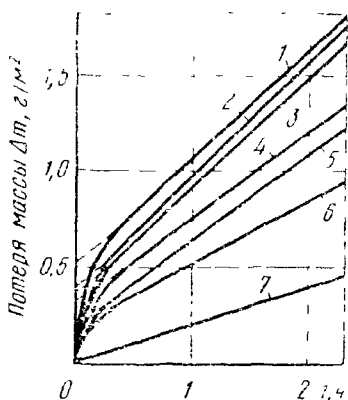


Рис. 296. Зависимость потери массы хромистых сталей от времени в расплаве NaCl при 870° С: 1 — железо-армко; 2 — сталь У9; 3 — сталь 20Х; 4 — сталь 20Х3, 5 — сталь 2Х15; 6 — сталь СХ8, 7 — сталь Х17

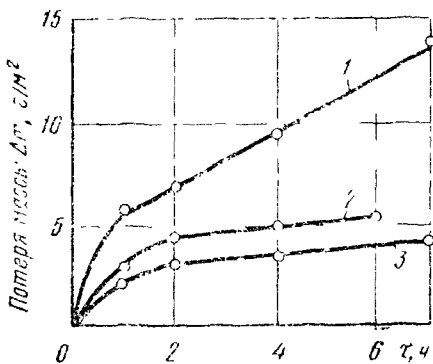


Рис. 297. Зависимость потери массы железа от времени в эквимольных расплавах сульфатов при 500° С: 1 — $ZnSO_4 + Li_2SO_4$, 2 — $ZnSO_4 + Na_2SO_4$; 3 — $ZnSO_4 + K_2SO_4$

Сходный характер имеют и графики кинетики коррозии железа в расплавах сульфатов (рис. 297). Коррозия железа в расплавах нитратов, кроме расплава KNO_3 , идет с большим или меньшим ускорением (рис. 298).

При высоких температурах в расплавленных солях углеродистые стали, помимо их коррозионного растворения, подвергаются еще и обезуглероживанию поглощенными солью кислородом воздуха и влагой, окислами железа и др. Обычно чем агрессивнее соляная ванна в коррозионном отношении, тем сильнее в ней идет и обезуглероживание сталей.

3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Как видно из данных кинетики железа в различных хлоридах (рис. 295), наименее агрессивным расплавом является NaCl , а наиболее агрессивным — расплавленный CaCl_2 , что обусловлено деполаризующим дейст-

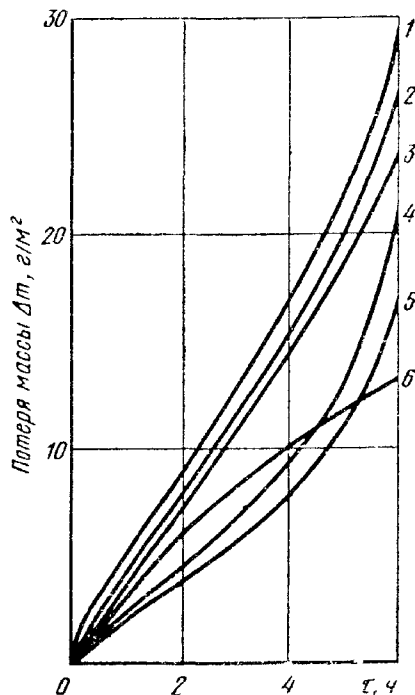


Рис. 298. Зависимость потери массы железа от времени в индивидуальных и эквимоларных расплавах нитратов при 500°C :

1 — $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3$; 2 — $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$; 3 — LiNO_3 ; 4 — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaNO}_3$; 5 — NaNO_3 ; 6 — KNO_3

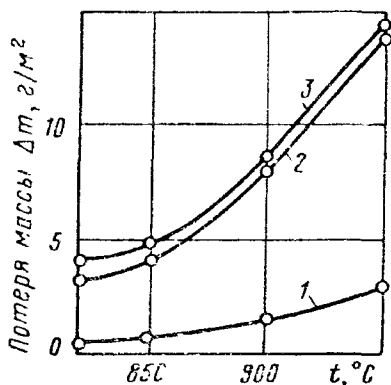


Рис. 299. Влияние температуры на коррозионные потери железа в расплаве NaCl при различных режимах:

1 — без пропускания газа; 2 — пропускание сухого воздуха; 3 — пропускание влажного воздуха

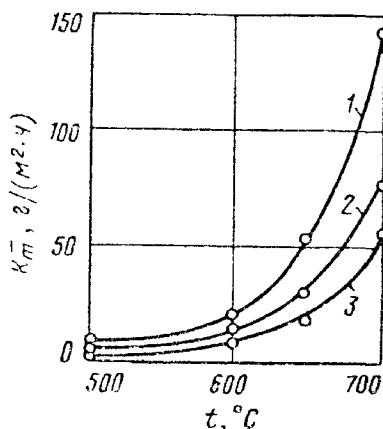


Рис. 300. Влияние температуры на скорость коррозии железа в эквимоларных расплавах:

1 — $\text{ZnSO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4$; 2 — $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 3 — $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$

нием ионов кальция по реакции (717), которое облегчается частичной диффузией катодно выделяющегося кальция в корродирующий металл. Расплавы сульфатов агрессивнее расплавов хлоридов (за исключением расплава CaCl_2). Большая агрессивность сульфатов определяется тем, что сульфат-ион является катодным деполяризатором. Расплавы нитратов еще агрессивней, так как нитрат-ион представляет собой активный катодный деполяризатор.

Пропускание через расплавленный NaCl воздуха, кислорода, углекислоты и водяного пара, а также введение добавок сульфатов, карбонатов, нитритов натрия, хлористого кальция и других деполяризаторов облегчает протекание катодного процесса на железном электроде, в то время как торможение анодного процесса на железном электроде оказывает только добавка карбоната натрия. Добавка в расплав 95% $\text{NaCl} + 5\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ карбида кремния в количестве 5% полностью нейтрализует действие соды как катодного деполяризатора. Обезоживание в вакууме расплавов, содержащих сульфаты,

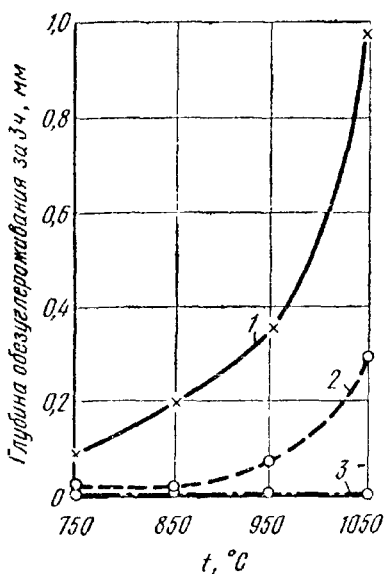


Рис. 301. Обезуглероживание стали У10 в расплаве 50% $\text{NaCl} + 50\% \text{BaCl}_2$
 1 — без защиты током, 2 — с катодной защитой при плотности тока $i_K = 1 \text{ А/дм}^2$,
 3 — то же, при плотности тока $i_K = 3 \text{ А/дм}^2$

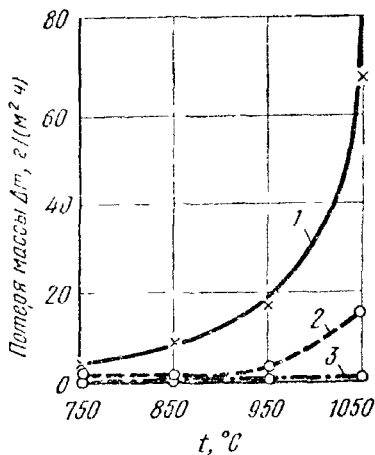


Рис. 302. Коррозия стали У10 в расплаве 50% $\text{NaCl} + 50\% \text{BaCl}_2$:
 1 — без защиты током, 2 — с катодной защитой при плотности тока $i_K = 1 \text{ А/дм}^2$,
 3 — то же, при плотности тока $i_K = 3 \text{ А/дм}^2$

нитраты и галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов уменьшает скорость коррозии в них железа. Коррозию сталей в расплавах солей снижают добавки таких веществ, как графит, активированный уголь, ферросилиций, бура и других восстановителей, понижающих окислительную способность расплавов. Ниже приведена скорость коррозии, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ малоуглеродистой стали в расплаве 73% $\text{CaCl}_2 + 27\% \text{NaCl}$ при 700°C с различными защитными добавками ($\tau = 1 \text{ ч}$) по Н. Д. Томашову и Н. И. Тугаринову:

Без добавки	15,7
2% активированного угля	8,5
2% сажи	7,0
2% FeSi	3,1
5% NaOH	2,7

Повышение температуры сильно ускоряет коррозию железа в расплавленных солях (рис. 299 и 300) и увеличивает обезуглероживание углеродистых сталей (рис. 301).

Т а б л и ц а 65

Влияние содержания хрома на величину коррозионных потерь сталей за 2 ч в расплаве NaCl при 870° С (по Н. Д. Томашову и Н. И. Тугаринову)

Показатели	Армко-железо	У9	20Х	20Х3	231Х	Х17
Содержание хрома, %	0,00	0,2	0,7—1,1	2,6—3,2	12—14	16—18
Коррозионные потери, г/м ²	1,6	1,5	1,4	1,2	1,1	0,40

Повышение содержания хрома в стали снижает скорость коррозии в расплаве NaCl (табл. 65), особенно резко при увеличении количества хрома до 17%, но наблюдаемый при этом эффект значительно меньше, чем в водных растворах электролитов.

4. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Для защиты металлов от коррозии в расплавленных солях могут быть использованы следующие методы:

- 1) применение наименее агрессивных расплавов;
- 2) снижение содержания в применяемых солях вредных примесей;
- 3) применение замедляющих коррозию добавок (например, различных восстановителей, соды при достаточной раскисленности ванны);
- 4) максимальное снижение конвекционных потоков, облегчающих диффузию деполаризатора к поверхности корродирующего металла (например, путем изоляции поверхности соляной ванны, тепловые потери открытой поверхности которой достигают 30—35%);
- 5) применение электрохимической катодной защиты сталей от коррозии и обезуглероживания (см. рис. 301 и 302).

НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ МЕСТНОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ
И СПЛАВОВ

Неоднородность металлической фазы, жидкой коррозионной среды и физических условий (см. с. 188), а также конструкционные особенности металлических сооружений (их полиметалличность, наличие узких зазоров и др.) делают поверхность металл — электролит электрохимически гетерогенной, что часто оказывает влияние на скорость электрохимической коррозии металлов и ее распределение, изменяя характер коррозионного разрушения. Даже сплошная коррозия металлов бывает по этим причинам неравномерной или избирательной. Кроме того, встречается местная коррозия различных видов, опасность которой обычно тем больше, чем больше локализовано коррозионное разрушение. Местная коррозия¹ не определяется общей скоростью коррозионного процесса.

Для количественной оценки местной коррозии металлов, помимо упомянутых ранее глубинного K_n и прочностного K_σ показателей коррозии и показателя изменения электрического сопротивления K_R (см. с. 40 и 266), приняты также следующие показатели коррозии:

1) показатель склонности к коррозии K_τ — время появления первого коррозионного очага (часы, дни) на металлическом образце заданных размеров;

2) очаговый показатель коррозии K_n — число коррозионных очагов, возникающих на единице поверхности образца за определенный промежуток времени.

К опасным видам местной электрохимической коррозии металлов относятся: контактная, щелевая, точечная (питтинговая), межкристаллитная и коррозионное растрескивание. Контактная коррозия металлов уже рассмотрена нами во внешних факторах электрохимической коррозии металлов, а коррозионное растрескивание — во внутренних факторах электрохимической коррозии. Остальные виды местной электрохимической коррозии тоже уже упоминались в тексте, но требуют более подробного описания.

1. ЩЕЛЕВАЯ КОРРОЗИЯ

Щелевой коррозией принято называть усиленное коррозионное разрушение металла конструкций в щелях и зазорах между металлами (в резьбовых и фланцевых соединениях конструкций и др.), а также в местах неплотного контакта металла с прокладочными материалами, а в морских условиях — между обрастающими организмами и обшивкой корабля. Щелевая коррозия наблю-

¹ Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). М., «Металлургия», 1970 418 с с ил.

дается не только при погружении металла в электролит, но и в атмосферных условиях. Щелевая коррозия может существенно ухудшить работу металлической конструкции.

Наибольшей чувствительностью к щелевой коррозии обладают пассивирующиеся металлы (хромистые и хромоникелевые стали, алюминиевые сплавы), что связано с их возможной активацией в щелях.

Щелевую коррозию металлов изучали Эванс и Мнерс, И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков, И. Б. Улановский и Ю. М. Коровин и ряд других исследователей.

Объяснение щелевой коррозии как результата работы пары неравномерной аэрации является упрощенным, так как щелевая коррозия наблюдается и в кислых электролитах, и в растворах, не содержащих кислорода.

Для коррозии в узких зазорах — щелях характерны пониженная концентрация в них окислителей (кислорода и других) по сравнению с концентрацией в объеме раствора вне щели (рис. 303) и затрудненность отвода продуктов коррозии, в результате накопления которых и их гидролиза возможно изменение рН раствора в щели и кинетики анодного и катодного процессов коррозии металла в щели.

Затрудненность доставки в щель окислителя — катодного деполаризатора (которая в достаточно узких щелях может быть чисто диффузионной), затрудняет протекание катодного процесса, увеличивая его поляризуемость. Уменьшение рН среды за счет гидролиза продуктов коррозии облегчает протекание анодного процесса, уменьшая его поляризуемость (облегчая ионизацию металла и затрудняя образование защитных пленок), что приводит к усиленной работе макропары: металл в щели (анод) — металл открытой поверхности (катод).

Ниже приведены значения рН для 1 н. раствора¹, которые могут установиться в щели в результате гидролиза продуктов коррозии:

Реакция	рН	Реакция	рН
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	6,64	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	6,09
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	1,61	$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	3,22
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	5,50	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	8,43
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	1,60	$\text{Ti}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	0,67

¹ Для других концентраций раствора рН будет изменяться по формуле $\text{pH} = A - 1/n \lg c$, где A — значение рН для 1 н. концентрации катиона; c — концентрация катиона; n — стехиометрический коэффициент перед H^+ .

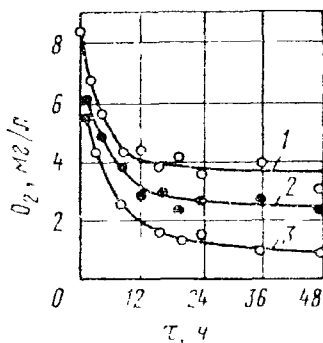


Рис. 303. Изменение концентрации кислорода в морской воде в щели (стекло-гитай) в зависимости от времени при ширине зазора, мм: 1 — 3,5, 2 — 2,7, 3 — 2,0

Снижение поляризуемости анодного процесса может быть настолько сильным, что может начаться процесс коррозии с водородной деполаризацией, а это дополнительно увеличивает коррозионный ток.

У пассивных металлов щелевая коррозия может быть обусловлена их активацией в щели (пониженная концентрация окислителя, подкисление раствора в щели, недостаточная эффективность катодного процесса для поддержания пассивного состояния).

Измерения показывают, что в не слишком глубоких щелях система оказывается практически полностью заполяризованной, т. е. роль омического фактора при щелевой коррозии невелика. В пределах одной щели могут возникать макроэлементы вследствие неодинаковой скорости доставки деполаризатора или коррозионной среды и отвода продуктов реакций у краев щели и ее середины (рис. 304). Кривая распределения тока в щели показывает, что края щелей работают в качестве катодов, а середина щелей — в качестве анода.

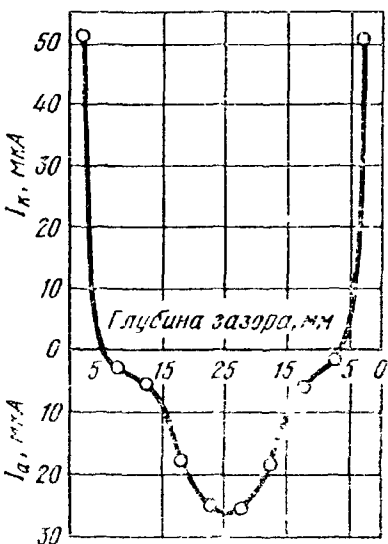


Рис. 304. Распределение тока в щели по глубине и полярность различных участков металла (электролит — 0,5 н. NaCl, ширина зазора — 0,1 мм (глубина зазора 25 мм))

Щелевая коррозия при атмосферной коррозии металлов обусловлена капиллярной конденсацией влаги в щелях и более долгим удерживанием в них влаги, чем на открытой поверхности. Для защиты металлов от щелевой коррозии применяют следующие методы:

1) *уплотнение зазоров и щелей* полимерными пленками, резиной, смазкой, исключающее попадание электролитов в щель;

2) *рациональное конструирование*, предусматривающее невозможность попадания агрессивной среды в зазоры различных конструктивных сочленений;

3) *выбор материалов, мало склонных к щелевой коррозии*: хро-мо-никелевых сталей, содержащих молибден (X18H12M3T), высокохромистых сталей (X28), титана и его сплавов;

4) *применение ингибиторов*: катодных, анодных и смешанных в повышенных концентрациях и смесей ингибиторов ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);

5) *электрохимическая защита*: катодная (для углеродистых сталей и чугуна) и анодная (для хромоникелевых сталей и титана).

2. ТОЧЕЧНАЯ (ПИТТИНГОВАЯ) КОРРОЗИЯ

Точечная коррозия (см. рис. 3.2 в) наблюдается у металлов и сплавов в пассивном состоянии, когда коррозии со значительной

скоростью подвержены отдельные небольшие участки поверхности, что приводит к образованию глубоких поражений — точечных язв, или питтингов. Коррозионное разрушение этого типа бывает у хромистых и хромоникелевых сталей, алюминия и его сплавов, никеля, циркония, титана в средах, в которых наряду с пассиватором — окислителем (в том числе и растворенным кислородом) присутствуют активирующие анионы (Cl^- , Br^- , I^- и др.), например, в растворах NaCl , в морской воде, в растворах хлорного железа, в смесях соляной и азотной кислот и др.

Различают *три стадии развития питтинга*:

1) *питтинг возникает* в слабых местах пассивной пленки по достижении определенного потенциала $V_{\text{по}}$ (потенциала питтингообразования) за счет окислителя или анодной поляризации (см. с. 317) в присутствии активирующих ионов в растворе, которые вытесняют адсорбированный кислород или, взаимодействуя, разрушают окисную пленку. Местное ослабление пассивности может быть обусловлено неоднородностью структуры металла (интерметаллические и другие включения), случайными механическими повреждениями в защитной пленке и другими причинами;

2) *рост питтинга* происходит вследствие интенсивного растворения защитной пленки, что приводит к сильному возрастанию скорости анодного процесса в нем (*активационный режим роста питтинга*), которое со временем падает в связи с расширением поверхности питтинга и возникающими диффузионными ограничениями (*диффузионный режим роста питтинга*);

3) иногда реализуемая стадия — *репассивация (прекращение роста)* значительного числа питтингов в начальный период коррозии поддерживает число питтингов во времени примерно постоянным. Причин репассивации питтинга в преддиффузионном режиме может быть несколько, в частности, сдвиг потенциала всей поверхности или питтинга в отрицательную сторону в область пассивности (см. рис. 216). Растущий питтинг, перешедший в диффузионный режим роста, является стабильным питтингом, не способным к репассивации. При значительном углублении растущего питтинга возможно некоторое снижение скорости его роста, определяемое уже диффузионным торможением.

Как показала Н. К. Кернич, потенциал питтингообразования $V_{\text{по}}$ (потенциал пробивания) находится в хорошем соответствии с очаговым показателем коррозии (числом точек на 1 см^2) и пригоден для исследования влияния различных факторов на точечную коррозию металлов. Существенное влияние на склонность к точечной коррозии оказывает природа металла. Ниже приведены значения $V_{\text{по}}$ в 0,1-н NaCl при 25°C , В:

Al	−0,45	Zr	+0,46
Fe	+0,23	Cr	+1,0
Ni	+0,28	Ti	+12,0
Сталь X18H9	−0,26		

Таким образом, наименее стойким к точечной коррозии является Al, а наиболее стойкими Cr и Ti.

Увеличение содержания хрома и никеля повышает стойкость сталей к точечной коррозии (рис. 305).

В табл. 66 приведены опытные данные по точечной коррозии хромистых и хромоникелевых сталей.

Из данных табл. 66 видно повышение стойкости сталей к точечной коррозии с увеличением содержания в них хрома. Из данных таблицы также следует, что углерод, титан и ниобий снижают стойкость хромоникелевой стали к точечной коррозии, равно как и введение марганца при одновременном снижении содержания хрома и никеля, в то время как Mo значительно повышает стой-

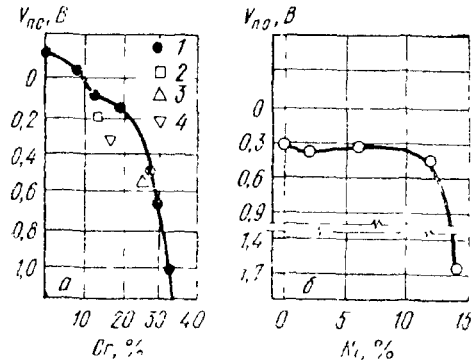


Рис 305. Влияние хрома и никеля на потенциал питтингообразования:
а — хром в сплаве Fe—Cr, 0,5-н. NaCl при 25°С; 1 — экспериментальные плавки, 2 — 2X13; 3 — 3X13; 4 — X28; б — никель в стали X22Т; 0,1-н NaCl при pH = 2 и 25°С

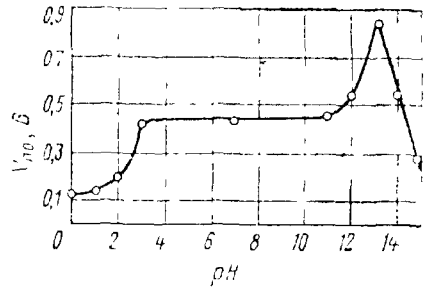


Рис 306. Зависимость потенциала питтингообразования стали 1X18H9Г в растворе NaCl при $c_{Cl^-} = const$ от pH среды

Таблица 66

Результаты 15-дневных сравнительных коррозионных испытаний и потенциалы питтингообразования хромистых и хромоникелевых сталей (по Н. Д. Томашову, Н. П. Жуку и Н. К. Кернич)

Марка стали	$V_{по}$ в 0,5 н. NaCl, В	Число точек на 1 см ²		
		при переменном погружении		при полном погружении
		0,5 н. FeCl ₂	0,49 н. NaCl + 0,01 н. HCl	
2X13	0,204	110	50	100
X17	0,343	30	12	18
X28	0,543	8	5	6
X13H4Г9	0,270	55	15	25
1X18H9Т	0,410	50	15	35
1X18H9	0,447	20	7	10
X18H9M2Б	0,468	15	8	8
0X18H9	0,529	10	5	6
X18H12M2Т	0,951	3	1	2

кость стали против действия хлор-иона. Кроме молибдена, стойкость хромоникелевых сталей к точечной коррозии повышают Si и Re, препятствуя зарождению и способствуя репассивации питтингов.

На склонность хромоникелевых сталей к точечной коррозии значительное влияние оказывает состояние поверхности. Механическая полировка понижает эту склонность при обычных температурах, в то время как электролитическое полирование повышает ее. Предварительная пассивация металлов (например, в $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) увеличивает стойкость хромоникелевых сталей к точечной коррозии.

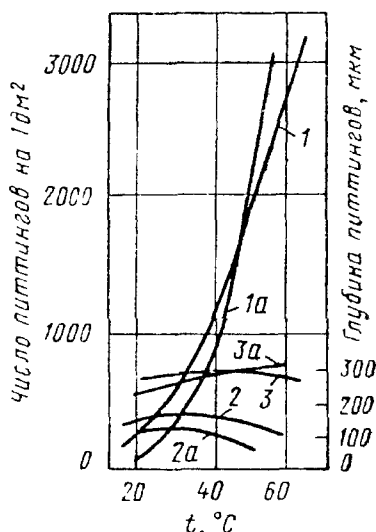


Рис. 307. Влияние температуры электролита на число возникающих питтингов и скорость их развития на стали 1X18H9T:

1, 1а — число питтингов; 2, 2а — средняя глубина питтингов; 3, 3а — максимальная глубина питтингов; 1—3 — в электролите 2% $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\% \text{NH}_4\text{Cl}$; 1а—3а — в электролите 11,5 г/л $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 28,5$ г/л NaCl

Точечная коррозия на металлах, как правило, возникает в растворах, содержащих галогидные анионы, из которых наиболее агрессивны Cl^- и Br^- , в то время как F^- точечную коррозию вообще не вызывает, обеспечивая значительное и равномерное растравливание поверхности металла. Точечная коррозия происходит, если концентрация галогидного иона равна критической концентрации, зависящей от природы металла и некоторых других факторов, или превышает ее. Увеличение концентрации галогидных ионов облегчает питтингообразование.

Некоторые кислородсодержащие анионы (гидроокиси хроматных, азотнокислых и сернокислых солей) ингибируют точечную коррозию за счет вытеснения ионов Cl^- с поверхности. При определенном отношении $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ точечная коррозия сталей не возникает.

Зависимость $V_{\text{по}}$ от pH среды для стали 1X18H9T в растворах NaCl при $c_{\text{Cl}^-} = \text{const}$ имеет сложный характер (рис. 306). Наиболее опасная область — кислые растворы. С повышением температуры число питтингов на стали 1X18H9T возрастает, а глубина питтингов, как средняя, так и максимальная, остается практически постоянной (рис. 307).

Для защиты металлов от точечной коррозии применимы следующие методы:

1) выбор стойких против точечной коррозии материалов: высокохромистых сталей, хромоникелевых сталей с молибденом или кремнием (закаленных на аустенит), титана;

2) катодная и анодная (в присутствии ингибирующих анионов) электрохимическая защита;

3) введение в замкнутые системы ингибиторов точечной коррозии: нитратов, хроматов, сульфатов, щелочей.

3. МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ

Межкристаллитная коррозия (см. рис. 3. 2ж) является одним из наиболее опасных видов местной коррозии, приводящей к избирательному разрушению границ зерен, что сопровождается потерей прочности и пластичности сплава (часто без изменения внешнего его вида) и преждевременным разрушением конструкций. Коррозия этого вида наблюдается у многих сплавов: хромистых и хромоникелевых сталей, никелевых сплавов, алюминиевых сплавов и др.

Причиной склонности сплавов к межкристаллитной коррозии чаще всего являются структурные превращения на границах зерен, которые превращают эту узкую зону в мало поляризующийся анод (см. с. 331), который и подвергается усиленному коррозионному разрушению. Сложность этого процесса и зависимость его от многих факторов затрудняет истолкование всех случаев межкристаллитной коррозии иногда даже для одной какой-либо металлической системы одной теорией.

Межкристаллитная коррозия дюралюминия (около 4—5% Cu; 0,5—1,75% Mg, по 0,5% Si, Mn и Fe, ост. Al), согласно работам А. И. Голубева, связана с разрушением образующегося при распаде твердого раствора (в виде более или менее непрерывной цепочки на границах зерен) интерметаллического соединения CuAl_2 в тех случаях, когда процесс коррозии сопровождается выделением водорода. В этих случаях на включениях CuAl_2 и зернах твердого раствора не образуется кроющая пленка продуктов коррозии, которая обычно (при кислородной деполяризации) препятствует коррозии включений CuAl_2 , а следовательно, и развитию межкристаллитной коррозии. Первоначальными очагами выделения водорода и возникновения межкристаллитной коррозии являются, по данным С. Е. Павлова и С. М. Амбарцумяна, межкристаллитные микропоры на поверхности сплава. Поэтому в качестве одного из наиболее эффективных путей борьбы с межкристаллитной коррозией алюминиевых сплавов, содержащих медь, рекомендуется уплотнение структуры металла.

Склонность к межкристаллитной коррозии магналиев — сплавов алюминия с магнием (от 5 до 10% Mg и иногда 1% Mn) — можно в значительной степени устранить соответствующей термообработкой: отпуском деформированных магналиев при достаточно высокой (250—400° C) температуре, при которой происходит

коагуляция анодных частиц Mg_2Al_3 , выделившихся по границам зерен сплава, что нарушает непрерывность анодной зоны.

При быстром охлаждении *высокохромистых ферритных сталей* ($\geq 17\%$ Cr и $\leq 0,025\%$ C) с высоких (1000—1100° C) температур у них появляется склонность к межкристаллитной коррозии, обусловленная как доказал И. А. Левин, начинающимся при охлаждении выделением карбидов хрома по границам зерен с соответствующим обеднением твердого раствора хромом. Протекающая в ряде агрессивных сред ($H_2SO_4 + CuSO_4$; $H_3PO_4 + CuSO_4$) межкристаллитная коррозия этих сталей является следствием резкого снижения анодной поляризации границ зерен и сопровождается переходом в раствор только железа. Склонность высокохромистых сталей к межкристаллитной коррозии можно ликвидировать повторным (после охлаждения с высоких температур) нагревом до 600—800° C, который приводит к завершению выпадения и коагуляции карбидов, к обогащению границ зерен хромом в результате его диффузии и к снятию больших внутренних напряжений, возникших в процессе быстрого выделения карбидов из твердого раствора. Средством борьбы с межкристаллитной коррозией стали марки X17 является также легирование ее титаном, связывающим углерод в более труднорастворимые, чем хроможелезные или хромистые карбиды, что препятствует образованию хромистых карбидов.

Существенным недостатком *хромоникелевых* так же, как и хромистых, сталей является их подверженность в определенных условиях некоторым видам местной коррозии, связанным с местным нарушением пассивного состояния, в том числе и межкристаллитной коррозии.

Межкристаллитную коррозию этих сталей изучали Г. В. Акимов, В. И. Смирнов, Вейн, Ролласон, Штраус, И. А. Левин, А. А. Бабаков, М. А. Веденсва и Н. Д. Томашов, Ф. Б. Сломьянская, А. В. Шрейдер, Ф. Ф. Химушин, Г. Л. Шварц и М. М. Кристалл и многие другие исследователи.

Межкристаллитная коррозия аустенитных хромоникелевых сталей связана с малой устойчивостью границ зерен после замедленного охлаждения или нагрева стали при 450—850° C, что имеет место главным образом при сварке.

Наиболее распространена и экспериментально доказана теория межкристаллитной коррозии, связывающая обеднение границ зерен хромом с выпадением при нагреве в интервале температур 450—850° C богатых хромом карбидов $Cr_{23}C_6$ или $(Cr, Fe)_{23}C_6$.

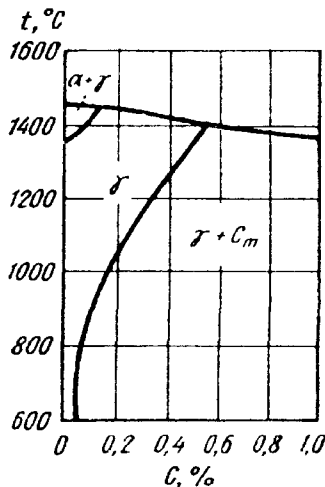


Рис. 308. Псевдобинарная диаграмма состояния системы Fe—Cr—Ni для разреза с 18% Cr и 8% Ni (C_M — карбиды)

которые наблюдали при изучении микроструктуры стали типа X18H9 после соответствующей термообработки (рис. 308) и были выделены электролитическим способом. Так как скорости диффузии углерода и хрома при этих температурах значительно разли-

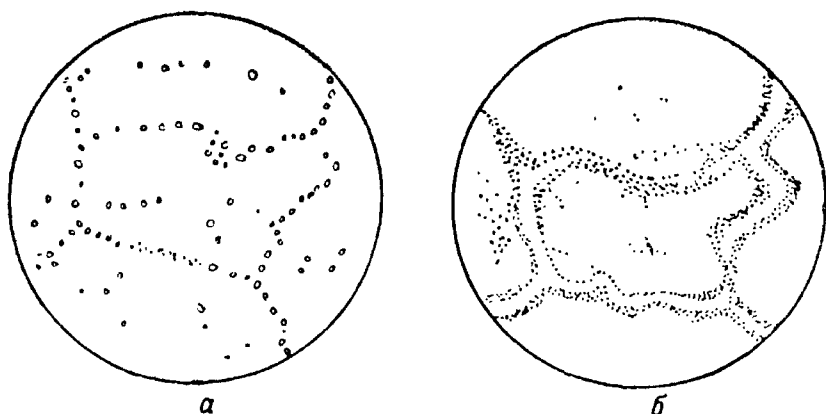


Рис. 309. Выделение карбидов по границам зерен стали X18H9 при нагреве у верхней (а) и нижней (б) границ опасного интервала температуры

чаются, в образовании карбидов участвует почти весь углерод сплава, а хром — только находящийся у границ зерен, где преимущественно идет образование карбидов (рис. 309).

Исследование стали типа X18H9 с различным содержанием углерода показало большое влияние его на чувствительность стали к межкристаллитной коррозии (рис. 310). Отпуск при 570°C не сопровождается выпадением карбидов только при содержании

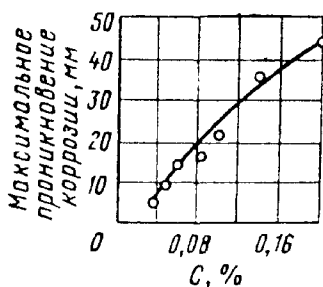


Рис. 310. Влияние содержания углерода на чувствительность стали X18H9 к межкристаллитной коррозии в сернокислом растворе CuSO_4 после кипячения в течение 100 ч и отжига в течение 1000 ч при 550°C

углерода, не превышающем предела растворимости хромистых карбидов в стали при этой температуре (около 0,015% С). Длительные выдержки при опасных температурах или повышение температуры отпуска (рис. 311) приводят к уменьшению и даже устранению склонности хромоникелевых сталей к межкристаллитной коррозии вследствие диффузии хрома из зерна к границам и выравнивания концентрации хрома в обедненных участках. Анализы растворов, в которых протекала межкристаллитная коррозия стали X18H9, показывают, что отношение содержания железа к содержанию хрома в растворе превышает это отношение в стали.

Это свидетельствует о растворении при межкристаллитной коррозии участков, обедненных хромом.

Напряжения, возникающие на границах зерен при образовании карбидов, способствуют уменьшению коррозионной стойкости границ зерен, но для сталей типа X18H9 с содержанием углерода, превышающим предел растворимости хромистых и железохромистых карбидов в аустените при температуре отпуска, играют, по-видимому, подчиненную роль.

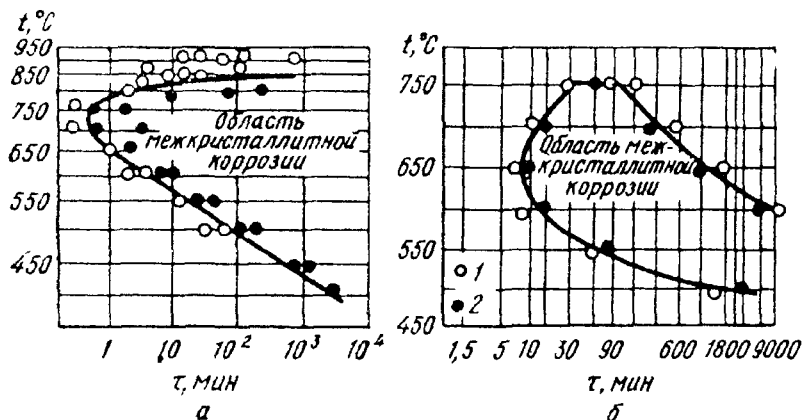


Рис 311 Зависимость межкристаллитной коррозии хромоникелевых сталей от соотношения между температурой и временем предшествующего нагрева:

а — сталь X13H9, б — сталь X20H14; 1 — нет разъедания; 2 — есть разъедание

Борьбу со склонностью стали X18H9 к межкристаллитной коррозии ведут путем предотвращения выпадения хромистых карбидов:

1) снижением содержания углерода; содержание углерода в стали X18H9 меньше 0,015% практически предотвращает появление склонности к межкристаллитной коррозии, так как углерод в таких количествах не превышает растворимости хроможелезного карбида (рис. 312);

2) закалкой или Perezakalkой стали с 1050—1100° С; при этой температуре углерод и хром находятся в твердом растворе и это состояние фиксируется быстрым охлаждением (обычно в воде);

3) легированием стали карбидообразующими элементами — титаном, ниобием, танталом; эти элементы связывают углерод в более труднорастворимые, чем хроможелезные или хромистые карбиды (см. рис. 314), препятствуя тем самым образованию хромистых карбидов;

4) длительным (≥ 2 ч) нагревом стали IX18H9T при 870° С; при этом карбиды полностью перестают выделяться и наблюдается их коагуляция, уменьшающая склонность стали к межкристаллитному разрушению вследствие нарушения непрерыв-

ности карбидной сетки (см. рис. 311, а), а следовательно, и обедненных хромом участков по границам зерен. Кроме того, при длительной выдержке при 870° С хром успевает продиффундировать в обедненные участки, что приводит к выравниванию его концентрации и повышению пассивируемости, а тем самым и коррозионной стойкости границ зерен. Коррозионная стойкость границ зерен повышается также в результате снятия при этой термообработке внутренних напряжений, возникающих при образовании карбидов.

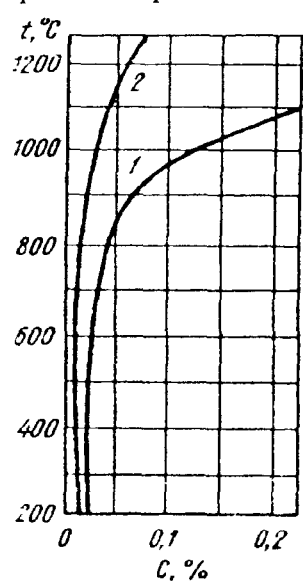


Рис. 312 Зависимость растворимости карбидов в стали X18H9 от температуры:

1 — хромосодержащий карбид;
2 — титаноносный карбид

Для обеспечения эффективности добавки титана как средства снижения возможности появления у стали X18H9 склонности к межкристаллитной коррозии необходимо, чтобы содержание титана удовлетворяло следующему условию:

$$0,7 \geq \% \text{ Ti} \geq 5 (\% \text{ C} - 0,02). \quad (723)$$

Удовлетворяющую этому требованию хромоникелевую сталь марки X18H9Т применяют для сварных конструкций. Легирование стали ниобием (сталь 0X17H12Б) в ряде случаев дает больший эффект, чем легирование титаном. Кроме того, ниобий меньше, чем титан, подвержен выгоранию, поэтому в качестве присадочного материала при сварке применяют электродную проволоку из стали, легированной ниобием.

Хотя характер термообработки, который вызывает склонность к межкристаллитной коррозии высокохромистых и хромоникелевых сталей типа X18H9, различен, что обусловлено различием скоростей процессов диффузии в твердых α - и γ -растворах (скорость диффузии в α -фазе больше), процессы, приводящие к появлению этой склонности у сталей обоих типов, почти идентичны.

Разновидностью межкристаллитной коррозии металлов является *ножевая коррозия* (рис. 3. 23) — коррозия местного вида, возникающая в сварных конструкциях в очень узкой зоне на границе сварного шва — основной металл при сварке хромоникелевых сталей с повышенным содержанием углерода, даже легированных титаном или ниобием. В узкой околошовной зоне перегретого почти до расплавления металла (порядка 1300° С и выше) растворяются карбиды титана или хрома. При последующем быстром охлаждении (при контакте с ненагретым металлом) этой зоны карбиды титана или ниобия не успевают выделиться вновь и углерод остается в твердом растворе. Последующее достаточно длительное пребывание этой зоны при температурах 600—750° С, например, при сварке двухсторонним швом, приводит

к преимущественному выделению карбидов хрома (за счет более высокой концентрации хрома при примерно одинаковой растворимости карбидов хрома и карбидов стабилизирующих добавок). В результате происходит межкристаллитное растворение узкой околошовной зоны термического влияния в агрессивных средах (например, крепкой HNO_3). Во избежание ножевой коррозии рекомендуется:

- 1) применять низкоуглеродистые хромоникелевые стали;
- 2) избегать нагрева околошовной зоны до опасных температур;
- 3) подвергать сварные соединения стабилизирующему отжигу при температурах $870\text{--}1150^\circ\text{C}$, при которых карбиды хрома переходят в твердый раствор, а образуются менее растворимые карбиды титана или ниобия.

Таким образом, со склонностью различных сплавов к межкристаллитной коррозии борются устранением причин, превращающих узкую зону границ зерен в мало поляризующиеся аноды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Р о з е н ф е л ь д И. Л. Атмосферная коррозия металлов. М., изд-во АН СССР, 1960. 372 с. с ил.
- Т о м а ш о в Н. Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. М.—Л., изд-во АН СССР, 1947. 258 с. с ил.
- Т о м а ш о в Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., изд-во АН СССР, 1959. 591 с. ил.
- Т о м а ш о в Н. Д., Ч е р н о в а Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. М., «Металлургия», 1973. 232 с. с ил.
- Т о м а ш о в Н. Д., Ч е р н о в а Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М., Наука, 1965. 208 с. с ил.
- Кинетика электродных процессов. М., изд-во МГУ, 1952. 319 с. с ил. Авт.: А. Н. Фрумкин, В. С. Багодкий, З. А. Юра, Б. Н. Кабанов.

Часть III

МЕТОДЫ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

«Везде исследуйте всечасно, что есть велико и прекрасно, чего еще не видел свет. . .»

М. В. ЛОМОНОСОВ

Одной из основных задач, стоящих перед коррозионистами, является развитие научных исследований процессов коррозии и разработка на их основе более эффективных методов противокоррозионной защиты металлов. Для этого необходимо использование последних достижений в области экспериментальной физики, физической химии и металлографии, в частности более точных и удобных ускоренных методов определения коррозионной стойкости металлов, сплавов и их заменителей.

Глава 24

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Хотя современные методы коррозионных исследований часто существенно различаются, это не исключает возможности их общей характеристики.

1. ЦЕЛЬ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Практической целью коррозионных испытаний является определение долговечности данного металла в определенных условиях. Однако этим не исчерпываются все задачи и цели коррозионных испытаний и исследований, которые более детально сформулированы Г. В. Акимовым следующим образом:

1) раскрытие механизма коррозионного процесса, который может быть химическим, электрохимическим или смешанным химико-электрохимическим;

2) установление агрессивного компонента внешней среды (O_2 , CO_2 , пары H_2O и др.), вызывающего химическое разрушение металла, или депполяризатора (O_2 , $H^+ \cdot H_2O$, HSO_3^- и др.), ответственного за электрохимическую коррозию металла;

3) определение контроля коррозионного процесса: кинетического, диффузионного или смешанного в случае химической коррозии или одного из основных практических случаев контроля электрохимических коррозионных процессов (катодного при основной роли перенапряжения ионизации кислорода, катодного при основной роли диффузии кислорода и т. д.);

4) установление влияния основных внутренних (состава, структуры, состояния поверхности сплава, наличия напряжений и др.) и внешних (состава коррозионной среды, ее движения, температуры и др.) факторов на коррозионную стойкость металла или сплава;

5) выбор наилучшего металла или сплава для применения в определенных эксплуатационных условиях; при этом необходимо учитывать не только коррозионную стойкость материала, но и его прочность, технологические свойства, стоимость и пр.;

6) сравнение коррозионной активности сред по отношению к одному или нескольким металлическим материалам;

7) проверка методов защиты металлов от коррозии: определение эффективности противокоррозионного легирования, применения замедлителей коррозии или электрохимической защиты, проверка надежности защитных покрытий и т. д.;

8) проверка качества выпускаемой продукции в отношении коррозионной стойкости, например, контроль нержавеющей хромоникелевой стали на отсутствие склонности к межкристаллитной коррозии, проверка качества защитных покрытий и т. д.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

По общему характеру исследований методы подразделяются на три группы:

1) *лабораторные исследования* — коррозионные исследования металлических образцов в лабораторных, искусственно создаваемых условиях;

2) *внелабораторные исследования* — коррозионные исследования металлических образцов в естественных, эксплуатационных условиях (в том числе исследования в природных условиях: в атмосфере, в море, в грунте и др.);

3) *эксплуатационные исследования* — испытания машин, аппаратов, сооружений и средств защиты в эксплуатационных условиях.

Таким образом, общим для лабораторных и внелабораторных исследований является их объект — образцы, а отличаются они условиями исследований, в то время как общим для внелабораторных и эксплуатационных исследований являются их условия, а отличаются они объектом исследований.

Обычно коррозионные исследования проводят в такой последовательности: лабораторные, внелабораторные, эксплуатационные.

Каждый из этих видов исследований имеет свои достоинства и недостатки. Все они в значительной степени дополняют друг друга.

По продолжительности исследования методы подразделяются на две группы:

1) *длительные* — соответствующие по продолжительности эксплуатационным условиям;

2) *ускоренные* — проводимые в искусственных условиях, ускоряющих коррозионные процессы, протекающие в эксплуатационных условиях; ускорение испытаний достигается обычно облегчением протекания контролируемых процессов, но без изменения характера коррозионного процесса.

На практике находят применение оба метода исследований, дополняющие и контролируемые друг друга. Сопоставление результатов ускоренных и длительных исследований позволяет в ряде случаев получить для них соответствующий коэффициент пересчета, что иногда освобождает от необходимости проведения длительных испытаний.

3. ПОКАЗАТЕЛИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Величину, по которой судят о скорости коррозионного разрушения металла, принято называть показателем коррозии. Показатели коррозии могут быть качественными и количественными.

Качественные показатели коррозии:

1) *наблюдение внешнего вида образцов* с фотографированием, зарисовкой или кратким описанием, и наблюдение за изменениями в коррозионном растворе;

2) *микроскопирование* для установления характера коррозии, наличия или отсутствия межкристаллитной коррозии и т. д.;

3) *применение цветных индикаторов* для обнаружения анодных и катодных участков корродирующей поверхности металла.

К количественным показателям коррозии помимо перечисленных ранее показателя склонности к коррозии K_T , очагового показателя коррозии K_o , глубинного показателя коррозии K_n , показателя изменения массы K_m , объемного показателя коррозии $K_{объём}$, токового показателя коррозии i (плотность коррозионного тока), механического показателя коррозии K_c , показателя изменения электрического сопротивления K_R относится также *отражательный* (или оптический) *показатель коррозии* — выраженное в процентах изменение отражательной способности поверхности металла за определенное время коррозионного процесса.

Для установления *равномерной коррозии металла* и количественного выражения ее скорости выбор показателя коррозии не имеет принципиального значения и делается на основании при-

меняемого метода исследования, имеющейся измерительной аппаратуры, необходимой точности измерений и т. п.

В случае *неравномерной, местной коррозии металла* выбор показателя коррозии имеет существенное значение. Так, точечная коррозия может быть количественно выражена только с помощью показателя склонности к коррозии, очагового и глубинного показателей коррозии. Наличие межкристаллитной коррозии металла может быть установлено и количественно выражено с помощью глубинного показателя при микроследовании, прочностного показателя и изменения электрического сопротивления образцов.

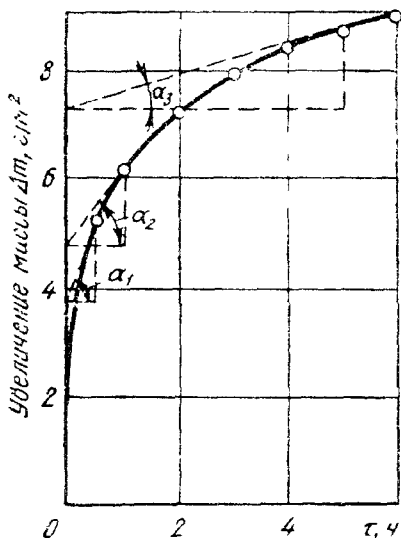


Рис. 313. Увеличение массы образцов латуни 70,30 в воздухе при 775° С; средняя скорость окисления:

$$K_{m_1}^- = \frac{\Delta m_1}{\tau_1}; \quad K_{m_2}^+ = \frac{\Delta m_2}{\tau_2};$$

$$K_{m_3}^- = \frac{\Delta m_3}{\tau_3}; \quad \text{истинные скорости окисления:}$$

$$K_{m_1}^- = \operatorname{tg} \alpha_1; \quad K_{m_2}^+ = \operatorname{tg} \alpha_2; \quad K_{m_3}^+ = \operatorname{tg} \alpha_3.$$

Скорость коррозии металла, выраженная количественно с помощью одного из приведенных выше количественных показателей, является средней скоростью за время τ . Истинная скорость коррозии металла в момент времени τ может быть определена графическим дифференцированием по тангенсу угла наклона касательной к кривой коррозия—время (рис. 313).

Данные коррозионных исследований должны сопровождаться достаточно *полной характеристикой металла, коррозионной среды и условий испытания.*

Характеристика изучаемого металла включает сведения о его химическом составе (основных составляющих и примесях), структуре (характере структуры, величине зерна, величине структурных составляющих, характере и количестве неметаллических включений), способе изготовления (литой, горячекатаный, холоднокатаный металл, его термообработка, характер и степень деформации), состоянии поверхности (наличие естественной оксидной пленки, окалина, литейной корки, метод обработки и степень чистоты поверхности), происхождении (металл заводской плавки, опытной плавки, технология плавки). Характеристика коррозионной среды содержит данные о составе, концентрации

и pH раствора, квалификацию применяемых реактивов, а также условия исследования, данные о температуре, газовой атмосфере, скорости перемешивания раствора и др.

4. ДЕСЯТИБАЛЛЬНАЯ ШКАЛА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ

Для качественной и количественной оценки коррозионной стойкости металлов и средств защиты в определенных условиях предназначен ряд шкал коррозионной стойкости. Наиболее распространенной и рекомендуемой ГОСТ 13819—68 является десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов (табл. 67).

При грубой оценке коррозионной стойкости металлов надлежит руководствоваться группами стойкости, а при более точной оценке — баллами.

Глубинный показатель коррозии, которым выражается в десятибалльной шкале скорость коррозии металлов, измеряется непосредственно или в случае равномерной коррозии получается пересчетом показателя убыли массы K_m^- по формуле (65).

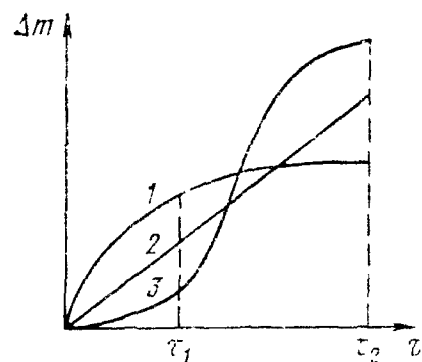


Рис. 314. Кинетика коррозии трех металлов;

1 — уменьшение скорости со временем; 2 — постоянная скорость со временем; 3 — длительное увеличение скорости со временем

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов не является универсальной, так как многие отрасли техники (котлостроение, приборостроение, химическая промышленность) имеют свои допуски на коррозию, которыми и надлежит руководствоваться в соответствующих случаях. Допуски, в свою очередь, в значительной степени зависят от характера металлического оборудования. Так, в химической промышленности для часто сменяемых металлических деталей (барботеры, сифоны и др.) допустимое значение скорости коррозии составляет 6 мм/год, в то время как для металлических воздухопроводов эта скорость не должна превышать 0,05 мм/год.

Сравнивать различные металлы по значению скорости коррозии в данной среде можно лишь в том случае, если кривые кинетики коррозии, т. е. кривые коррозии — время или скорость коррозии — время, имеют близкий характер. При сравнении средних скоростей коррозии трех металлов с различным характером кинетических кривых (рис. 314) при длительности испытаний τ_1 наиболее стойким является металл 3, а наименее стойким металл 1, а при большей длительности испытаний наоборот, наиболее стойким окажется металл 1, а наименее стойким металл 3. Поэтому для надежного суждения о коррозионной стой-

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов
(по ГОСТ 13819—68)

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2
	Свыше 0,005 до 0,01	3
Стойкие	Свыше 0,01 до 0,05	4
	Свыше 0,05 до 0,1	5
Пониженностойкие	Свыше 0,1 до 0,5	6
	Свыше 0,5 до 1,0	7
Малостойкие	Свыше 1,0 до 5,0	8
	Свыше 5,0 до 10,0	9
Нестойкие	Свыше 10,0	10

кости металла желательно иметь не отдельные значения скорости коррозии, а кривую кинетики процесса, т. е. кривую коррозии—время.

В связи с этим особенно полезны методы, позволяющие получить эту кривую от одного образца: метод периодического или непрерывного взвешивания образца корродирующего металла, объемные методы и др.

5. СРАВНИТЕЛЬНОСТЬ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Коррозионные исследования рекомендуется проводить одновременно, в связи с трудностью в ряде случаев точного воспроизведения всех условий, и ставить их как сравнительные исследования: коррозионную стойкость новых сплавов сравнивать со стойкостью наиболее распространенных и хорошо изученных сплавов, эффективность противокоррозионного легирования определять сравнением с коррозионной стойкостью нелегированного металла, защитный эффект замедлителей коррозии оценивать по скорости коррозии металла в электролите с добавкой замедлителя и без нее, влияние напряжений и деформаций на коррозионный процесс оценивать относительно коррозии металла в их отсутствии и т. д.

Поверхность образцов металлов перед их исследованием обычно подвергают предварительной подготовке (зачистке, обезжириванию и т. п.). Особое внимание при сравнительных коррозионных испытаниях обращают на *стандартность, одинаковость предварительной подготовки* поверхности всех исследуемых металлических образцов.

3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений, как правило, подлежат дополнительной обработке — аналитической (пересчет электродных потенциалов на водородную шкалу, расчет показателя скорости коррозии и т. п.) и графической (графическое изображение результатов измерений, спрямление кривых при помощи функциональных сеток, представление результатов измерений с помощью уравнений)¹. При расчетах особое внимание следует обращать на соблюдение размерностей.

Каждый результат измерения неизбежно сопряжен с большей или меньшей ошибкой. Если, кроме того, конечный результат получен при вычислении по формуле, в которую входит несколько измеренных различными приборами величин, то ошибки всех отдельных измерений отражаются на конечном результате. Умение правильно оценить ошибку необходимо для экспериментатора², так как позволяет учитывать погрешность опыта и степень точности получаемых результатов, в ряде случаев найти и устранить причины отклонений и избавляет его от вычисления лишнего количества значащих цифр конечного значения. Точность вычислений должна соответствовать точности измерений.

7. ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Корродирующие металлы являются сложными системами, которые часто не допускают изменения только одного фактора за один раз, ибо эти системы столь динамичны и внутренне связаны, что изменение одного фактора служит причиной изменения других, иногда очень многих факторов. Успешное проведение коррозионных исследований часто невозможно без их планирования, так как для предсказания и проверки требуется построение математической модели объекта исследования, которая, в частности, может быть использована для выбора оптимальных условий функционирования объекта.

Следует отметить успешное применение методов математического планирования эксперимента в исследованиях влияния отдельных компонентов сплавов или примесей и совместного влияния этих элементов на коррозионное поведение сплава. Эти методы используют также для выяснения допустимого содержания примесей (метод Бокса—Уильсона), для исследований состав многокомпонентной среды — коррозионная стойкость (метод симплексной решетки Шеффе), для построения математической модели атмосферной коррозии металлов (ИФХ АН СССР).

¹ Жук Н. П. Коррозия и защита металлов. Расчеты. М., Машгиз, 1957. 331 с. с ил.

² Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М., «Металлургия» Изд. 2-е, 1971. 280 с. с ил. Авт.: Н. Д. Томашов, Н. П. Жук, В. А. Титов, М. А. Веденеева.

Планирование эксперимента¹ — это средство построения математических моделей различных, в том числе и коррозионных процессов, способ сокращения времени и средств, повышение

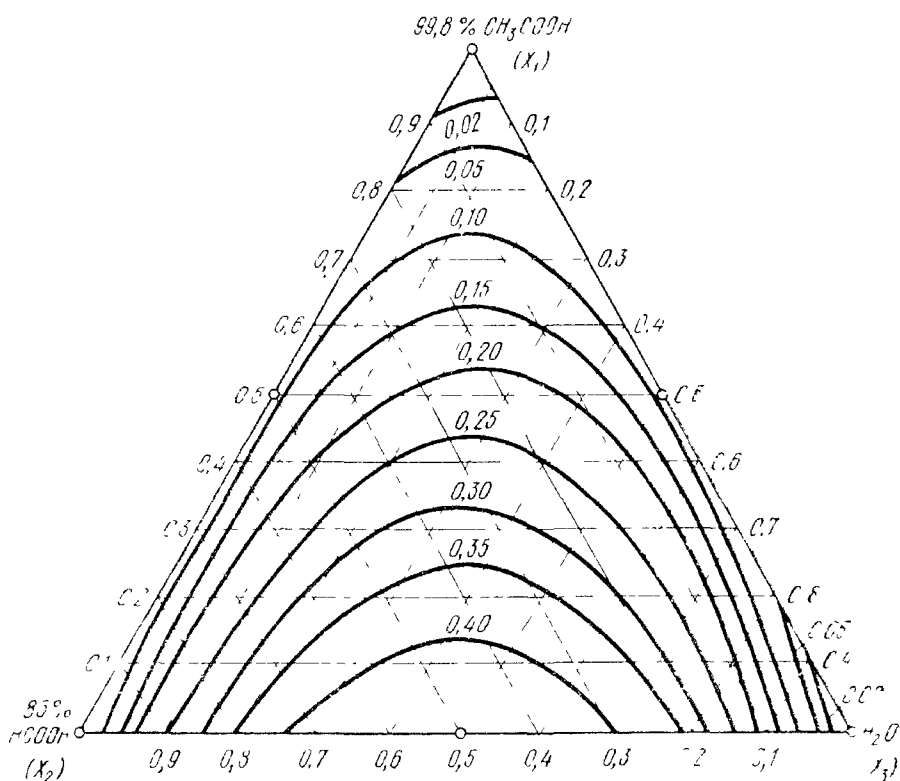


Рис. 315. Изокорры (мм/мес) для алюминия марки 197 в тройной смеси $\text{H}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O—CH}_3\text{COOH}$ при 90°C

производительности труда исследователя. Так, на рис. 315 приведены в качестве примера изокорры в концентрационном треугольнике для тройной смеси, построенные на основании всего только шести опытов.

Глава 25

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования материалов в лабораторных условиях являются наиболее разработанными и совершенными. Результаты таких испытаний также легче всего воспроизводятся.

¹ Адлер Ю. П. Введение в планирование эксперимента. М., «Металлургия», 1969. 157 с. с ил.

1. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛАХ

Измерить толщину образовавшейся на металле пленки можно:

1) при помощи *механического микрометра* (для толстых пленок);
 2) *под микроскопом* при помощи окуляр-микрометра на поперечном шлифе пленки;

3) при помощи *микрометрического винта микроскопа* с поочередной фокусировкой оптической системы на внешней поверхности пленки и на поверхности металла под пленкой (для прозрачных пленок);

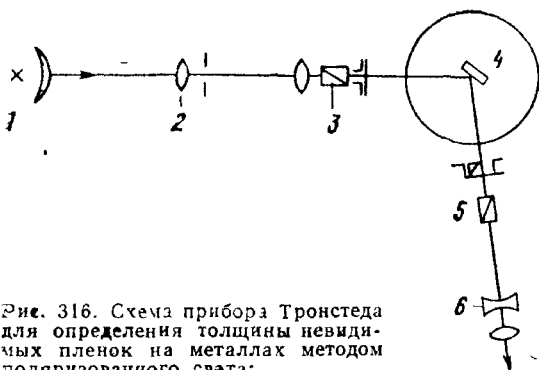


Рис. 316. Схема прибора Тронстеда для определения толщины невидимых пленок на металлах методом поляризованного света:

1 — источник света и конденсор; 2 — монохроматор; 3 — поляризатор, шкала и слюдяная пластинка; 4 — образец на центральной столике; 5 — анализатор и шкала; 6 — телескоп для наблюдения

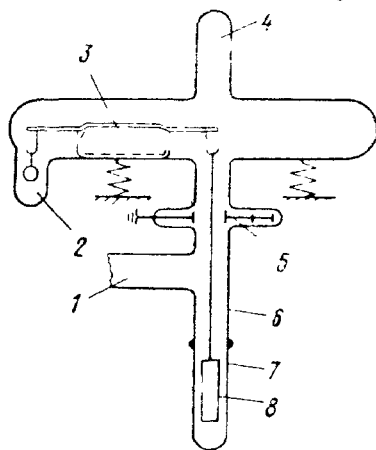


Рис. 317. Микровесы:

1 — подвод газов; 2 — противовес; 3 — кварцевое коромысло весов с вольфрамовыми опорными проволоками; 4 — труба диаметром 2,5 см; 5 — гиперник (сплав 60% Ni и 40% Fe); 6 — пирекс; 7 — кварцевая трубка; 8 — образец

4) *интерференционным методом*, когда сравнивают цвета побежалости, даваемые пленкой, с цветами, даваемыми воздушными промежутками известных толщин между двумя стеклянными пластинками (кольцами Ньютона);

5) *поляризметрическим (эллипсометрическим) методом* для тонких невидимых пленок по изменению параметров поляризованного света при его отражении от чистой металлической поверхности и поверхности, покрытой пленкой (рис. 316). Этот метод применяют и для изучения физико-химических процессов на поверхности¹;

6) *гравиметрическими методами*, основанными на определении увеличения массы образца металла после возникновения на нем пленки или убыли массы после удаления возникшей пленки. Если известна или может быть определена плотность вещества пленки, то гравиметрические измерения позволяют рассчитать толщину пленки. Периодическое или непрерывное определение

¹ Урьевский Ю. П. Эллисометрия (основы метода), Воронеж, изд. Воронежского ун-та, 1971. 132 с. с ил.

изменения массы образца окисляющегося металла, подвешенного на неокисляющейся проволоке к чашке аналитических весов или к коромыслу микровесов (рис. 317), позволяет проследить процесс роста пленки во времени;

7) *объемными методами*, основанными на измерении количества поглощенного металлом газа и позволяющим непрерывно наблюдать кинетику процесса роста пленки на металле;

8) *электрометрическим методом*, состоящим в определении количества электричества, необходимого для электрохимического восстановления пленки при помощи катодной обработки до металла или низшего окисла, что дает возможность рассчитать толщину пленки.

Т а б л и ц а 68

Толщина окисных пленок на железе (по Эвансу)

Цвет	Толщина окисной пленки, Å, определенная методом		
	интерференционным	гравиметрическим	электрометрическим
Соломенный	460	390	440
Красновато-желтый	520	470	530
Красно-коричневый	580	500	560
Пурпурный	630	560	625
Фиолетовый	680	625	695
Синий	720	650	725

В табл. 68 приведены толщины окисных пленок на железе, определенные различными методами.

Металлографический метод, т. е. микроскопическое исследование шлифов по сечению пленки, позволяет обнаруживать слоистое строение пленки, определять типы соединений, образующих пленку и отдельные ее слои, размеры и форму зерен, их распределение и расположение в пленке и т. д. Специальная микрочувствительная конструкция Н. И. Тугаринова (рис. 318) дает возможность наблюдать под микроскопом и фотографировать кинетику изменения микроструктуры окарины в процессе окисления металлов.

Иногда для исследования пленок, образовавшихся на металлах, применяют *электронный микроскоп*, что позволяет определить величину и типичную форму частиц пленки, равномерность толщины пленки, остроту ребер кристаллов, наличие перекрывающихся друг друга кристаллов и посторонних включений.

Отделение тонких и средних пленок от металла для дальнейшего их изучения обычно достигается обработкой реагентами, растворяющими металл через царапины в пленке, но не действующими на пленку, или анодным растворением металла в подходящем для этих целей электролите. Так, насыщенный раствор йода в 10%-ном растворе KI быстро растворяет железо, но со-

гершенно не действует на окислы железа. Для отделения окисных пленок с легированных сталей и других сплавов часто применяют 3%-ный раствор йода или брома в метиловом спирте. Окисную пленку можно отделить от железа анодным растворением железа в насыщенном растворе KCl.

Для определения *состава пленок* применяют *химический и спектральный анализы*. В случае многослойных пленок анализ делается после их разделения.

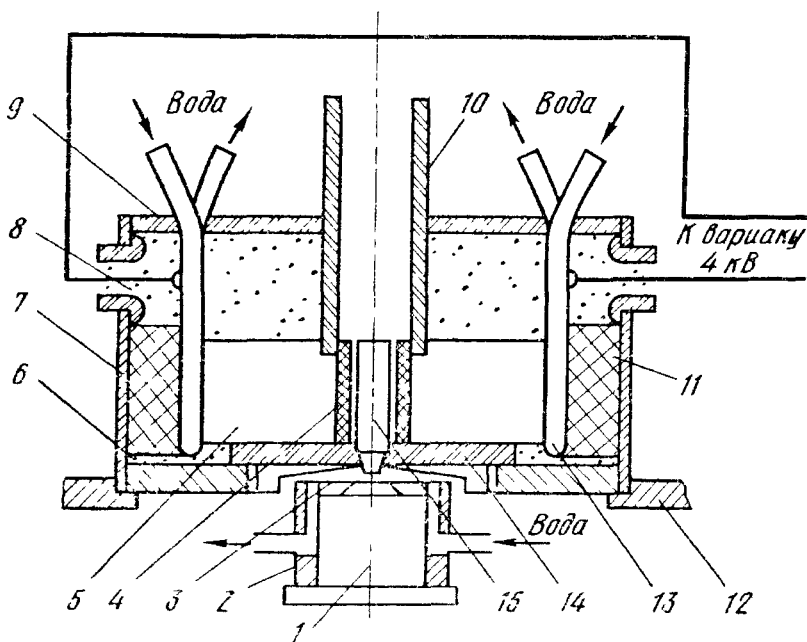


Рис. 118. Схема микропечи для нагрева образцов при наблюдении металла под микроскопом:

1 — объектив микроскопа, 2 — втулка охлаждения; 3 — крышка втулки охлаждения (фольга), 4 — нагреватель (угольная трубка), 5 — угольные башмаки—контакты, 6 — керамическое дно печи, 7 — корпус печи, 8 — теплоизоляционная засыпка, 9 — крышка печи; 10 — центрирующая трубка, 11 — резиновые подушки, 12 — предметный столик микроскопа, 13 — охлаждаемые токоподводы, 14 — пеношамотная шайба; 15 — образец

Для определения *структуры и типов соединений*, образующих пленку, используют *электронографический метод*: на массивных образцах — метод дифракции электронов на отражение, а для исследования тонких пленок, предварительно отделенных от металла — метод на прохождение.

Рентгенографический метод, в частности, микроанализ с помощью электронного зонда¹ пригоден для исследования продуктов, образующих пленку на металлах: определения размеров и ориентации кристаллов, а также измерения параметров кристаллической решетки.

¹ Биркс Л. С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1966. 216 с. с ил.

Для исследования скорости и механизма диффузии в пленках (выяснения природы диффундирующих ионов, скорости диффузии и др.) применяют *метод инертных индикаторов и метод радиоактивных изотопов* (меченых атомов).

2. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ МЕТАЛЛОВ НА ГАЗОВУЮ КОРРОЗИЮ

Наиболее простой метод испытания металлов на *газовую коррозию в воздухе* состоит в помещении образцов на определенное время в электрическую муфельную печь при заданной температуре. Образцы окисляются, а затем по увеличению массы или по убыли массы после удаления продуктов коррозии (окалины) определяют среднюю скорость газовой коррозии за время окисления. Образцы помещают в открытые фарфоровые или кварцевые тигли, которые находятся в гнездах подставки из жаростойкой стали или нихрома, что позволяет одновременно устанавливать все тигли в печь и извлекать их оттуда (рис. 319). Перед извлечением тиглей из печи их закрывают крышками, чтобы избежать потери части окалины, кусочки которой при остывании образцов часто от них отскакивают.

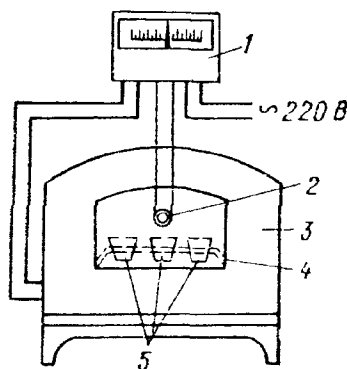


Рис. 319. Схема установки для испытания металлов на газовую коррозию в воздухе:

1 — терморегулятор; 2 — термометр; 3 — муфельная печь; 4 — подставка для тиглей; 5 — тигли с образцами

Периодическое определение изменения массы образца металла, подвешенного на платиновой или нихромовой проволоке к чашке аналитических весов и находящегося в атмосфере электрической печи, нагретой до заданной температуры, позволяет проследить кинетику газовой коррозии металла на одном образце и установить закон роста пленки во времени (метод не пригоден при образовании на металле легко осыпающейся или возгоняющейся пленки продуктов коррозии). На рис. 320 приведена схема установки для исследования *кинетики газовой коррозии металлов* в воздухе и продуктах сгорания газа, которая может быть использована и при подаче в нее других газов. На установке ИФХ АН СССР (рис. 321) возможно одновременное испытание шести образцов. Поворачивая крышку печи, можно захватить крючком любой образец для взвешивания. Чтобы можно было загружать образцы, в крышке сделаны щелевидные отверстия. Более чувствительными являются *вакуумные микровесы* различных конструкций (Мак-Бэна, Гульбрансена и др.).

При исследовании влияния температуры на скорость окисления металлов может быть использован *метод определения энергии активации процесса за один прием в условиях линейного повыше-*

ния температуры¹. В общем виде линейный, параболический и кубический законы окисления металлов в дифференциальном виде могут быть представлены уравнением:

$$(\Delta m)^{n-1} \frac{d(\Delta m)}{d\tau} = k, \quad (724)$$

где $n = 1, 2$ или 3 ;

$$k = A \exp(-Q/RT). \quad (725)$$

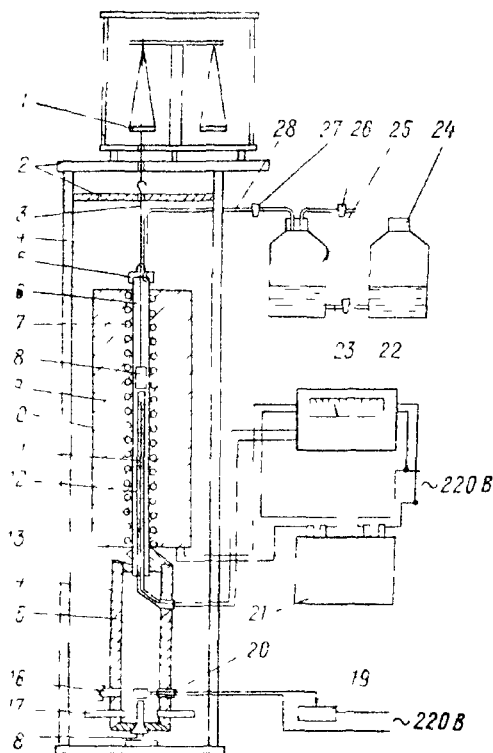


Рис. 320. Схема установки для исследования кинетики газовой коррозии металлов:

1 — аналитические весы; 2 — многослойные изолирующие экраны из асбестоцемента и металлических прокладок; 3 — нихромовые подвески; 4 — столня установки; 5 — верхняя пробка из огнеупорного кирпича; 6 — фарфоровая трубка; 7 — нихромовая спираль; 8 — исследуемый образец; 9 — корпус электропечи; 10 — кожух печи; 11 — термопара; 12 — чехол термопары; 13 — нижняя пробка из огнеупорной глины; 14 — металлический кожух камеры сгорания; 15 — камера сгорания из огнеупорного кирпича; 16 — смотровое устройство; 17 — литунные трубки для регулируемой подачи воздуха; 18 — газовая горелка; 19 — реостат; 20 — спираль зажигания; 21 — трансформатор; 22 — терморегулятор; 23 — резиновый шланг; 24 и 25 — сосуды для отбора газа на анализ; 26 и 27 — краны; 28 — забортная трубка для отбора проб газа

Условие линейного повышения температуры выражается уравнением:

$$T = a\tau + b, \quad (726)$$

дифференцируя которое, получим

$$dT = a d\tau. \quad (727)$$

Подставляя (725) и (727) в (724), получим

$$\Delta m^{n-1} \frac{d(\Delta m)}{d\tau} = (A/a) \exp(-Q/RT), \quad (728)$$

¹ Kofstad P. — «Acta chemica Scandinavica», 1958, v. 12, N 4, p. 701—707.

логарифмируя (728) и учитывая $\ln \frac{d(\Delta m)}{d\tau} = \ln(\Delta m) + \frac{1}{\Delta m} \frac{d\ln(\Delta m)}{d\tau}$, имеем:

$$n \ln(\Delta m) + \ln \frac{d \ln(\Delta m)}{d\tau} = \ln(A, a) - Q/RT. \quad (729)$$

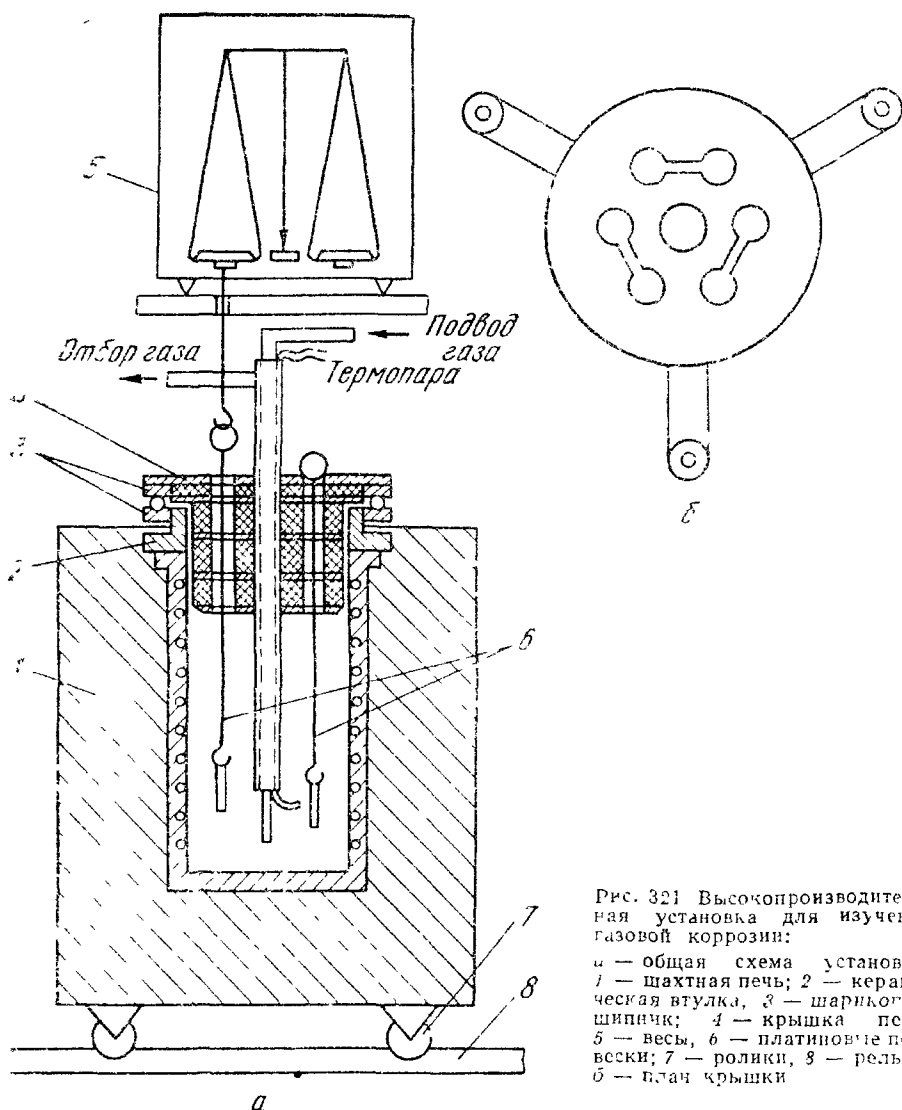


Рис. 321 Высокопроизводительная установка для изучения газовой коррозии:

а — общая схема установки; 1 — шахтная печь; 2 — керамическая втулка; 3 — шарикоподшипник; 4 — крышка печи; 5 — весы; 6 — платиновые подвески; 7 — ролики; 8 — рельсы; б — план крышки

Нанося на график $n \ln(\Delta m) + \ln \frac{d \ln(\Delta m)}{d\tau}$ против $1/T$, получаем прямую, из тангенса угла наклона которой к оси абсцисс (рис. 322) можно найти значение энергии активации процесса окисления металла:

$$\operatorname{tg} \beta = Q/R.$$

Этот метод дает также примерные температурные интервалы, в которых соблюдаются предполагаемые законы окисления металла (спрямленные участки).

Кинетику процесса газовой коррозии металлов можно также изучать с помощью простой манометрической установки, измеряя с помощью манометра изменение давления в замкнутом сосуде, в который помещен исследуемый образец металла. На рис. 323 показана схема простой манометрической установки. Применяют

и более усовершенствованные установки.

На рис. 324 приведена схема установки для исследования кинетики и механизма окисления циркония по электрохимическим параметрам: э. д. с., возникающей в окис-

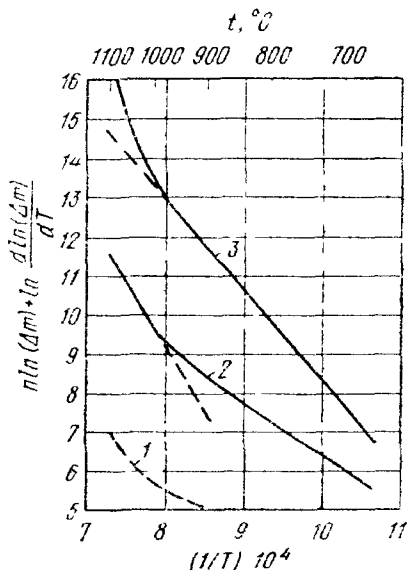


Рис. 322. Давление о влиянии температуры на окисление циркония при линейном повышении температуры со скоростью 2,22 град/мин в предположении линейного (1) параболического $Q = 60$ ккал (2) и кубического $Q = 18$ ккал (3) законов окисления

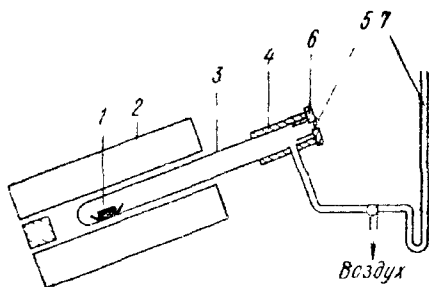


Рис. 323. Схема простой манометрической установки:

1 — образец; 2 — печь; 3 — пифагорова трубка; 4 — латунная обойма; 5 — окошко из стекла; 6 — латунная пробка; 7 — манометр

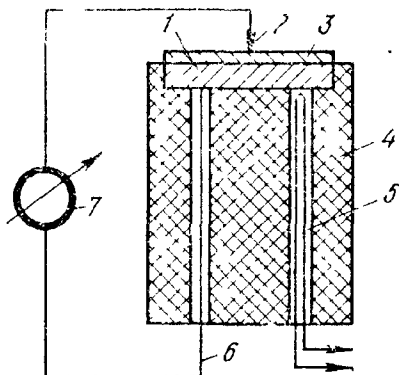
ной пленке, и току, протекающему через пленку в процессе ее роста на поверхности металла.

Согласно ГОСТ 6130—71, жаростойкость металлов, т. е. их сопротивляемость газовой коррозии при высокой температуре, определяют по изменению массы стандартных образцов или непосредственным измерением глубины коррозии после их выдержки в печи с соответствующей газовой средой при температуре испытания, которую устанавливают в зависимости от условий эксплуатации исследуемого материала. При более детальном исследовании жаростойкости стали необходимо проводить испытания не менее, чем при трех температурах: рабочей, ниже и выше рабочей на 50 град.

Общая продолжительность испытаний устанавливается стандартом в зависимости от срока службы материала с периодическим отбором образцов через интервалы 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 и 10 000 ч не менее пяти раз.

При образовании плотной, хорошо пристающей к поверхности металла и сохраняющейся на ней при охлаждении пленки продуктов коррозии жаростойкость оценивают по увеличению массы образцов, а при образовании осыпающихся или возгоняющихся продуктов коррозии — по уменьшению массы образцов после полного удаления с их поверхности окалины. Окалину с углеродистых и низколегированных сталей рекомендуется снимать электрохимическим методом — катодной обработкой в 10%-ной H_2SO_4 с присадкой 1 г/л ингибитора кислотной коррозии (уротропина, уникола, катапина и др.) при плотности тока 10—

Рис 324. Схема элемента $Zr/ZrO_2/Pt/O_2$:
 1 — цирконий, наплавленный на графит;
 2 — платиновый контакт, 3 — окисная пленка на цирконии, 4 — графит; 5 — терморпара; 6 — платиновый контакт, 7 — измеритель э д с или тока



15 A/dm^2 со свинцовым анодом и при комнатной температуре. Для тех же и высоколегированных сталей рекомендуется удалять окалину электрохимическим методом в расплавленной смеси кальцинированной соды (40—60%) и едкого натра (60—40%) в течение 1—5 мин при 450—500° С и катодной плотности тока 25—50 A/dm^2 .

Для всех сталей и сплавов, помимо указанных выше способов, рекомендуется также способ, основанный на восстановлении окислов атомарным водородом. В этом случае образцы после испытания погружают в ванну с расплавленным металлическим натрием, через который непрерывно продувают сухой аммиак. Температура расплава 350—420° С, длительность процесса 1—2 ч. Выбранный режим обработки необходимо проверять на неокисленном образце. Контрольный неокисленный образец не должен изменять свою массу в течение времени, соответствующего выбранному режиму удаления продуктов окисления.

Оценку жаростойкости делают по глубине проникновения коррозии, выраженной в миллиметрах за данный период времени, но допускается оценка и по показателю изменения массы.

Полностью удалить продукты газовой коррозии с поверхности металлов без повреждения самих металлов, особенно высоколегированных жаростойких сплавов, очень трудно. Критерием пригодности для этих целей тех или иных травителей является незначительность потерь массы при травлении в них контрольных образцов с чистой поверхностью по сравнению с массой удаляе-

мых продуктов коррозии. Для удаления окалины с ряда высоколегированных сплавов применяют 40—55%-ные холодные или нагретые до 35—40° С растворы HNO_3 , содержащие 1,5—2% NaF .

Для массовых испытаний сталей и других сплавов на жаростойкость удобна установка ЦНИИТМАШ, которая состоит из двух основных частей (рис. 325): печи для испытания образцов и привода, с помощью которого вал с комплектом испытуемых

В. Лобачев

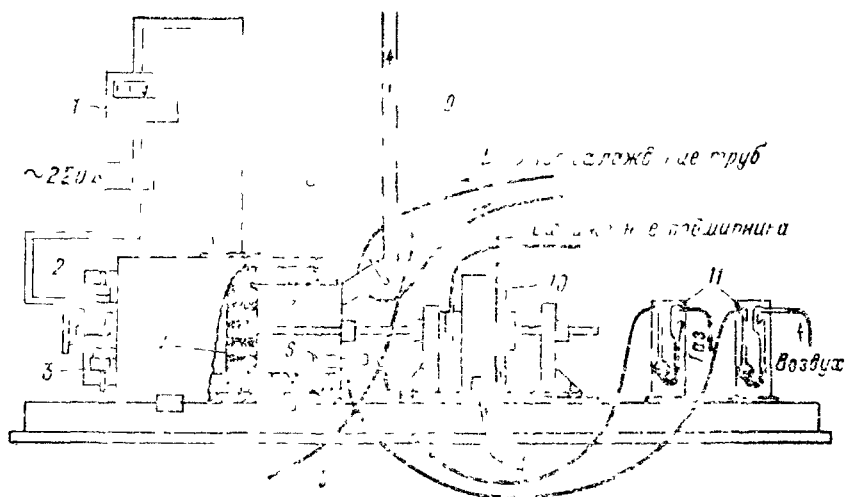


Рис 325 Схема установки ЦНИИТМАШ для испытания сталей на жаростойкость: 1 — терморегулятор; 2 — термопара; 3 — дверца печи; 4 — диск с валиком, 5 — отводная трубка для отбора газов на анализ, 6 — газовая горелка; 7 — испытуемые образцы; 8 — цилиндрическая муфельная печь с электрообогревом; 9 — выходная труба; 10 — привод, 11 — реометры

образцов приводится во вращение. Печь приспособлена для испытаний образцов в различных газобразных средах, например, в воздухе, продуктах сгорания газа и в других подаваемых в печь газах. В связи с вращением образцов во время опыта принята особая форма образцов и конструкция их крепления в пазах вращаемого диска. Диск с образцами вращают водяной турбиной или электродвигателем через редуктор, что обеспечивает равномерное распределение газов в испытательном пространстве печи и одинаковость условий коррозии всех испытуемых образцов.

По ГОСТ 1763—68 глубина обезуглероженного слоя стальных полуфабрикатов и деталей определяется металлографическими методами М, М1 (метод карбидной сетки), М2 (метод Садовского), методом замера термоэлектродвижущей силы, методом замера твердости (Т) и химическим методом (Х). По методу М просматривают деталь под микроскопом при увеличении $63 \div 150$ по всему краю травленого (до четкого выявления всех структурных составляющих стали) шлифа, плоскость которого должна быть перпендикулярна к исследуемой поверхности полуфабриката или детали. Общая глубина обезуглероживания включает зону пол-

ною обезуглероживания и зону частичного обезуглероживания и измеряется от края шлифа до основной структуры металла в месте наибольшей для данного образца глубины обезуглероживания. Зона полного обезуглероживания характеризуется структурой чистого феррита. Зона частичного обезуглероживания характеризуется структурой, отличной от структуры основного металла. При отсутствии зоны полного обезуглероживания зону частичного обезуглероживания измеряют от края шлифа до основной структуры металла (рис. 326).

Метод М2 заключается в определении глубины обезуглероживанного слоя по структуре под микроскопом на поперечных травленных шлифах, изготовленных на образцах, подвергнутых специальной термообработке. Для исследования по методу М1 образцы подвергают специальной термообработке и окрашивающему травлению.

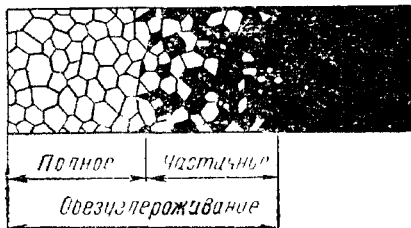


Рис. 326 Зоны обезуглероживания стали

Разница в показаниях прибора при измерении термоэлектродвижущей силы на лыске и на поверхности образца не должна превышать установленной по эталонам величины. Микротвердость измеряют на приборе Роквелла по ГОСТ 9013—59 непосредственно на поверхности образца. Химический метод заключается в определении содержания углерода в стружке, снятой послойно с образца.

Глубина слоя видимого обезуглероживания в исследованиях может быть определена измерением микротвердости на поперечных шлифах образцов от края к центру образца через определенные расстояния.

3. ОБЩИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Наиболее простым и доступным методом определения коррозионной стойкости металлов в электролитах является испытание в открытом сосуде (рис. 327), которое позволяет использовать большинство показателей коррозии. Образцы (обычно три в каждом опыте) подвешивают на стеклянном крючке или капроновой нити и испытывают при полном (рис. 327, а), частичном (рис. 327, б) или переменном (рис. 327, в) погружении в неподвижный (рис. 327, а—в) или перемещиваемый (рис. 327, г) коррозионный раствор, через который можно пропускать воздух, кислород, азот или другой газ (рис. 327, д). Более совершенно проведение испытания в оборудованном термостате (рис. 327, е).

При испытаниях образцы каждого исследуемого металла помещают в отдельный сосуд. Крепят образец иногда с помощью стеклянной или пластмассовой подставки.

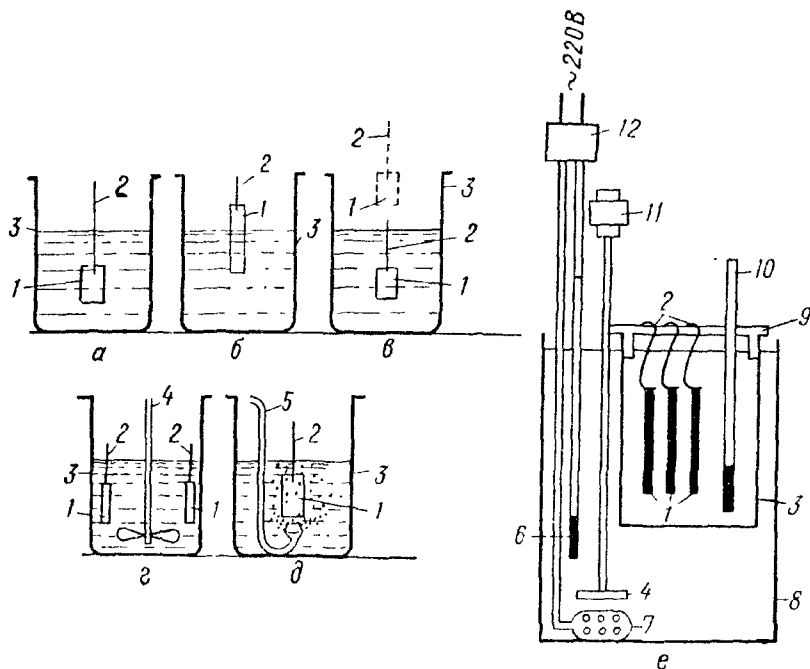


Рис. 327. Коррозионные испытания образцов металлов в открытом сосуде:

1 — испытуемые образцы; 2 — подвески; 3 — стеклянный стакан с коррозионным раствором; 4 — мешалка; 5 — трубка с насадкой для пропускания газа; 6 — контактный термометр; 7 — электрический нагреватель; 8 — водяной термостат; 9 — планка; 10 — термометр; 11 — электромотор; 12 — электронное реле

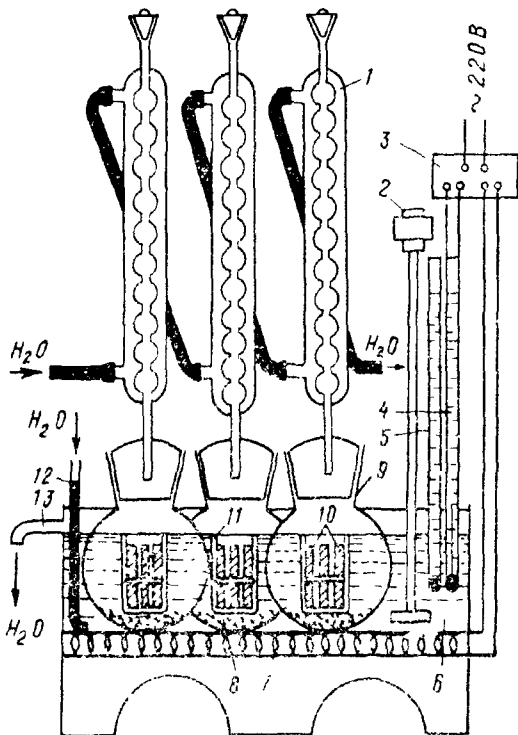


Рис. 328. Схема установки для коррозионных испытаний металлов в электролитах при повышенной температуре:

1 — обратный холодильник; 2 — мотор с мешалкой; 3 — электронное реле; 4 — контактный термометр; 5 — термометр; 6 — водяной термостат; 7 — нагреватель; 8 — стеклянная вата; 9 — колба; 10 — исследуемые образцы; 11 — стеклянная подставка; 12 — трубка, подающая в термостат воду; 13 — сливная трубка

Если *испытания* проводятся при *повышенных температурах*, вместо открытых стаканов применяют колбы, снабженные обратными холодильниками (рис. 328). Образцы при этом подвешивают на стеклянных или фторопластовых подвесках, крепят в стеклянных подставках, помещают на дно колбы, переложив их стеклянной ватой.

Простой метод коррозионных испытаний металлов в электролитах, например, в кислотах, *при высоких температурах и давлениях* состоит в выдержке исследуемого образца металла, помещенного в запаянную ампулу из термостойкого стекла с налитым в нее электролитом, при заданной температуре в термостатированном шкафу. Для предупреждения разрыва запаянных ампул вследствие образования в них паров электролита и накопления газообразных продуктов коррозии ампулы помещают в контейнеры, изготовленные из нержавеющей стали, у которых для создания противодействия пространство между стенкой и ампулой заполняют водой. Более совершенным методом коррозионных испытаний в электролитах при высоких температурах и давлениях является проведение их в *специальных автоклавах* (рис. 329).

Прибор для массовых сравнительных коррозионных испытаний металлов при полном погружении в электролит, в котором предусмотрены постоянное перемешивание раствора и термоконтроль, носит название *шпиндельного аппарата*. Конструкция этого аппарата изображена на рис. 330. Для подобного рода коррозионных испытаний металлов *при переменном погружении в электролит* применяют различные аппараты, которые представляют собой застекленные термостатированные камеры с автоматически поднимающейся и опускающейся штангой с подвешенными к ней испытываемыми образцами (рис. 331).

Во всех описанных выше методах в каждый сосуд помещают образцы только одного из испытываемых металлов или сплавов во избежание влияния продуктов коррозии одного металла на коррозию других.

Для простейших лабораторных *испытаний металлов на атмосферную коррозию* исследуемые образцы одного или нескольких металлов помещают в закрытый эксикатор, на дно которого налита вода. Для более интенсивного осаждения влаги образцы один или два раза в сутки охлаждают в термосе, после чего их переносят в эксикатор, имеющий комнатную температуру, для коррозионных испытаний.

Массовые сравнительные коррозионные испытания металлов во влажной атмосфере проводят во *влажной камере* — термостатированном застекленном обычным или органическим стеклом шкафу, в котором периодически распыляется по заданному режиму коррозионный раствор (водопроводная, морская, рудничная вода, раствор, имитирующий промышленную атмосферу). Камеры бывают с неподвижно расположенными и с передви-

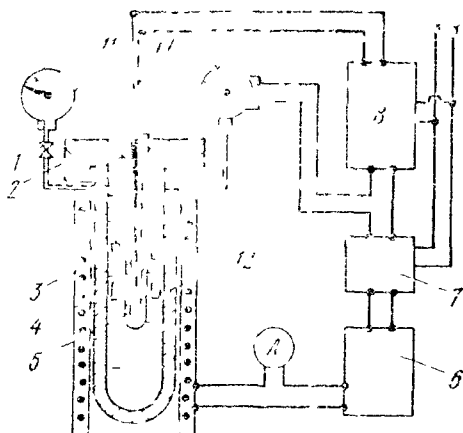


Рис 329 Схема автоклавной установки с автоматической регулировкой рабочего режима.

1 — перепускной и сбросной клапан, 2 — крышка; 3 — корпус; 4 — электрическая нагревательная печь, 5 — терморпный чехол, 6 — автотрансформатор, 7 — магнитный пускатель; 8 — автоматический регулирующий потенциометр; 9 — рабочий электроконтактный манометр ЭМ, 10 — термопара, 11 — контрольный манометр МКД, 12 — образцы на под весах

Рис 330 Схема шпindelного аппарата

1 — термостат, 2 — банка, 3 — шкив; 4 — шпindel, 5 — лопасть мешалки, 6 — стойка для крепления образцов; 7 — подпятник

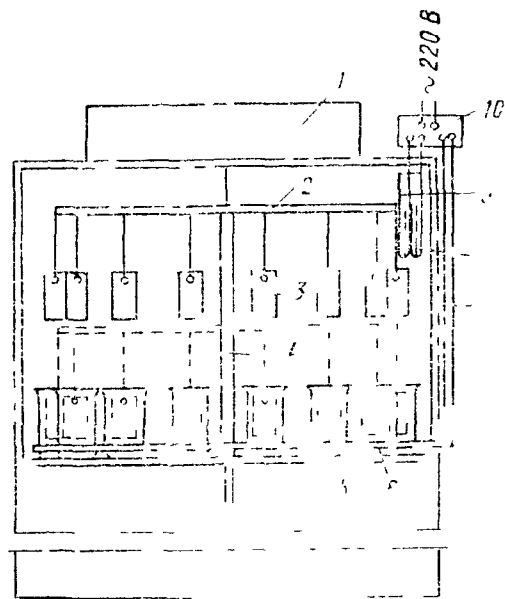
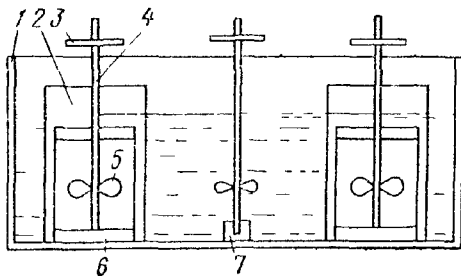


Рис 331 Схема аппарата для коррозионных испытаний металлов при перемном погружении:

1 — чехол для механизма, регулирующего передвижение штанги, 2 — проволочный круг, 3 — образец, 4 — опускающаяся штанга, 5 — стакан, 6 — нагреватель, 7 — застекленная камера, 8 — контактный термометр, 9 — термометр, 10 — электронное реле (пунктиром показано положение образцов при опускании штанги)

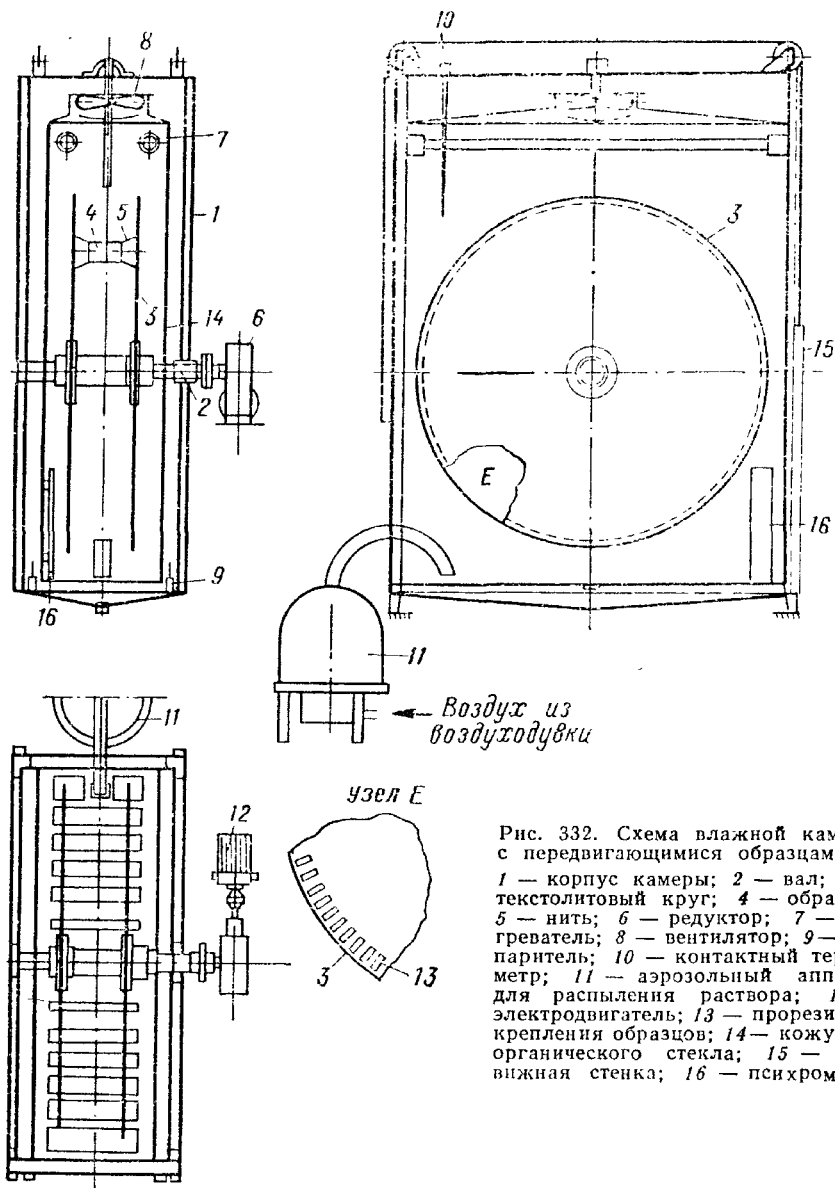


Рис. 332. Схема влажной камеры с передвигающимися образцами:
 1 — корпус камеры; 2 — вал; 3 — текстолитовый круг; 4 — образец; 5 — нить; 6 — редуктор; 7 — нагреватель; 8 — вентилятор; 9 — испаритель; 10 — контактный термометр; 11 — аэрозольный аппарат для распыления раствора; 12 — электродвигатель; 13 — прорези для крепления образцов; 14 — кожух из органического стекла; 15 — подвижная стенка; 16 — психрометр

гающимися испытуемыми образцами. Недостаток камеры с неподвижными образцами — зависимость скорости коррозии от места расположения образцов в камере. В камерах с передвигающимися образцами этот недостаток устранен, так как все образцы проходят одни и те же участки камеры. В камере этого типа рекомендуется помещать образцы на вращающееся вертикально расположенное колесо, к прорезям текстолитовых кругов которого образцы привязывают капроновыми нитями (рис. 332).

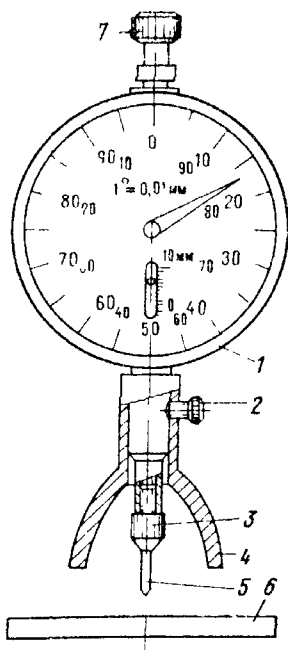


Рис. 333. Прибор для определения глубины коррозионных поражений;

1 — индикатор часового типа; 2 — стопорный винт; 3 — державка; 4 — установочная скоба; 5 — игла; 6 — установочная плитка; 7 — кнопка индикатора

В качестве показателей коррозии металлов в описанных выше методах коррозионных испытаний используют: наблюдение внешнего вида образцов, микроследование, показатель склонности к коррозии, очаговый, изменения массы и механические показатели, а также изменение электрического сопротивления. При исследовании атмосферной коррозии иногда применяют отражательный показатель коррозии. В случае неравномерной или местной коррозии металлов глубину коррозионных поражений измеряют иглой, укрепленной на подвижном конце индикатора часового типа (рис. 333). Измерение индикатором глубины коррозионных поражений через небольшие расстояния по всей длине прокорродированного образца металла, укрепленного на подвижном столике профилометра (рис. 334), позволяет построить профилограмму — графическое изображение профиля образца. Для этих целей применяют усовершенствованные оптико-механические профилографы.

Протекание коррозионного процесса во времени наблюдают обычно при периодическом отборе части испытуемых образцов.

Кинетику коррозии металлов с водородной или кислородной деполяризацией можно исследовать непрерывно при помощи объемных показателей, применяя для этого *объемные методы*. На рис. 335 приведен общий вид установки для определения скорости коррозии металлов с водородной деполяризацией по объему выделяющегося водорода. Заполнение бюреток в начале опыта и при их периодической перезарядке в процессе испытания осуществляется засасыванием коррозионного раствора с помощью водоструйного насоса.

На рис. 336 изображена схема простого прибора Г. В. Акимова и И. Л. Розенфельда для определения скорости коррозии металлов с кислородной деполяризацией по объему поглощенного кислорода, определяемого по подъему столбика подкрашенного раствора в соответствующем колене манометрической трубки.

В случае смешанной кислородно-водородной деполяризации скорость коррозии металлов и соотношение между скоростями кислородной и водородной деполяризации определяют при помощи прибора Н. Д. Томашова и Т. В. Матвеевой (рис. 337). Наблюдаемое в результате процесса коррозии металлического образца изменение объема газовой фазы складывается из уменьшения

Рис. 334. Профилометр:

1 — индикаторная головка; 2 — кронштейны; 3 — штوك; 4 — лапка для подъема иглы индикатора; 5 — образцы; 6 — прижимы; 7 — подвижной столик; 8 — неподвижная плита; 9 — рукоятка; 10 — винт продольного передвижения столика; 11 — винт поперечного передвижения столика

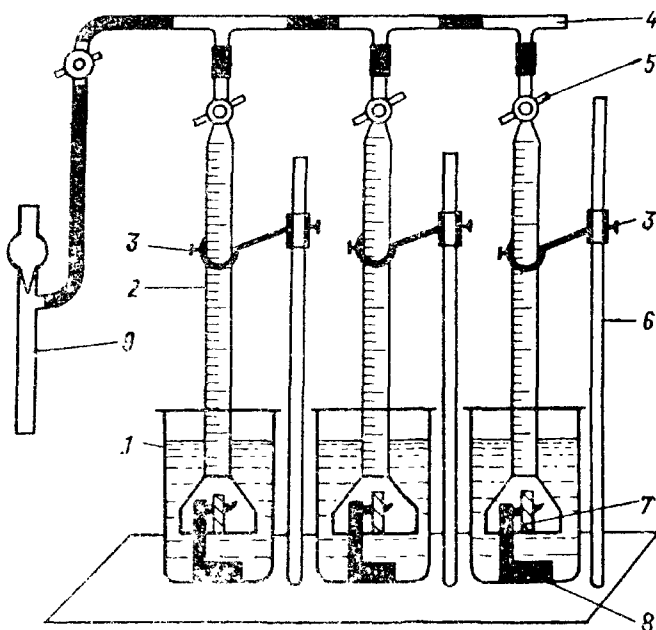
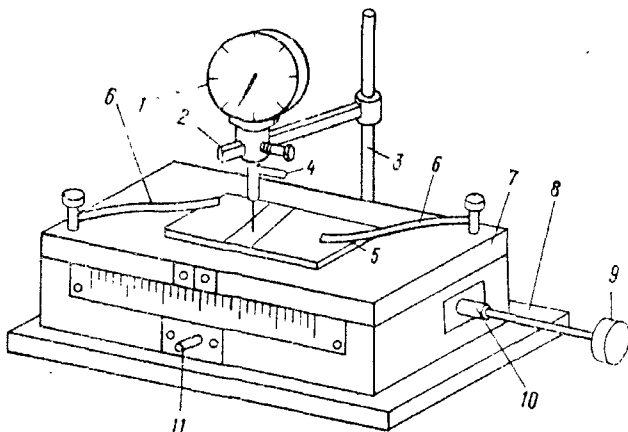


Рис. 335. Схема установки для определения скорости коррозии металлов по объему выделившегося водорода:

1 — стакан с раствором кислоты; 2 — бюретка; 3 — зажим; 4 — трубка; 5 — кран; 6 — штатив; 7 — образец; 8 — подставка; 9 — водоструйный насос

объема за счет поглощенного кислорода V_{O_2} и увеличения объема за счет выделившегося водорода V_{H_2} . Количество выделившегося водорода определяют по уменьшению объема газовой фазы ΔV после выжигания водорода на раскаленной электрическим током платиновой спирали. Количество поглощенного за это же время кислорода определяют по разности между объемом выделившегося водорода и общим изменением объема газовой фазы (см. с. 267).

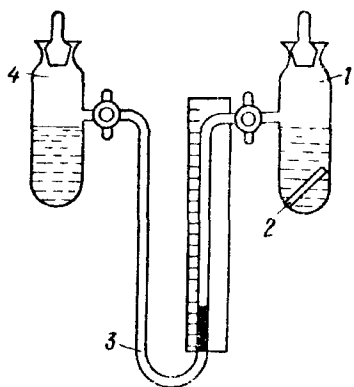


Рис. 336. Прибор для определения скорости коррозии металлов по объему поглощенного кислорода:

1 — реакционный сосуд с образцом; 2 — образец; 3 — манометр; 4 — компенсирующий сосуд

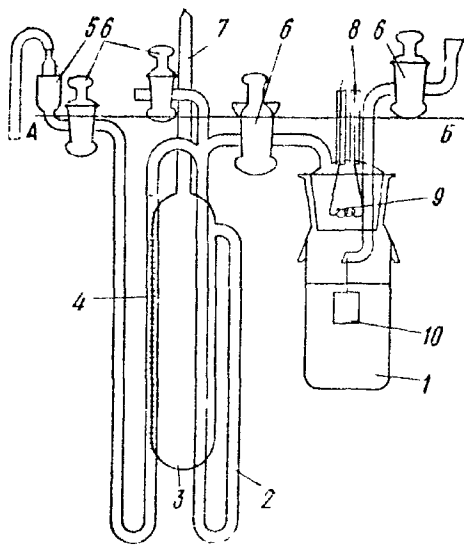


Рис. 337. Прибор для определения скорости коррозии металлов по объему выделившегося водорода и поглощенного кислорода:

1 — сосуд для исследуемого раствора; 2 — манометр; 3 — сосуд емкостью больше 5 л; 4 — бюретка; 5 — воронка; 6 — краны; 7 — капилляр; 8 — платиновые проволочки; 9 — платиновая спираль; 10 — исследуемый образец; АБ — уровень воды в термостате

4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Для исследования влияния механических напряжений на коррозию металлов применяют различные *методы испытания образцов металлов в напряженном состоянии*.

Изгибающие напряжения в сравнительных испытаниях легко создать в пластинчатых образцах с помощью скоб, изготовляемых из эбонита (рис. 338). Поместив напряженные таким образом образцы в коррозионную среду, отмечают появление на них коррозионных трещин и время их разрушения. Испытания обычно сопровождаются микроскопическим исследованием образцов.

Рис. 338. Испытания пластинчатых образцов под напряжением:

1 — скоба из эбонита; 2 — пластинчатый образец металла



Влияние статических напряжений устанавливают наблюдением характера и скорости коррозии металлических образцов в электролитах без нагрузки и при постоянных растягивающих напряжениях, создаваемых в специальных установках. На рис. 339 приведена схема такой установки конструкции МИС (Н. Д. Томашов и В. А. Титов) для испытания проволочных образцов. Скорость коррозии определяют по потерям массы образцов (для

равномерной коррозии) или по потере механической прочности (для неравномерной коррозии) за время опыта.

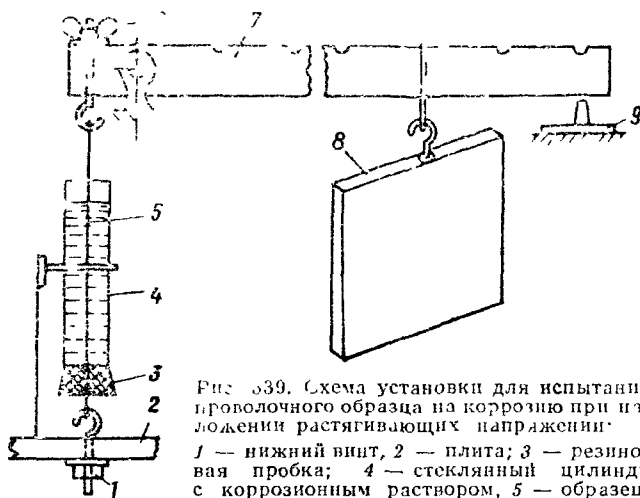


Рис. 339. Схема установки для испытания проволоочного образца на коррозию при наличии растягивающих напряжений. 1 — нижний винт, 2 — плита; 3 — резиновая пробка; 4 — стеклянный цилиндр с коррозионным раствором, 5 — образец, 6 — верхний винт, 7 — штанга, 8 — груз, 9 — упор.

Испытания на коррозионную усталость металлов проводят на обычных машинах для определения предела усталости, к которым приспособлены устройства для осуществления подвода коррозионной среды к образцу (рис. 340), или на специально предназначенных для испытаний металлов на коррозионную усталость машинах. В испытаниях определяют число циклов N до разрушения образца при заданных напряжениях σ и строят кривую зависимости числа циклов от напряжения (см. рис. 235).

Для изучения коррозии металлов и сплавов при трении и кавитации применяют ряд специальных установок.

Многие сплавы подвергают испытаниям на межкристаллитную коррозию. Особенно часто определяют склонность к межкристаллитной коррозии коррозионнотойких (нержавеющих) сталей аустенитного, аустенито-мартенситного и аустенито-ферритного классов. ГОСТ 6032—58 предусматривает методы таких испытаний проката, поковок, труб, проволоки, литья, сварных швов и сварных изделий, изготовленных из целого ряда сталей этих классов, а также двухслойных сталей и биметаллических труб с плакирующим или основным слоем из этих марок сталей.

Испытанию подвергают отобранные и изготовленные соответствующим образом образцы (например, прокатанные и сварные образцы размером $20 \div 35 \times 80$ мм и толщиной 3—5 и до 10 мм): нестабилизированных сталей (несодержащих титан и ниобий) — после термообработки по режимам поставки, стабилизированных сталей (содержащих титан и ниобий) — после термообработки по режимам поставки и дополнительного кратковременного провоцирующего нагрева, вызывающего склонность стали к межкри-

сталлитной коррозии (20 мин при 700°С для стали марки 0Х23Н28МЗДЗТ и 1 ч при 650°С для всех остальных стабилизированных сталей; охлаждение на воздухе.

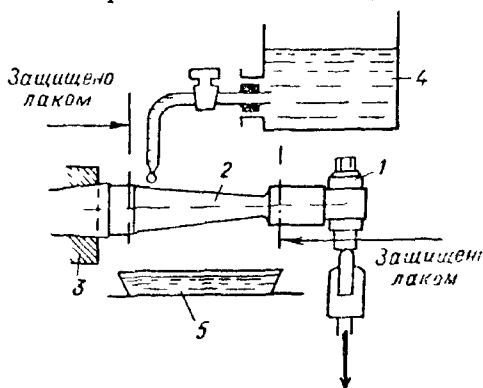


Рис. 340. Схема устройства для подвода коррозионной среды к образцу при определении коррозионной устойчивости:

1 — нагружающая головка; 2 — испытываемый образец; 3 — вращающаяся муфта; 4 — сосуд с раствором; 5 — противень

Обезжиренные и просушенные образцы с классом шероховатости поверхности не ниже $\nabla 7$ по ГОСТ 2789—59 подвергают испытанию на склонность к межкристаллитной коррозии по одному из приведенных в табл. 69 методов (А, АМ, В, Д) или по описанному на с. 465 методу Б.

По окончании испытаний в растворах по методам А, АМ, В образцы извлекают из реакционного сосуда, промывают, просушивают и загибают на угол 90°С. При загибе образцов в тисках радиус закру-

гления губок или оправки должен быть равен 3 мм при толщине образцов до 1 мм; при толщине образцов от 1 до 3 мм он не должен быть более 3-кратной толщины образца, а при толщине образцов свыше 3 мм он должен составлять 10 мм. Качество поверхности изогнутых образцов оценивают с помощью лупы при увеличении 8—10 раз. Наличие поперечных трещин на поверхности изогнутого образца (исключая трещины непосредственно на кромках) является браковочным признаком. Если такие трещины обнаруживают, то испытание повторяют на двойном количестве образцов той же партии. Если и в этом случае даже на одном из образцов при его изгибе образуются поперечные трещины, металл считается не выдержавшим испытание на межкристаллитную коррозию. Для литья и металла сварного шва браковочным признаком является наличие поперечных трещин, отличающихся от трещин, обнаруженных на образцах, изогнутых до испытания. Наличие в сварных образцах ножевой коррозии (коррозионного разрушения, напоминающего острый надрез ножом) также является браковочным признаком.

В тех случаях, когда невозможен загиб образцов, и в сомнительных случаях производят металлографическое исследование на шлифах, изготовленных из незначительно изогнутых (на угол 10—15°) или не изогнутых образцов. Просмотр и фотографирование шлифа проводят при увеличении 250—400 раз. При обнаружении трещин на нетравленных шлифах характер коррозионного разрушения определяют на травленном шлифе. Браковочным признаком является разрушение границ зерен металла: а) на глубину более 30 мкм при повышенной травимости границ зерен по всей поверхности шлифа; б) на глубину более 50 мкм при повышенной

Методы испытания на межкристаллитную коррозию аустенитных, аустенито-ферритных и аустенито-мартенситных коррозионноустойчивых сталей (по ГОСТ 6032—58)

Метод	Марки сталей	Раствор для испытания	Краткое описание испытания
А	2X18Н9, 2X13Н4Г9, X14Г14Н, X14Г14НЗТ, X17АГ14, X15Н9Ю, X17Н7Ю	110 г CuSO_4 $5\text{H}_2\text{O}$ + + 55 мл H_2SO_4 плотностью $1,835 \text{ кг/дм}^3$ + + 1 л воды	Выдержка образцов, переложенных стеклянными бусами, трубочками, палочками или ватой и залитых раствором, в стеклянной колбе с обратным холодильником при кипении в течение 24 ч
АМ	1) 0X21Н5Т, 0X21Н6М2Т, 0X17Н16М3Т, 00X18Н10, 0X18Н10Т, 0X18Н12Т, 0X18Н12Б, X16Н15М3Б, X16Н15М3Б, X17Н13М2Т, X17Н13М3Т	160 г CuSO_4 $5\text{H}_2\text{O}$ + + 100 мл H_2SO_4 плотностью $1,835 \text{ кг/дм}^3$ + + литр воды + + медная стружка	Выдержка образцов, переложенных медной стружкой и залитых раствором, в стеклянной колбе с обратным холодильником (или в бачке из хромоникелевой стали, стабилизированной титаном или ниобием, с крышкой, снабженной одним—тремя холодильниками) при кипении в течение 24 (для сталей 1-й группы марок) или 15 (для сталей 2-й группы марок) ч
	2) 1X21Н5Т, X18Н10Т, 0X18Н10, X18Н9, X18Н10Е, 0X18Н11, X18Н12Т, X18Н9Т, X17Г9АН4		
В	0X23Н28МЗДЗТ, 0X23Н28М2Т и их сварные со- единения	110 г CuSO_4 $5\text{H}_2\text{O}$ + + 55 мл H_2SO_4 плотностью $1,835 \text{ кг/дм}^3$ + + 1 л воды + + 5 г цинковой пыли	На дно колбы или бачка из стали марок 0X23Н28МЗДЗТ и 0X23Н28М2Т кладут бусы, стеклянные трубки или фарфоровые лодочки, помещают образцы стали и, залив их раствором, добавляют цинковую пыль. Когда бурная реакция выделения водорода закончится, соединяют реакционный сосуд с обратным холодильником и кипятят в течение 144 ч

Метод	Материал	Раствор для испытания	Краткое описание испытания
Д	00X18H10, 0X18H10T, 0X18H12B, 0X18H12T и сварные соединения из них, предназначенные для эксплуатации в HNO ₃ концентрации до 65% при температурах от 60°С до температуры кипения	65%-ная (по массе) HNO ₃	На дно стеклянной колбы с обратным холодильником кладут бусы, стеклянные трубки или фарфоровые лодочки, на которые помещают взвешенные образцы и заливают раствором, кипятят. После 48 ч кипения образцы извлекают из колбы, промывают, просушивают, обезжиривают, взвешивают и, сменяв раствор, загружают вновь. Продолжительность испытания — три цикла по 18 ч

травимости границ зерен более $\frac{1}{3}$ поля зрения при 250-кратном увеличении на любом участке поверхности шлифа.

При испытаниях *по методу Д* образцы считают невыдержавшими испытание, если скорость коррозии стали после любого цикла превышает 2 мм/год или если на сварных образцах наблюдается пожевая коррозия.

В качестве дополнительных методов контроля, а также в исследованиях применяют различные физические методы определения межкристаллитной коррозии: токовикревой, ультразвуковой, цветной, внутреннего трения и др.

В качестве удобной характеристики можно использовать степень поражения поперечного сечения образца межкристаллитной коррозией:

$$m = \frac{S_2}{S}, \quad (730)$$

где S_2 — площадь поперечного сечения металла, пораженного межкристаллитной коррозией ($S = S_1 + S_2$ — общая площадь поперечного сечения металлического образца; S_1 — площадь поперечного сечения «здорового» металла).

При помощи величины m можно, как показали В. Ш. Шехтман, М. А. Ведснеева и Н. П. Жук, сравнивать степень развития межкристаллитного разрушения и определять глубины проникновения коррозии у различных образцов, измеряя, например, изменение их удельного электрического сопротивления ρ , так как

$$m \approx \frac{\Delta\rho}{\rho}. \quad (731)$$

Для изучения контактной коррозии, т. е. коррозии металлов и сплавов в контакте с другими металлами, применяют различные виды образцов и методы контактирования. Используют, например,

прямоугольные образцы с запрессовкой в них цилиндриков из разнородных металлов (рис. 341, а). Соотношение площадей основного и контактных металлов можно изменять. Степень контактной коррозии оценивают при визуальном осмотре и по измерению зоны контактного действия и глубины кратеров вокруг контактов. При гравиметрических измерениях применяют цилиндрические образцы из основного и контактных металлов, причем контакт

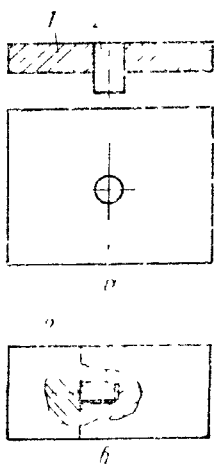


Рис. 341. Образцы для изучения контактной коррозии металлов:

1 — основной металл; 2 — контактируемый металл

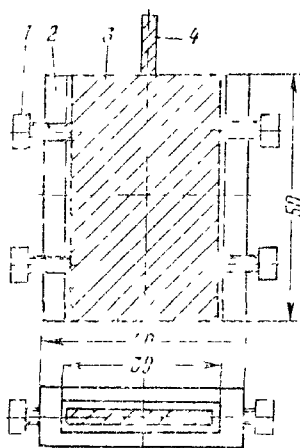


Рис. 342. Создание зазора плексигласовой накладкой:

1 — плексигласовые винты; 2 — плексигласовая накладка; 3 — исследуемый металлический образец; 4 — плексигласовый стержень для подвески

осуществляют на резьбе (рис. 341, б). Испытания образцов в контакте с другими металлами проводят в тех же средах, в которых испытывают образцы без контактов.

Исследование щелевой коррозии металлов основано на различных способах создания щелей (зазоров) и наблюдения за поведением металлов в этих условиях. На рис. 342 приведен метод создания зазора по И. Л. Розенфельду и П. К. Маршакову при помощи плексигласовой накладки с прямоугольным отверстием, крепящейся на исследуемом образце плексигласовыми винтами. Набор накладок с различной шириной прямоугольного отверстия позволяет изменять величину зазора между двумя поверхностями образца исследуемого металла и поверхностями плексигласа. Коррозию оценивают по потерям массы и площади поражения исследуемого образца после выдержки в коррозионном растворе.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

При исследовании поведения металлов в электролитах часто измеряют *электродные потенциалы*, по значениям которых можно установить характер (обратимый или необратимый) процесса

взаимодействия металла и электролита (см. с. 179) и контролирующий фактор коррозии (см. с. 274), а также состояние, в котором корродирует металл (см. с. 315). Длительное наблюдение за изменением электродных потенциалов металлов помогает раскрыть механизм коррозии и его изменения во времени.

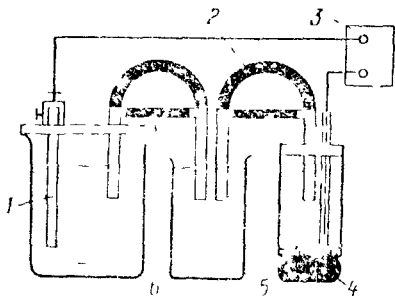


Рис. 343. Схема установки для измерения электродных потенциалов металлов
1 — образец металла, 2 — электролитические ключи с исследуемым раствором и насыщенным раствором КСl, 3 — потенциометр; 4 — насыщенный каломельный электрод (электрод сравнения); 5 — промежуточный сосуд с исследуемым раствором; 6 — стакан с исследуемым раствором

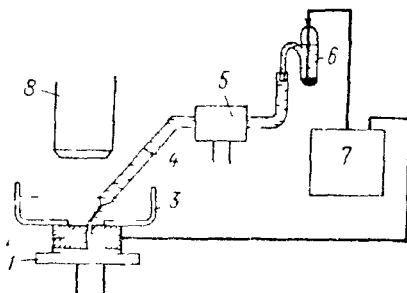


Рис. 344. Принципиальная схема микроэлектрохимического метода измерения электродных потенциалов структурных составляющих сплавов:

1 — столик микроскопа; 2 — образец; 3 — ванночка с электролитом; 4 — микрокапилляр; 5 — микроманулятор; 6 — каломельный электрод сравнения; 7 — катодный вольтметр; 8 — микроскоп

Схема установки для измерения электродных потенциалов металлов при погружении их в электролиты приведена на рис. 343. Специальные установки позволяют производить параллельные измерения электродных потенциалов на большом числе металлических образцов, что значительно экономит время. На рис. 344 дана принципиальная схема микроэлектрохимического метода измерения электродных потенциалов структурных составляющих поверхности сплавов. Разработан целый ряд установок для автоматической регистрации быстрых изменений потенциала.

Очень ценные сведения о кинетике электродных реакций коррозионных процессов дают *поляризационные кривые* $V = f(i)$ (см. с. 194), которые получают, измеряя потенциал электрода из исследуемого металла при анодной и катодной поляризации его (пропускание тока возрастающей силы прямого и обратного направления) от внешнего источника постоянного электрического тока на установках, подобных изображенной на рис. 345.

Стационарные поляризационные кривые при наличии на них падающих характеристик (что наблюдается, например в случае пассивирующихся металлов, когда сдвиг потенциала в положительном направлении сопровождается уменьшением скорости растворения), не могут быть измерены с помощью упомянутого выше гальваностатического метода измерения. Для их измерений используют *потенциостатический метод*¹ — измерение зависи-

¹ Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыксин И. Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л., «Химия», 1972. 239 с. и сл.

мости плотности тока от времени при постоянных значениях потенциала, на основании чего строится потенциостатическая поляризационная кривая — график зависимости плотности тока, устой-

Рис. 345 Схема установки для измерения поляризационных кривых.

1 — исследуемый электрод с защищенной лаком ватерлинией; 2 — сосуд с исследуемым раствором, 3 — вспомогательный платиновый электрод, 4 — магазин со прогнивленый для шунтирования микро амперметра; 5 — рубильники, 6 — движковые реостаты; 7 — аккумуляторная батарея; 8 — микроамперметр; 9 — потенциометр; 10 — насыщенный каломельный электрод сравнения, 11 — электролитический ключ с насыщенным раствором КС1, 12 — то же, с исследуемым раствором, 13 — промежуточный сосуд с исследуемым раствором

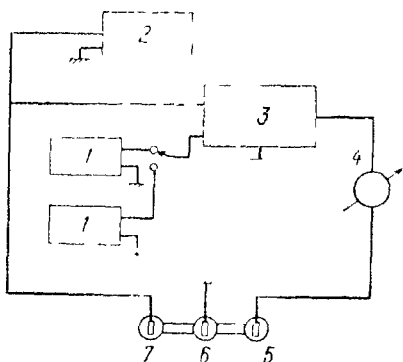
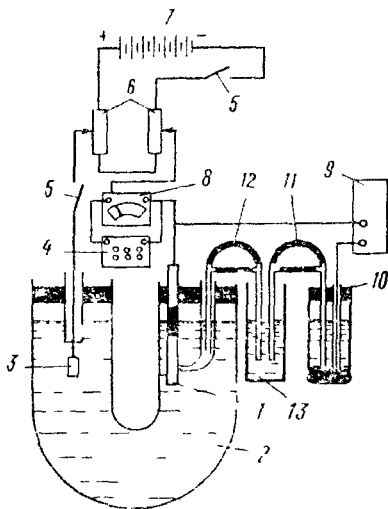


Рис. 346 Функциональная блок-схема потенциостата

1 — источник эталонного напряжения, 2 — катодный вольтметр, 3 — усилитель, 4 — измеритель тока, 5 — вспомогательный электрод, 6 — рабочий электрод, 7 — электрод сравнения

чивой при каждом данном потенциале от значений последнего (см. например, рис. 215).

Автоматическое поддержание заданных значений потенциала постоянными в течение длительного времени осуществляют, применяя специальные приборы — потенциостаты различных конструкций. Главной составной частью потенциостата является усилительно-регулирующее устройство, на вход которого подается два напряжения: напряжение пары электродов (электрод сравнения и рабочий электрод) и напряжение эталонного источника (рис. 346). На выходе этого устройства создается ток, проходящий через ячейку и поляризуемый рабочий электрод в направлении, при котором разность напряжений на входе устройства становится достаточно малой. При изменении величины или знака эталонного напряжения изменяются величина и знак напряжения между электродом сравнения и рабочим электродом. Так как

применяемые электроды обычно не поляризуются, изменение этого напряжения равно изменению потенциала рабочего электрода. В зависимости от применяемой схемы и конструкции усилительно-регулирующего устройства потенциостаты разделяются на электронномеханические и электронные.

При поляризационных измерениях с помощью потенциостата возможно использование автоматической развертки потенциала для его непрерывного смещения с заданной скоростью — *потенциодинамический метод*. Увеличение скорости измерения потенциодинамических поляризационных кривых позволяет более тонко изучить механизм процесса (В. М. Княжева, А. И. Голубев и М. Х. Кадыров).

Определение скорости коррозии металла (по какому-либо показателю коррозии: убыли массы образца, водородному, изменению концентрации ионов металла в растворе и др.) при разных постоянных значениях его потенциала, поддерживаемых с помощью потенциостата, позволяют получить *кривые скорость коррозии — потенциал*, дающие наиболее исчерпывающую характеристику коррозионного поведения системы металл—электролит (рис. 347).

Быстрое сравнение коррозионной стойкости металлов и коррозионной активности различных сред (водных растворов электролитов, грунтов, расплавов) может быть произведено электрохимическим методом с использованием *поляризационных кривых, полученных упрощенным методом*. При этом методе измеряют

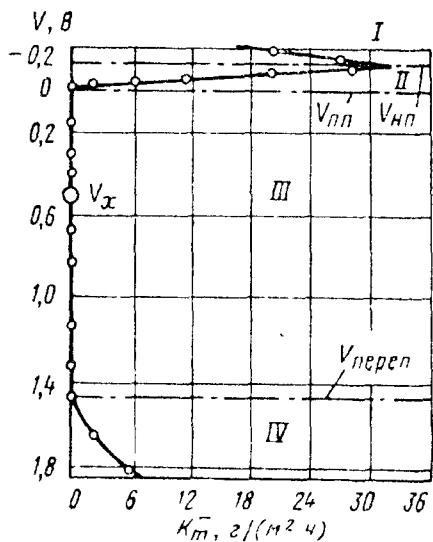


Рис. 347. Зависимость скорости коррозии стали X18H9T в 0,5 М HNO_3 при 20°C от потенциала.

I — область активного состояния, *II* — область частичной запассивированности, *III* — область пассивного состояния; *IV* — область перепассивации; $V_{н.п}$ — потенциал начала пассивации; $V_{п.п}$ — потенциал полной пассивации; $V_{переп}$ — потенциал перепассивации; V_x — стационарный потенциал при отсутствии поляризации внешним током

силу тока (а по ней рассчитывают плотность тока) и разность потенциалов между двумя одинаковыми) электродами из одного и того же материала, помещенными в электролит и поляризуемыми от внешнего источника постоянного тока (рис. 348). О скорости коррозии металлов можно судить по виду полученных

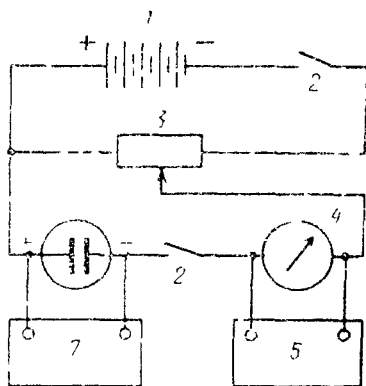
поляризационных кривых $\Delta V = f(i)$. Омическое падение потенциала ΔV_R и поляризационный сдвиг потенциалов $\Delta V_p := \Delta V_a + \Delta V_R$ определяют измерением омического сопротивления исследуемой системы $R_{\text{шунт}}$ с помощью мостика переменного тока, так как $\Delta V_R = R_{\text{шунт}}i$, а $\Delta V_p = \Delta V - \Delta V_R$.

Электрохимические измерения при высоких температурах (в расплавленных солях, в воде при высоких температурах и давления) осуществляется в специальных установках (рис. 349 и 350).

Выяснение ряда теоретических и практических вопросов коррозии часто проводят, *исследуя работу модели коррозионного элемента*. Распространению этого метода способствовали исследования Эванса, Г. В. Акимова и его школы. Модель микроэлемента представляет собой замкнутые металлическим проводником анод

Рис. 348 Схема установки для измерения упрощенных поляризационных кривых:

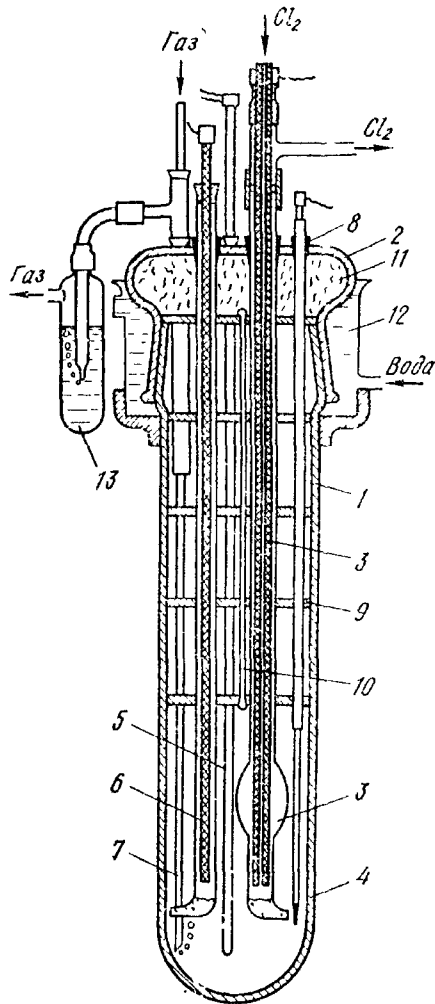
1 — аккумуляторная батарея; 2 — рубильники; 3 — движковый реостат, 4 — микроамперметр; 5 — шунт микроамперметра; 6 — исследуемая ячейка, 7 — потенциометр



и катод, погруженные в коррозионную среду (рис. 351). Такая система моделирует корродирующий сплав, так как коррозию сплава в электролите можно упрощенно представить как работу бинарного гальванического элемента анод—катод. Приведенная на схеме установка позволяет исследовать влияние на величину тока и потенциалы электродов внешнего сопротивления пары, перемешивания раствора в анодном и катодном пространстве, различных добавок к раствору в анодном и катодном пространствах. На основании такого исследования можно сделать вывод о влиянии перечисленных факторов на поляризацию анода и катода, о степени анодного, омического и катодного контроля и контролирующем факторе коррозии. Аналогичные установки используют для исследования электрохимического поведения разнородных металлов в контакте друг с другом, т. е. *контактной коррозии и протекторной защиты*. Специальные установки позволяют проводить эти опыты одновременно на большом числе гальванических пар и в различных средах, в том числе в расплавах.

Модель микрокоррозионного элемента с успехом используют при исследовании процессов атмосферной коррозии металлов. Модель конструкции МИС—ИФХ АН СССР (Н. Д. Томашов, А. А. Локотиллов, Г. К. Берушкис) состоит из чередующихся 15—20 анодных (например, железных) и равного числа катодных

(например, медных) пластин толщиной около 0,1 мм каждая, собранных в пакет и разделенных электроизоляционным материалом (например, бакелитовым лаком) толщиной 10—15 мкм. Пакет собирают на текстолитовых болтах, плотно стягивают при помощи гаек (рис. 352) и запрессовывают в пластмассовый корпус или покрывают электроизолирующим слоем. Рабочей поверхностью



модели служит поверхность, образованная хорошо отшлифованными торцами металлических пластин и слоев изоляции, разделяющих пластины. Общие провода анодных и катодных пластин подключают к микроамперметру (рис. 353). Модель помещают в эксикатор, специально оборудованный для создания в нем различных условий атмосферной коррозии, и определяют скорость коррозионных процессов по величине тока коррозии, даваемого моделью микрокоррозионного элемента.

Электрохимический метод анодной поляризации образцов используют для ускоренных определений склонности хромоникелевых

Рис. 349. Электролизер для измерения поляризационных кривых в расплавленных солях: 1 — кварцевый электролизер; 2 — крышка на шлифе; 3 — угольная трубка хлорного электрода сравнения; 4 — образец (проволока $d = 1$ мм), 5 — термопара в кварцевом чехле; 6 — вспомогательный (полярирующий) электрод; 7 — трубка (кварцевая или фарфоровая) для подачи газа в расплав, 8 — резиновая трубка для уплотнения; 9 — фарфоровые экраны; 10 — подвески для экранов; 11 — асбестовая набивка; 12 — охлаждающая водяная рубашка; 13 — контрольная промывалка

сталей к межкристаллитной коррозии и коррозионно стойких сталей к точечной коррозии.

По ГОСТ 6032—58 метод анодного травления (метод Б), предложенный Расселом, Преєм и Миллером, предназначен для контроля на склонность к межкристаллитной коррозии изделий и деталей, изготовленных из хромоникелевых сталей марок 00X18N10, 0X18N10, X18N9, 2X18N9, 0X18N10T, X18N10T, X18N9T, 0X18N11, 0X18N12T, X18N12T методами сварки, горячей штамповки и гибки. Испытание производят посредством

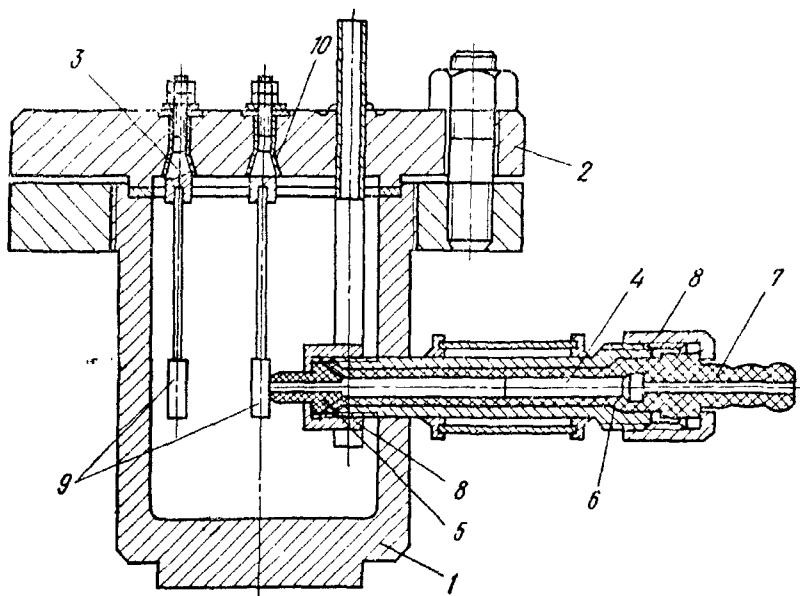


Рис. 350. Автоклав для электрохимических измерений:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — электроды; 4 — пропитанная водой березовая пробка (электролитический ключ); 5 — фторопластовый ниппель; 6 — фторопластовая трубка; 7 — фторопластовый наконечник; 8 — гайка; 9 — образцы; 10 — изоляция слюдой

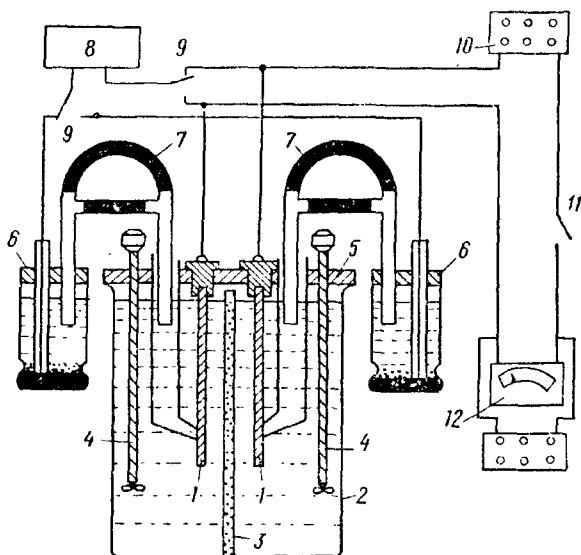
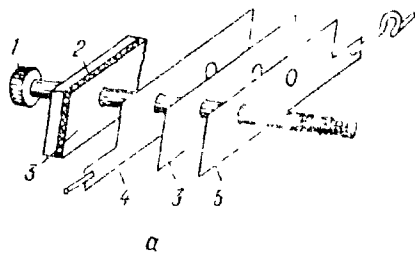
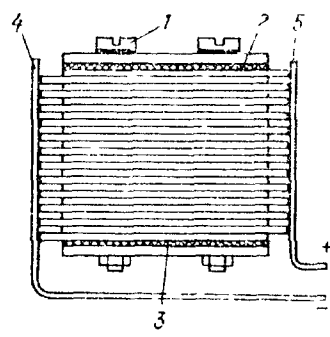


Рис. 351. Схема установки для изучения работы модели коррозионного элемента:

1 — электроды; 2 — стеклянный сосуд; 3 — пористая перегородка; 4 — мешалки с моторами; 5 — текстолитовая планка; 6 — каломельный электрод сравнения; 7 — электролитический ключ с насыщенным раствором KCl; 8 — потенциометр; 9 — переключатели; 10 — магазин сопротивлений; 11 — рубильник; 12 — микроамперметр с шунтирующим сопротивлением



а



б

Рис. 352. Пакетная модель микрокоррозионной батареи:

а — сборка модели; б — собранная модель; 1 — текстолитовые зажимные болты; 2 — металлическая пластинка обоймы; 3 — изолятор (текстолит, слюда, бакелитированная бумага); 4 — анодная пластина; 5 — катодная пластина

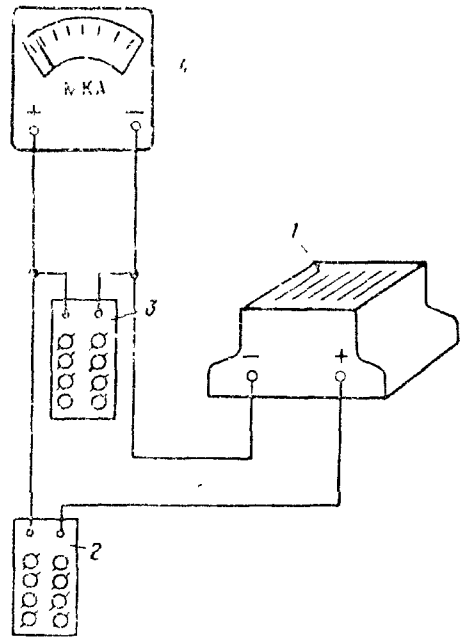


Рис. 353. Схема установки для определения скорости коррозионных процессов под тонкими пленками электролитов:

1 — пакетная модель микрокоррозионной батареи; 2 — компенсационное сопротивление; 3 — наружный шунт самопишущего микроамперметра; 4 — самопишущий микроамперметр

анодного травления в течение 5 мин контролируемых участков поверхности детали, включенной в цепь постоянного тока при напряжении 5—9 В, плотности тока 0,65 А/см² и температуре 20 ± 10° С. Катодом служит свинцовый сосуд, который укрепляют на поверхности испытуемого изделия или материала с помощью резиновой манжеты и в который наливают 60%-ный рас-

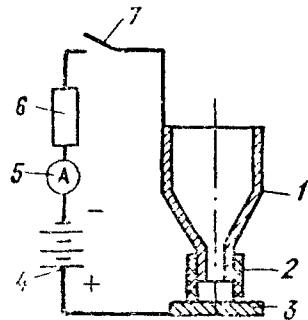


Рис. 354. Схема установки для определения склонности хромоникелевых сталей к межкристаллитной коррозии методом анодного травления:

1 — свинцовый сосуд; 2 — резиновая манжета; 3 — образец; 4 — источник постоянного тока; 5 — амперметр с ценой деления не более 0,1 А; 6 — реостат или магазин сопротивлений; 7 — переключатель или рубильник

твор H₂SO₄, содержащий 0,5% уротропина или другого замедлителя серной кислоты (рис. 354). По окончании испытания ток выключают, исследуемую поверхность металла промывают водой,

вытирают фильтровальной бумагой и протирают спиртом. Про­сматривают пятно, получаемое на поверхности образца после анодного травления под микроскопом или с помощью бинокуляр­ной лупы при увеличении не менее 30—20. Наличие непрерывной сетки протравленных границ зерен в местах анодного травления свидетельствует о склонности металла к межкристаллитному разрушению.

Ускоренный электрохимический метод *испытания на точеч­ную коррозию*, предложенный Бреннертом и усовершенствован­ный Г. В. Акимовым и Г. Б. Кларк, состоит в том, что образец коррозионностойкой стали поляризуют анодно от внешнего источ­ника постоянного тока и одновременно измеряют его электродный потенциал (рис. 355). При достижении некоторого значения по­тенциала (потенциала пробивания) защитная пленка на образце разрушается в одной или нескольких точках, вследствие чего значение электродного потенциала образца уменьшается. Наблю­дается хорошее соответствие результатов сравнительных корро­зионных испытаний хромистых и хромоникелевых сталей на то­чечную коррозию с данными, полученными методом определения потенциала пробивания.

Как показали М. М. Гольдберг и Н. Д. Томашов, электрохи­мический метод можно применять для *определения защитных свойств различных лакокрасочных покрытий* на стали по величине тока пары стальной образец с покрытием — насыщенный кало­мельный электрод, а также для установления механизма дей­ствия покрытия по значениям потенциалов окрашенного и не­окрашенного образца в растворе электролита (например, в 3%-ном NaCl). Схема простой установки для этих целей приведена на рис. 356. В течение испытаний измеряют поочередно величину

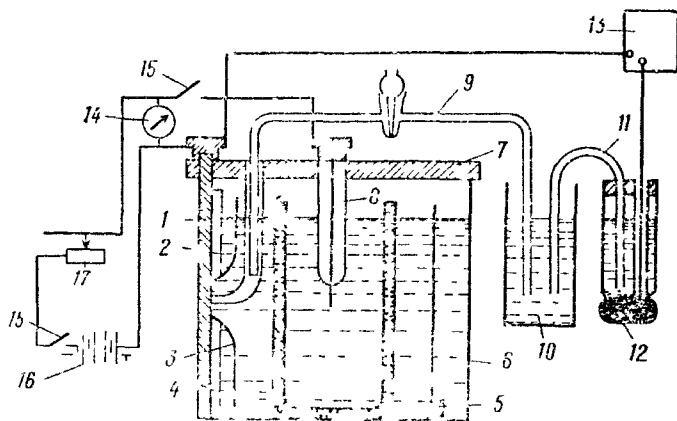


Рис. 355 Схема установки для определения потенциала пробивания:

1 — образец; 2 — уголок из органического стекла; 3 — стеклянный сосуд с тубусом; 4 — пористый сосуд; 5 — бортик из пластмассы; 6 — сосуд из оргстекла; 7 — планка из пластмассы; 8 — платиновый электрод; 9 — электролитический ключ с исследуемым раствором; 10 — промежуточный сосуд с исследуемым раствором; 11 — электролитический ключ с насыщенным раствором KCl; 12 — насыщенный каломельный электрод сравнения; 13 — потенциометр; 14 — вольтметр; 15 — рублички; 16 — аккумуляторная батарея; 17 — реостат

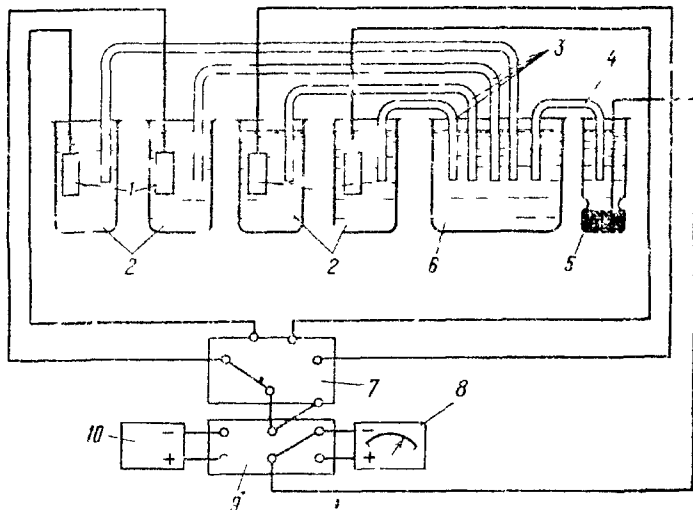


Рис 356 Схема установки для определения защитных свойств лакокрасочных покрытий 1 — образцы 2 — стаканы с исследуемым раствором, 3 — электролитические ключи с тем же раствором, 4 — электролитический ключ с насыщенным раствором KCl, 5 — насыщенный каломельный электрод сравнения, 6 — промежуточный сосуд с тем же раствором, 7 — четырехкнопочный переключатель, 8 — микроамперметр, 9 — двухполюсный переключатель, 10 — потенциометр

тока пар образец без покрытия — каломельный электрод и образец с покрытием — каломельный электрод через определенное время после замыкания цепи очередной пары через микроамперметр, а затем измеряют поочередно с помощью потенциометра значение потенциала каждого образца по отношению к каломельному электроду. Графики зависимости тока и по-

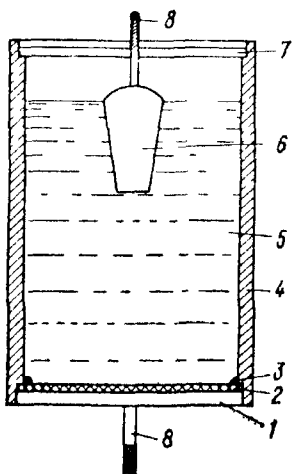


Рис 357 Схема ячейки для испытания защитных свойств изоляционных покрытий на металлах в электролите

1 — железный электрод 2 — изоляционное покрытие 3 — битум, обеспечивающий герметичность ячейки, 4 — пластмассовый стакан, 5 — электролит, 6 — крышка стакана, 8 — контактные выводы

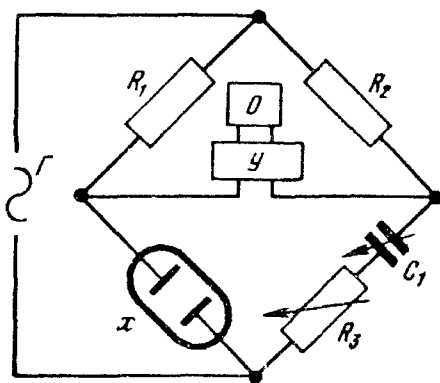


Рис 358 Принципиальная схема установки емкостно омического метода

R_1 и R_2 — постоянные сопротивления, R_3 — переменное сопротивление, C_1 — магазин емкости V — усилитель, O — осциллограф, Γ — генератор переменного тока, X — специальная исследуемая ячейка

тенциалов от времени выдержки образцов в электролите позволяют сделать вывод о сравнительной стойкости исследуемых покрытий и механизме торможения коррозионного процесса покрытием.

Для испытания защитных свойств изоляционных покрытий на металлах в электролитах служит также ячейка, схема которой изображена на рис. 357. Оценку защитных свойств изоляционных покрытий и изменение этих свойств во времени проводят путем регистрации электрического тока, возникающего в паре между изолированным и неизолированным стальными образцами, при наложении на них напряжения E . На изолированный образец накладывают или катодный, или анодный ток, а также испытывают образцы без воздействия на них тока, накладывая катодную поляризацию только в момент измерения. Появление тока в исследуемой паре дает время электролиту проникнуть к поверхности металла через поры и капилляры покрытия. Изменение тока во времени характеризует скорость разрушения изоляционного покрытия.

Для исследования состояния поверхности металлических образцов и процессов адсорбции на ней, а также свойств окисных и защитных изоляционных пленок на поверхности металла применяют *емкостно-омический метод* (рис. 358). Емкость и сопротивление исследуемого электрода определяют компенсационным методом — подбором соответствующих величин емкости C_1 и сопротивления R_3 на мостике переменного тока с осциллографом в качестве нуль—инструмента. В электрохимических исследованиях этот метод сочетают с поляризационным методом, измеряя импеданс (полное активное и реактивное сопротивление цепи переменного тока) при различных значениях потенциала исследуемого электрода (см. 166).

Глава 26

ВНЕЛАБОРАТОРНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью внелабораторных исследований, условия проведения которых соответствуют эксплуатационным условиям, является определение агрессивности условий коррозии к определенному металлу или однородной группе материалов (например, к стали, чугуну), коррозионного поведения ряда материалов, а также установление методов их защиты в определенных коррозионных условиях.

1. ИССЛЕДОВАНИЯ В АТМОСФЕРЕ

Этот вид исследований состоит в длительной (от одного года до нескольких десятков лет) выдержке незащищенных и защищенных различными покрытиями образцов в естественной атмосфере

воздуха. Для проведения этих испытаний служат специальные коррозионные станции, которые располагаются в различных районах: сельских, промышленных, приморских, субтропических, полярных и т. п. На рис. 359 приведена, например, карта с указа-

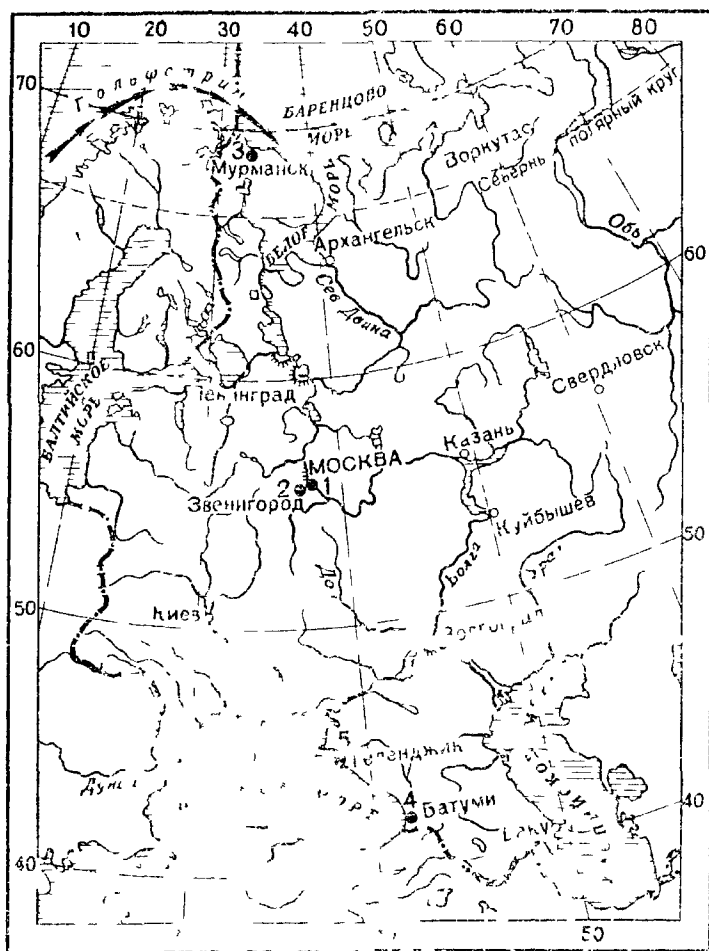


Рис. 359. Карта с указанием мест расположения коррозионных станций Института физической химии АН СССР.

1 — Московская промышленная, 2 — Звенигородская сельская, 3 — Северная приморская, 4 — Южная приморская, 5 — Южная морская

нием мест расположения коррозионных станций Института физической химии АН СССР, основанных по инициативе Г. В. Акимова. Станции находятся примерно на одной долготе (40°), но на различных широтах.

Основное оборудование коррозионной станции для испытаний в атмосфере состоит из установок и приспособлений, удерживающих образцы в определенном положении во все время испытания.

Установки бывают двух типов: не защищающие образцы от атмосферных осадков (открытый стенд) и защищающие образцы от осадков (закрытый стенд).

Открытый стенд (рис. 360) представляет собой стойку из стального уголка, между планками которой изолированным проводом закреплены образцы под углом в $30\text{--}45^\circ$ к горизонту. Крепление образцов на раме стенда может быть осуществлено при помощи фарфоровых изоляторов (роликов). Открытые стенды располагают на крышах зданий или на земле.

Закрытый стенд служит для испытаний на атмосферную коррозию без непосредственного попадания осадков на испытываемые образцы. Закрытый стенд располагают рядом с открытым стендом. Он представляет собой будку или ящик с крышкой и жалюзийными стенками (рис. 361, а), в который на стойках из стального уголка (см. рис. 360) или на деревянных стойках (рис. 361, б) закрепляют в наклонном или вертикальном положении испытываемые образцы.

Полученные на коррозионных станциях результаты должны быть увязаны с климатическими характеристиками района и степенью загрязненности воздуха промышленными газами, солями морской воды и пылью. Поэтому на коррозионных станциях большое внимание уделяют проведению метеорологических наблюдений и химическому анализу воздуха.

Для получения количественных данных о продолжительности сохранения влаги на поверхности образцов может быть использована установка, изображенная на рис. 353. При возникновении на поверхности модели пленок влаги начинают работать микрокоррозионные элементы и электронизмерительный прибор регистрирует ток. При высыхании пленки влаги коррозионный ток падает до очень малой величины, отвечающей условиям работы микрокоррозионных элементов под абсорбционными пленками влаги. Непрерывная работа модели в атмосфере дает на ленте самопишущего прибора число случаев выпадания осадков и продолжительность сохранения влаги на поверхности используемых образцов.

В качестве показателей коррозии металлов при атмосферных испытаниях используют: изменение внешнего вида образцов, время появления первого коррозионного очага, площадь, занятую продуктами коррозии основного металла и металлического защитного слоя, микроследование, очаговый, глубинный, убыли массы, механический, отражательный показатели коррозии.

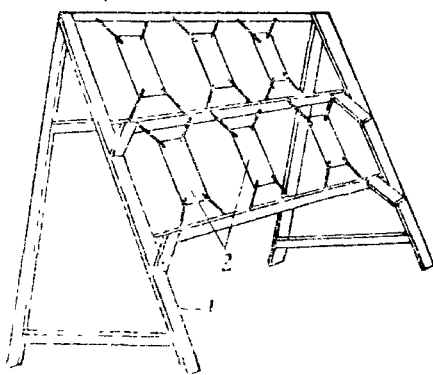


Рис. 360. Открытый стенд:
1 — стойка из стального уголка; 2 — образцы

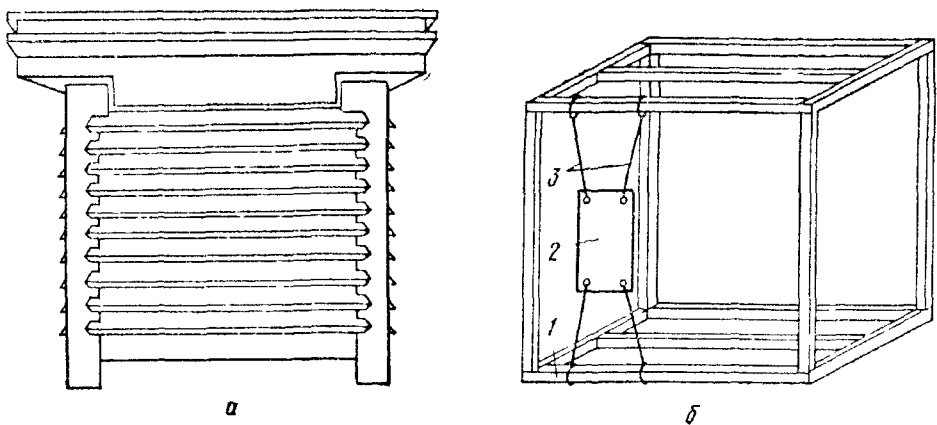


Рис 361. Закрытый стенд:

а — будка со стенками-жалюзи, *б* — стойка для крепления образцов; 1 — деревянная стойка, 2 — образец; 3 — изолированный провод для подвешивания образцов

Часть этих показателей можно определять на протяжении всего срока испытаний без снятия образцов. Для определения в процессе испытания таких показателей коррозии, как убыли массы и механический, или для микроисследования периодически делаются выборки части образцов.

2. ИССЛЕДОВАНИЯ В МОРЕ

Исследования в море проводят на морских коррозионных станциях или судах. Основная аппаратура станций для коррозионных испытаний состоит из стальных рам для установки испытуемых образцов на фарфоровых изоляторах и устройства для крепления рам на определенной глубине под уровнем моря (рис. 362). Рамы с образцами периодически поднимают из воды для осмотра образцов.

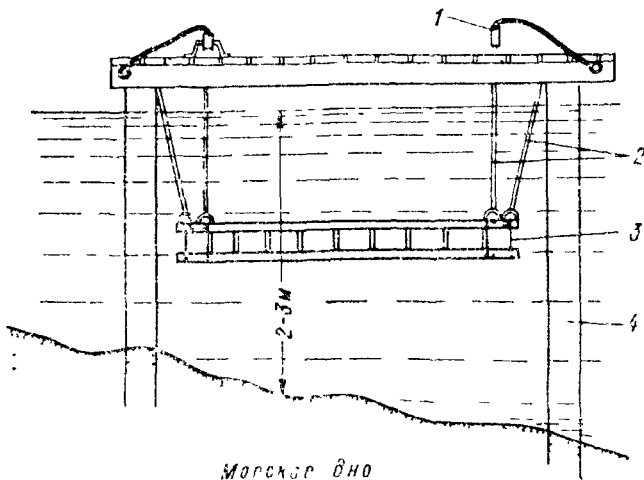


Рис. 362. Схема устройства подводного стенда морской коррозионной станции:

1 — блок; 2 — тросы; 3 — рама с образцами, 4 — сван

Выбор показателей коррозии и обработка образцов сходны с таковыми при лабораторных коррозионных испытаниях в электролитах. Результаты коррозионных испытаний должны сопровождаться характеристикой водоема и условий коррозионных испытаний в нем, а также метеорологическими данными для места испытания.

3. ИССЛЕДОВАНИЯ В ГРУНТЕ

При внелабораторных коррозионных исследованиях в различных грунтах (песчаном, глинистом, солончаковом и т. д.) металлические незащищенные и защищенные образцы помещают на необходимой, практически важной глубине в специальных траншеях (рис. 363) и засыпают грунтом. Через определенные промежутки времени часть образцов извлекают из грунта и после очистки от грунта и продуктов коррозии подвергают исследованию: внешнему осмотру, взвешиванию, определению числа и глубины язв, потери прочности и т. д.

Для определения коррозионной активности грунтов на трассе проектируемого подземного трубопровода на определенных расстояниях закладывают на дне шурфов в ненарушенный грунт на отметке трубопровода стальные пластинки и засыпают шурфы грунтом. Сравнительную коррозионную агрессивность грунтов определяют по потере массы пластинок за время испытания.

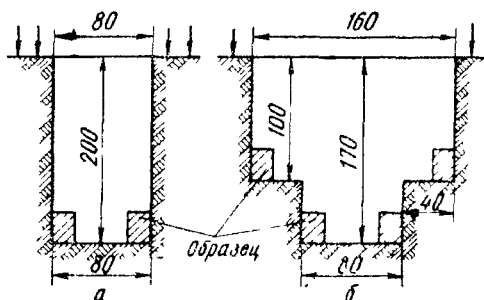


Рис. 363. Внелабораторные испытания коррозионной стойкости металлов в грунтах:

а — стандартное размещение образцов в траншее; б — размещение образцов при испытании на различной глубине (размеры даны в сантиметрах)

Упрощенный метод измерения поляризационных кривых (см. с. 461) может быть применен для ускоренного внелабораторного определения коррозионной активности грунтов. Для этого исследуемую электролитическую ячейку заменяют длинным узким стержнем (зондом), на нижнем конце которого помещают два электрода из предназначенного для эксплуатации в грунте металла с соединительными проводами. При испытаниях зонд может быть погружен в грунт на необходимую глубину, а соединительные провода служат для подключения электродов к измерительной установке (рис. 364).

Данные внелабораторных коррозионных испытаний в грунтах должны сопровождаться характеристикой грунта (структура, влажность, влагоемкость, воздухопроницаемость, рН и общая кислотность, состав и концентрация присутствующих в грунте

солей, электропроводность) и общими метеорологическими данными (температура, осадки) за период испытаний.

4. ИССЛЕДОВАНИЯ В ЗАВОДСКОЙ АППАРАТУРЕ

Внелабораторные коррозионные исследования в заводской аппаратуре проводят, помещая исследуемые образцы металлов в соответствующие работающие аппараты и установки. Так, газовую коррозию металлов в заводских условиях изучают на образцах, которые с помощью специальных приспособлений устанавливают в промышленные нагревательные печи или аппараты, работающие в атмосфере газов при высоких температурах.

На рис. 365 приведена схема подвески образцов при их испытании в газах колонки синтеза меламина, работающей при высоких температурах и давлении с частичной конденсацией влаги на ее стенках. Образцы подвешены на фторопластовых нитях к проволочному каркасу из нержавеющей стали в двух позициях, одна из которых соответствует зоне максимальной коррозии металла стенок колонки.

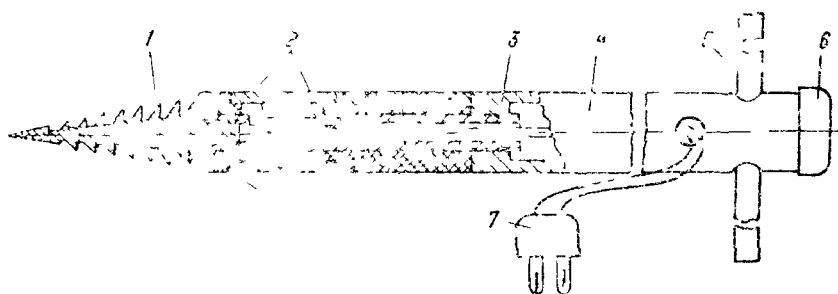


Рис 364. Измерительный зонд для определения коррозионной активности грунтов.

1 — буров, 2 — электроды из исследуемого металла; 3 — внутренняя трубка, 4 — несущая трубка; 5 — вороток, 6 — пробка; 7 — клеммы для присоединения электродов к измерительной установке, 8 — обонитовые изоляторы

При проведении испытаний в аппаратах, заполненных электролитами, должно быть обеспечено отсутствие контакта опытных образцов с металлом аппарата и влияния продуктов коррозии металла аппарата на коррозионное поведение опытных образцов. Несоблюдение этого требования может привести к грубому искажению результатов коррозионных исследований. Иногда для удовлетворения первого требования испытываемые металлические образцы помещают в дырчатые стеклянные ампулы, которые закружают в аппарат или крепят в нем.

Результаты внелабораторных коррозионных исследований в заводской аппаратуре должны сопровождаться подробной характеристикой условий работы этих аппаратов во время испытаний в них образцов.

5. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксплуатационные исследования состоят в наблюдении коррозионной стойкости эксплуатируемых деталей, узлов конструкций или целой конструкции, например, заводского аппарата, парового котла, подземного трубопровода и т. д. Эти исследования могут иметь своей целью:

1) обследование работавшей конструкции для определения возможности дальнейшей эксплуатации или необходимости проведения ремонта;

2) окончательную эксплуатационную проверку правильности выбора материалов или методов защиты конструкции от коррозии в последнем случае исследования иногда проводят и на полужаводских установках, но полностью воспроизводящих реальные установки и условия их эксплуатации.

Эксплуатационные исследования по условиям их проведения являются наиболее надежными, по числу показателей коррозии, которыми можно воспользоваться при их проведении, бывает

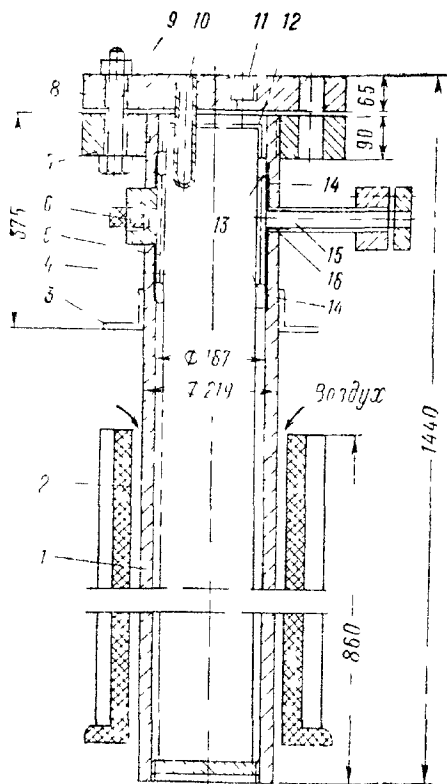


Рис. 365. Схема подвески опытных образцов при их испытании в колонке синтеза меламина:

1 — корпус колонны; 2 — индукционный нагреватель; 3 — лапа; 4 — стакан, 6 — фторопластовые нити подвески; 6 — заглушка, 7 — фланец; 8 — крышка; 9 — болт; 10 — карман для термомпары; 11 — отверстие для спускного клапана; 12 — каркас из стали X18H9 для подвески образцов; 13 — испытуемые образцы; 14 — коррозионные борозды; 15 — штуцер; 16 — коррозионные язвы

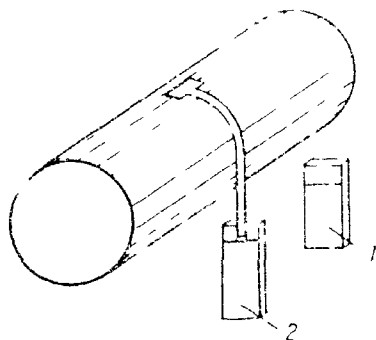
ограниченным, изменение внешнего вида число и глубина коррозионных поражений, среднее уменьшение толщины стенок аппарата или сооружения, количество продуктов коррозии в коррозионной среде, определение механических свойств и металло-

графическое исследование вырезок из стенок заводских аппаратов или участков конструкций. Применение даже этих показателей коррозии часто бывает затруднено конструктивными особенностями установок, труднодоступностью внутренних поверхностей для осмотра, необходимостью прерывать эксплуатацию изучаемого объекта и т. д.

Особо ценными для эксплуатационных испытаний являются методы, позволяющие постоянно наблюдать за коррозионным состоянием работающих конструкций. Так, методика опытной катодной станции дает возможность определить среднее переходное сопротивление изоляции участка эксплуатируемого подземного трубопровода без выполнения земляных работ по его вскрытию. Эффективность методов защиты трубопроводов от коррозии проверяют с помощью контрольных образцов: в определенных точках защищаемого трубопровода помещают пары контрольных образцов, из которых один присоединен к трубопроводу и, таким образом, также защищен от коррозии, а другой находится отдельно (рис. 366); по потерям массы защищенного и незащищен-

Рис. 366. Размещение контрольных образцов для наблюдения за эффективностью катодной защиты трубопровода от коррозии в грунте:

1 — незащищенный образец, 2 — образец, катодно защищенный вместе с трубопроводом



ного образцов определяют степень защиты. Утонение металлических стенок эксплуатируемых аппаратов может быть оценено с помощью специальных приборов, а образование в металле конструкций коррозионных трещин позволяют обнаруживать некоторые методы дефектоскопии.

Эксплуатационные коррозионные исследования нуждаются в дальнейшем усовершенствовании существующих методов измерений и исследований, а также в разработке новых методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М.—Л., изд-во АН СССР, 1945. 414 с. с ил.
Розенфельд П. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. М., «Металлургия», 1966. 347 с. с ил.
Романов В. В. Методы исследования коррозии металлов. М., «Металлургия», 1965. 280 с. с ил.
Новые методы исследования коррозии металлов. М., «Наука», 1973. 220 с. с ил.
Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М., «Металлургия», 1971. 280 с. с ил. Авт.: Н. Д. Томашов, Н. П. Жук, В. А. Титов, М. А. Веденеева.

