

**Конспект лекций по дисциплине**  
**«Основы теории коррозии и защиты металлов»**

Ростов-на-Дону, 2014г.

## Содержание

Введение.....	3
Раздел 1. Теория коррозии металлов.....	5
1.1 Химическая коррозия металлов.....	5
1.2 Электрохимическая коррозия металлов.....	10
1.3 Модификации коррозии.....	45
Раздел 2. Методы защиты металлов от коррозии .....	54
2.1 Электрохимическая защита.....	54
2.2 Защитные покрытия.....	56
2.3 Обработка среды и введение ингибиторов.....	59
Литература.....	68

## Введение

Проблема коррозии является одной из важнейших в промышленности, транспорте и сельском хозяйстве, так как суммарные потери составляют в странах с развитой экономикой 2-4% совокупного национального продукта и сопоставимы с затратами в крупных отраслях хозяйства. В настоящее время созданы национальные центры и институты по коррозии, действует сеть лабораторий, испытательных станций, противокоррозионных служб и сервисных центров. Успехи науки о химическом сопротивлении металлических материалов обеспечиваются совместными усилиями ученых коррозионистов, материаловедов, металлургов, химиков и физико-химических механиков. Защита металлов от коррозии стала важнейшим элементом современной технологии, а учение о химсопрямате материалов – существенной составляющей материаловедения и физической химии.

Физическая химия – естественно-научная дисциплина, комплексно изучающая взаимообусловленные превращения вещества и энергии. Наука о коррозии и противокоррозионной защите (коррозиология) занимает важное место среди разделов физико-химии, использующих электрохимический подход. В процессе коррозии поверхность металла является катализатором окислительно-восстановительных превращений компонентов жидкой и газовой фаз, как это имеет место в гетерогенном катализе, но сама служит участником реакций. Поэтому большую роль играют степень гетерогенности металлической поверхности, ее фазовый состав, поликристалличность и взаимное влияние структурных составляющих материала. Ситуация осложняется изменением во времени электродного потенциала и поверхностных слоев корродирующего металла и среды. Поэтому научной основой коррозиологии является электрохимия растворяющихся металлических поверхностей как самостоятельный раздел теоретической электрохимии. Основными понятиями являются физико-химическая система, включающая металл и среду, а также физико-химический процесс. Исходя из этого, коррозия трак-

туется как переход компонентов металлического материала из его собственной системы связей в состояние связи с компонентами среды. Химическое и (или) электрохимическое взаимодействие металла и среды изменяет его свойства и нарушает его функции. Коррозия характеризуется скоростью воображаемого непрерывного движения точки фронта коррозии, то есть границы раздела между металлом и средой, в том числе продуктами коррозии. Техническая скорость коррозии как характеристика коррозионной стойкости – это наибольший показатель коррозии, вероятностью превышения которого нельзя пренебречь. Существуют следующие показатели коррозии: массовый (г/м<sup>2</sup>с), линейный (мм/год), объемный (м/с), токовый (А/м<sup>2</sup>), а также время до появления первого очага коррозии, доля поверхности, занятая продуктами коррозии, количество точек или язв на единице поверхности и др.

Коррозия классифицируется по характеру поражения металла: сплошная или общая (равномерная, неравномерная, избирательная, например, обесцинкование сплавов) и местная (пятнами, язвами, точечная или питтинг, сквозная, нитевидная, поверхностная, мелкокристаллитная, ножевая и др.); по условиям протекания: газовая, в жидких металлах, в неэлектролитах, в электролитах (кислотная, щелочная, в нейтральных средах), атмосферная, почвенная, биокоррозия, электрокоррозия, под напряжением и при другом воздействии внешних факторов; по условиям контакта с агрессивной средой: при полном, неполном и периодическом погружении, струйная, щелевая.

Следует рассматривать следующие аспекты коррозии: экономический (прямые и косвенные потери от коррозии и расходы на противокоррозионную защиту), экологический (изменение среды влияет на коррозионную стойкость, а коррозия может приводить к ухудшению экологической обстановки), технологический (создание новых технологий и получение сверхчистых материалов), биомедицинский (создание протезов), культурный (сохранение исторических памятников), стратегический (дефицит металлов).

## Раздел 1. Теория коррозии металлов

### 1.1 Химическая коррозия

Химическая коррозия – процесс, при котором окисление М и восстановление Ох коррозионной среды (чаще всего  $O_2$ ) протекает в одном акте при их непосредственном контакте. Наиболее распространена газовая высокотемпературная коррозия. Коррозионная стойкость при высоких Т называется жаростойкостью, а способность сохранять механические свойства - жаропрочностью.

#### *Термодинамика, кинетика и механизмы химической коррозии*

Необходимым условием протекания процесса является термодинамическая неустойчивость М в среде, когда при окислении (1)  $\Delta G < 0$ . Из уравнения изотермы химической реакции (2) следует условие возможности химической коррозии (3)



$$\Delta G = RT \ln(P_{O_2})^{-mn/4} - RT \ln(P^{\circ}_{O_2})^{-mn/4} \quad (2)$$

$$P_{O_2} > P^{\circ}_{O_2} \quad (3)$$

где  $n$  – валентность М,  $P_{O_2}$  - парциальное давление  $O_2$  в газе,  $P^{\circ}_{O_2}$  – его равновесное значение, т.е. давление диссоциации оксида. Для технических металлов в воздушной атмосфере  $P_{O_2} \gg P^{\circ}_{O_2}$ . Исключение составляют Au, а также Ag и Cu при повышенных Т.

Кинетика окисления, т.е. жаростойкость существенно зависит от свойств образующейся пленки оксида: сплошности, однородности и проницаемости. Чем выше защитные свойства пленки, тем меньше ее толщина. Условие сплошности основано на соотношении  $\Delta$  молярных объемов металла  $V_M$  и оксида  $V_{M_mO_{mn/2}}$

$$1 < V_{M_mO_{mn/2}} / V_M < 2,5 \quad (4)$$

При  $\Delta < 1$  пленка несплошная, а если оно больше 2,5, возникающие

внутренние напряжения разрушают пленку. Кинетика коррозии определяется механизмом, т.е. последовательностью стадий с указанием лимитирующей.

В общем случае имеют место следующие стадии: массоперенос окислителя в газовой фазе к поверхности М, его диссоциативная хемосорбция, химическая реакция образования оксида, массоперенос катионов  $M^{n+}$  и  $O^{2-}$  в фазе оксида, возгонка летучего оксида. Первая и последняя стадии обычно не лимитируют процесса. Кинетика описывается законами роста пленок во времени  $\tau$ .

При пористой незащитной пленке наиболее замедлена химическая стадия и коррозия описывается линейным законом:

$$d\delta/d\tau = k_c C_{Ox} \quad (5)$$

$$\delta = \delta_0 + k_c C_{Ox} \tau \quad (6)$$

где  $\delta$  - толщина пленки или масса окислившегося М,  $\delta_0$  относится к исходному значению при  $\tau = 0$  (воздушная пленка), обычно  $\delta_0 \approx 0$ ,  $k_c$  – константа скорости. Линейный закон характерен для щелочных и щелочноземельных М (кроме Ве), где  $\Delta < 1$ , при образовании летучих оксидов (W, Мо) и при малых  $\tau$  для большинства М.

При образовании толстых пленок (окалины) коррозия протекает с диффузионно-кинетическим или диффузионным контролем. Зона роста пленки, где химическая реакция, находится внутри, а расстояние до нее от границ раздела пленка-М и пленка-газ зависит от соотношения  $D_{O^{2-}}$  и  $D_{M^{n+}}$ . Чаще зоны роста ближе к наружной поверхности. При соизмеримых скоростях окисления и стационарной диффузии

$$d\delta/d\tau = k_c C = D(C_0 - C)/\delta \quad (7)$$

где  $C_0$  и  $C$  – концентрации реагента соответственно в объеме и в зоне роста. Выразив  $C$  из равенства (7) и подставив его в правую или левую часть, получим после интегрирования сложно-параболический закон:

$$\delta^2/2D + \delta/k_c = \text{const} + C_0 \tau \quad (8)$$

При  $\text{const}=0$  он обычно записывается уравнением (9) или (10)

$$\delta^2 + k_1\delta = k_2\tau \quad (9)$$

$$\delta^p = k\tau, \quad (10)$$

где  $1 < p < 2$ . Если  $D \gg k_c$ , уравнение (8) переходит в (6), а при  $D \ll k_c$ , т.е. при диффузионном контроле с учетом того, что  $C=0$ , - в параболический закон (11).

$$\delta^2 = 2DC_0\tau + \text{const} \quad (11)$$

При низких  $T < 150-300^\circ\text{C}$  диффузия в пленке затруднена, а электроны туннелируют через нее. За счет повышения концентрации ионов металла на границе металл-оксид и концентрации ионов кислорода на границе оксид-газ возникает сильное электрическое поле и ускоряется миграция ионов. При этом возможны следующие варианты.

При контроле процесса переносом электронов путем туннельного эффекта имеет место логарифмический закон:

$$d\delta/d\tau = k_3C \exp(-p) \quad (12)$$

$$\delta = \text{const} + k_4 \lg \tau \quad (13)$$

При замедленной стадии переноса катионов в электрическом поле работает квадратичная парабола (14), (15) для полупроводников n- типа и кубическая (16), (17) для полупроводников p-типа.

$$d\delta/d\tau = A_1/\delta \quad (14)$$

$$\delta^2 = 2A_1\tau + \text{const} \quad (15)$$

$$d\delta/d\tau = A_2/\delta^2 \quad (16)$$

$$\delta^3 = 3A_2\tau + \text{const} \quad (17)$$

Для очень тонких пленок из полупроводника n-типа при высоком градиенте потенциала, когда процесс лимитируется выходом ионов с поверхности М, соблюдается обратный логарифмический закон:

$$\delta^{-1} = A_3 - k_5 \ln \tau \quad (18)$$

Закон роста пленок, особенно толстых, может меняться во времени, например в следующей последовательности: линейный, сложно-параболический, параболический, что сопровождается ростом защитных свойств пленки. В толстые пленки входят все устойчивые оксиды и в идеаль-

ном случае образуются многослойные пленки, где от внутренней границы к внешней убывает содержание М, например, Fe|FeO|Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>|Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|O<sub>2</sub>.

### *Газовая высокотемпературная коррозия*

По характеру окисления металлы классифицируются следующим образом. При  $\Delta < 1$  процесс самоускоряется и наступает возгорание. Для технически важных М (Fe, Ni, Cu, Mn, Ti) при снижении Т увеличивается показатель степени в параболе и возможен переход к логарифмическому закону. При растрескивании пленки показатель степени падает. Неблагородные металлы как компоненты жаростойких сплавов и покрытий (Zn, Al, Cr) дают пленки с высокой защитной способностью, которые растут по логарифмическому закону. При образовании летучих оксидов на V, W, Mo, Ru, Os процесс определяется скоростью возгонки. Благородные металлы термодинамически устойчивы.

При газовой коррозии возможна высокотемпературная пассивация, когда рост скорости по мере увеличения  $P_{O_2}$  при некотором критическом его значении меняется на резкое падение за счет создания условий для формирования высокозащитной пленки. Критическое  $P_{O_2}$  падает с ростом газового потока.

В слабоокислительных средах, где образование окалина затруднено, возможны науглероживание и обезуглероживание сталей с участием цементита:



В основе обезуглероживания лежит процесс разложения цементита. Сталь теряет способность закаливаться и снижает прочность. При возрастании в газе содержания CO, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> обезуглероживание снижается и становится возможным науглероживание.



Особыми видами газовой коррозии являются также образование водородной хрупкости и ванадиевая коррозия. В водородной атмосфере кроме обезуглероживания снижение жаропрочности обусловлено абсорбцией водорода, образованием твердого раствора водорода в железе и появлением растрескивания по границам зерен из-за образования  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$ . Несмотря на очистку стали от ванадия, он попадает в виде продуктов горения жидкого топлива. Оксиды ванадия катализируют окисление по реакциям (22), (23), а легкоплавкий  $\text{V}_2\text{O}_5$ , особенно при наличии соединений щелочных металлов, флюсует соединения окалины.



#### *Коррозия в жидких средах*

##### *Коррозия в неэлектролитах*

Речь идет об обезвоженных апротонных органических растворителях, жидком бrome, расплавленной сере и др. Основными стадиями процесса являются диффузия  $\text{O}_2$  к поверхности, его хемосорбция, химическая реакция с металлом, десорбция продуктов и их диффузия в объем неэлектролита. Две последние стадии могут отсутствовать при образовании пленки. В зависимости от растворимости и защитной способности пленки возможен кинетический, диффузионный или смешанный контроль. При наличии прослойки воды между металлом и неэлектролитом происходит электрохимическая коррозия.

##### *Коррозия в жидких металлах*

Этот физико-химический процесс происходит в теплоносителях, имеет ряд разновидностей и заключается либо в переходе твердого  $\text{M}$  в жидкий, либо наоборот. Наиболее простым случаем является непосредственное растворение твердого  $\text{M}$  в жидком. Количество растворившегося  $\text{M}$  и скорость процесса определяются предельной растворимостью, объемом жидкого  $\text{M}$  и

скоростью его циркуляции. Возможна также коррозия при образовании растворимых соединений твердого М с примесями в жидком ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  и др.), в отсутствие которых процесс ослаблен или не протекает. Наиболее опасен и часто встречается термический перенос массы, который имеет незатухающий характер. При этом в горячей зоне жидкометаллического контура твердый М растворяется, а в холодной кристаллизуется. Коррозия растет при увеличении скорости потока, градиента  $T$  и  $T$  при постоянном градиенте. Изотермический перенос массы имеет следующие разновидности: выравнивание концентраций металлических и неметаллических компонентов сплавов, погруженных в жидкий М; перенос М от более к менее напряженным участкам конструкции; самосваривание находящихся в контакте твердых М. Возможна также диффузия жидкого М в твердый, которая происходит по всей поверхности, но с большей скоростью по границам зерен, что приводит к межкристаллитной коррозии, особенно при наличии напряжений. Если жидкий М образует более хрупкие интерметаллиды или твердые растворы с примесями, локализованными по границам зерен, твердый М снижает жаропрочность.

## **1.2 Электрохимическая коррозия**

Электрохимическая коррозия протекает в растворах электролитов в отсутствие непосредственного контакта М с Ох. Анодная реакция растворения М и катодная реакция выделения R протекают на разных участках. Следовательно, корродирующий М как полиэлектрод является окислителем для М, восстановителем для Ох и переносит электроны от анодных к катодным участкам. Поскольку окислительно-восстановительная способность электрода зависит от  $E$ , скорости реакций и коррозии тоже зависят от  $E$ .

### *Электрохимические диаграммы*

При исследовании коррозионных полиэлектродов используются электрохимические диаграммы «потенциал – ток (плотность тока)». Простейшая

диаграмма для биэлектрода, где реализуются процессы (24) и (25), представлена на рис.1.

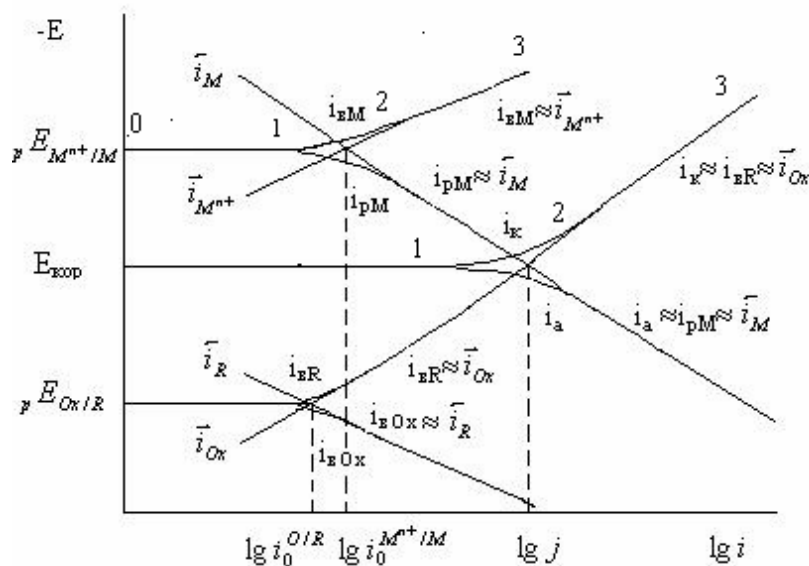


Рисунок 1. Электрохимическая диаграмма для коррозионного биэлектрода

Поляризационные кривые построены в предположениях, что электродные реакции взаимно не влияют, замедлены электрохимические стадии, раствор обладает высокой электропроводностью, ток равномерно распределен по поверхности, т.е. она равнодоступна для катодной и анодной реакций, все потенциалы и токи стационарны. Диаграммы могут быть приведены в координатах  $E-i$  или  $E-\lg i$ . В первом случае возможно графическое сложение  $i$  при каждом  $E$ , когда складываются отрезки токов одной полярности и от них вычитаются токи противоположной полярности, есть начало отсчета плотности тока ( $i=0$ ), однако взаимосвязь между  $E$  и  $i$  выражается кривыми (кроме областей при малой поляризации), что затрудняет экстраполяцию. Во втором случае облегчается построение в широком интервале  $i$  и реализуются тафелевы прямые, облегчающие экстраполяцию, однако невозможно графическое сложение  $i$ .

Прямолинейные зависимости логарифмов скоростей восстановления  $\vec{i}$  и окисления  $\tilde{i}$  от  $E$  являются парциальными, из которых можно получить с использованием соотношений (26)-(29) суммарные кривые растворения  $i_p$  и выделения  $i_B$ .

$$i_{BM} = \vec{i}_{Mn+} - \tilde{i}_M \quad (26)$$

$$i_{pM} = \tilde{i}_M - \vec{i}_{Mn+} \quad (27)$$

$$i_{BR} = \vec{i}_{Ox} - \tilde{i}_R \quad (28)$$

$$i_{BOx} = \tilde{i}_R - \vec{i}_{Ox} \quad (29)$$

Соотношения (26)-(29) очевидны, если учесть, что, например,  $i_{pM}$  тем больше, чем выше скорость окисления (ионизации)  $M$  и ниже скорость обратной реакции восстановления (разряда)  $M^{n+}$ . Как следует из диаграммы (рис.1), реакции окисления и восстановления протекают при всех  $E$  и их скорости зависят от  $E$ . Напротив, катодные реакции выделения  $R$  (в том числе  $M$ ) протекают только при  $E$  меньше равновесного (при катодной поляризации), а анодные реакции выделения  $Ox$  или растворения  $R$  (в том числе  $M$ ) при  $E$  больше равновесного (при анодной поляризации). Точки пересечения прямых  $E - \lg \vec{i}$  и  $E - \lg \tilde{i}$  для каждой из двух окислительно-восстановительных систем (24) и (25) дают значения соответствующего равновесного потенциала и логарифма плотности тока обмена  $i_o = \vec{i} = \tilde{i}$ . При  $pE$  с учетом (26)-(29)  $i_{BM} = i_{pM} = 0$  и  $i_{BR} = i_{BOx} = 0$ . Суммарные поляризационные кривые в координатах  $E - \lg i$ , как это показано, например, для зависимости  $E = f(i_{BM})$ , имеют три участка: горизонтальный 0-1, когда  $i \ll i_o$ , электрод практически не поляризуется; кривая 1-2, когда при малой поляризации  $\Delta E < 2,3RT/(\alpha nF)$  значения токов соизмеримы, и тафелева прямая 2-3 при большой поляризации, когда  $\vec{i}_{Mn+} \gg \tilde{i}_M$  и  $i_{BM} \approx \vec{i}_{Mn+}$ .

Соответственно в координатах  $E - i$  участок 0-1 превращается в точку, 1-2 – в прямую и 2-3 – в экспоненциальную зависимость.

В реальном коррозионном биелектроде ( $M$  в растворе, содержащем  $M^{n+}$ ,  $Ox$  и  $R$ ) равновесные потенциалы  $pE_{Mn+/M}$  и  $pE_{Ox/R}$  измерить не удастся,

т.к. бестоковый потенциал является потенциалом коррозии  $E_{кор}$ . Условие стационарности  $E_{кор}$  (электрический баланс) имеет вид:

$$\vec{i}_{Mn+} + \vec{i}_{Ox} = \vec{i}_M + \vec{i}_R \quad (30)$$

или с учетом (27) и (28) переходит в (31)

$$j \equiv i_{pM} = i_{BR} \quad (31)$$

Если на электрод не подается ток от внешнего источника и  $i_{pM} \neq i_{BR}$ , нарушается электрический баланс и  $E_{кор}$  становится нестационарным. Если  $i_{pM} > i_{BR}$ , на электроде накапливаются избыточные электроны,  $E_{кор}$  становится меньше стационарного, что в соответствии с кривыми рис.1 приводит к снижению  $i_{pM}$  и росту  $i_{BR}$  во времени. В результате  $E_{кор}$  увеличивается с  $\tau$  и стремится к стационарному. Если первоначальный нестационарный бестоковый потенциал нужно сделать стационарным, для этого нужно выдержать условие  $i_{BR} > i_{pM}$ , т.е. подать на электрод катодный ток плотностью  $i_k$ :

$$i_k = i_{BR} - i_{pM} \quad (32)$$

Уравнение (32) описывает условие стационарности  $E$  катоднополяризованного биэлектрода. При анодной поляризации оно имеет вид:

$$i_a = i_{pM} - i_{BR} \quad (33)$$

Если условия (32) и (33) не соблюдаются, потенциал под током не стационарен. Кривые  $E-lgi_k$  и  $E-lgi_a$  представлены на рис.1 и имеют те же три характерных участка. Поскольку при катодной поляризации  $i_{pM}$  падает (при каждом смещении потенциала на  $\Delta E_k = b_a$  на порядок), а  $i_{BR}$  растет на порядок при каждом  $\Delta E_k = b_k$ , кривая плотности катодного тока практически сливается с прямыми  $E-lgi_{BR}$  и  $E-lgi_{Ox}$ . По этой же причине при  $\Delta E_a > b_k$  ( $b_a$ )  $i_a \approx i_{pM} \approx i_M$ . В этом случае кривые  $E-lgi_{BR}$  и  $E-lgi_{pM}$  являются парциальными по отношению к суммарным  $E-lgi_a$  и  $E-lgi_k$ .

Выход потока анодной реакции растворения металла представляет собой долю анодного тока, идущего на нее, или  $BT_{pM} = i_{pM}/i_a$ . При  $E_{кор}$ , когда  $i_a = 0$ ,  $BT_{pM} = \infty$ . В интервале  $E_{кор} < E < pE_{Ox/R}$  с учетом (33)  $BT_{pM} = 1 + i_{BR}/i_a > 1$  снижается с ростом анодной поляризации. При  $E = pE_{Mn+/M}$   $i_{BR} = 0$  и  $BT_{pM} = 1$ .

При  $E > E_{Ox/R}$   $i_a = i_{pM} + i_{vOx}$  и  $BT_{pM} = 1 - i_{vOx} / i_a < 1$ , но поскольку  $i_{vOx} \ll i_{pM}$  (рис.1),  $BT_{pM} \approx 1$ . Таким образом,  $BT_{pM}$  при анодной поляризации снижается. Аналогичным образом легко показать, что это же происходит и с  $BT_{vR}$  при катодной поляризации.

По данным рис.1 в хорошо электропроводной среде при малом расстоянии между катодными и анодными участками поверхность корродирующего металла эквипотенциальна. Рассмотрим вариант, когда между катодным и анодным участками существует омическое падение напряжения. Графически уравнение закона Ома описывается прямой  $\Delta E_R - i$  с угловым коэффициентом  $R$ . Поэтому поляризационные кривые представим в координатах  $E - i$  и ограничимся наиболее важными для коррозионного биэлектрода  $E - i_{pM}$  и  $E - i_{vR}$  (рис.2). Если они построены без учета омического фактора, тогда точка их пересечения дает один  $E_{кор}$  и максимальную

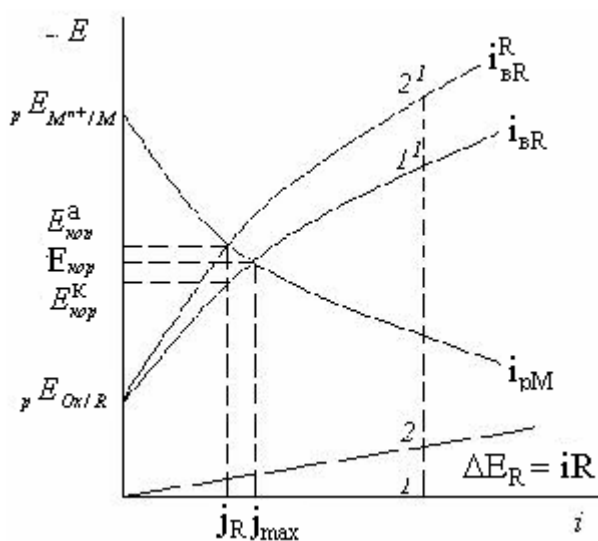


Рисунок 2. Диаграмма при наличии омического фактора

скорость коррозии  $j_{max}$ . Для учета омического фактора следует перестроить одну из кривых (на рис.2 катодную), а именно при каждом  $i$  добавить отрезок, равный соответствующему  $\Delta E_R$  (отрезки 1-2 и 1'-2' равны). Точка пересечения исправленной катодной кривой с анодной дает потенциал коррозии анодных участков  $E^a_{кор}$  и новую скорость коррозии  $j_R$ . Точка на катодной кривой при данной скорости отвечает потенциалу коррозии ка-

тодных участков  $E_{\text{кор}}^{\kappa}$ . При этом

$$\Delta E_{\text{кор}}^R = E_{\text{кор}}^{\kappa} - E_{\text{кор}}^a = Rj_R \quad (34)$$

Чем больше  $R$ , тем выше неэквипотенциальность поверхности и меньше  $j_R$ .

### *Теории электрохимической коррозии*

Теория, а правильнее модель процесса должна отвечать на два основных вопроса: будет ли в данных условиях протекать коррозия и с какой скоростью?

Первой в начале 19 века была сформулирована *теория локальных гальванических элементов*, согласно которой при коррозии в короткозамкнутом элементе основной металл является растворяющимся анодом, а электроположительные примеси – микроатодами. Поэтому чистый металл с однородной эквипотенциальной поверхностью не должен корродировать. Скорость процесса тем выше, чем больше разность потенциалов между электродами, которая рассматривается как движущая сила процесса. Эту теорию подтверждали экспериментально обнаруженные катодные и анодные участки на неэквипотенциальной поверхности и установленный факт снижения  $j$  по мере очистки металла от примеси. На базе теории предложены аналитический и графический расчеты скорости коррозии. Графический расчет проводился без учета омического фактора и его иллюстрируют кривые  $E-i_{\text{рм}}$  и  $E-i_{\text{вR}}$  на рис.2, позволяющие определить  $E_{\text{кор}}$  и  $j_{\text{мах}}$ . В основе аналитического расчета лежат уравнения, вытекающие из (34) и (35), представляющие разность потенциалов между макроатодами и микроатодами как сумму катодной, анодной поляризации и  $\Delta E_R$ .

$$pE_{\text{Ox/R}} - pE_{\text{Mn+/M}} = \omega_{\kappa} j_R + \omega_a j_R + Rj_R \quad (35)$$

Отсюда следует выражение для  $j_R$ :

$$j_R = (pE_{\text{Ox/R}} - pE_{\text{Mn+/M}}) / (\omega_{\kappa} + \omega_a + R) \quad (36)$$

где  $\omega$  - удельная поляризуемость при малой поляризации, когда зави-

симости  $E-i_{pM}$  и  $E_{BR}$  прямолинейны. Это является недостатком подхода, затрудняющим количественный расчет, т.к. в реальных условиях разность  $\Delta E$  больше 50 мВ и следует использовать тафелевы зависимости.

Эта теория использовала верную модель, однако в первоначальном изложении не соответствовала ряду экспериментальных данных. В частности, она не могла объяснить коррозию чистых металлов с однородной эквипотенциальной поверхностью (Hg в  $HNO_3$ ), электроположительных М, у которых примеси более электроотрицательные (Au в царской водке), а также тот факт, что некоторые электроположительные примеси (Pb, Cd) тормозили кислотную коррозию Zn. Следует также учитывать, что согласно данным рис.2 разность потенциалов между катодами и анодами связана с  $j_R$  обратной зависимостью.

Поэтому эта теория нуждалась в модификации.

*Модифицированная теория*, используя верную модель локальных гальванических коррозионных элементов, отличается от первоначальной следующими положениями:

1. Микроатомами не обязательно являются включения более электроположительных металлов. Катодная реакция выделения R может протекать по всей поверхности, но более эффективными катодами являются участки с более низким  $\eta_R$ , что не связано с  $pE$  металла. Поэтому выделение R возможно на основном металле и будут корродировать чистые М с однородной поверхностью, электроположительные М, а электроположительные примеси с более высоким  $\eta_R$  за счет сокращения активной поверхности будут снижать  $i_{BR}$  и соответственно  $j$ .

2. Разность  $E$  между катодными и анодными участками согласно теории гальванического элемента является следствием омического падения напряжения преимущественно в растворе или в пленке. Поэтому чем больше R, тем при прочих равных условиях меньше  $j_R$ , что иллюстрируют данные рис.2 и уравнение (36).



Напротив, при  $R = \text{const}$  увеличение разности  $pE$  и  $\Delta E_{\text{кор}}$  приводит к росту  $j_R$  (рис.3) в соответствии с уравнениями (34) и (36). На рис.3 для упрощения и наглядности приведена одна катодная кривая для трех металлов, что мало вероятно. Однако нетрудно видеть, что использование трех катодных кривых приведет к тому же результату.

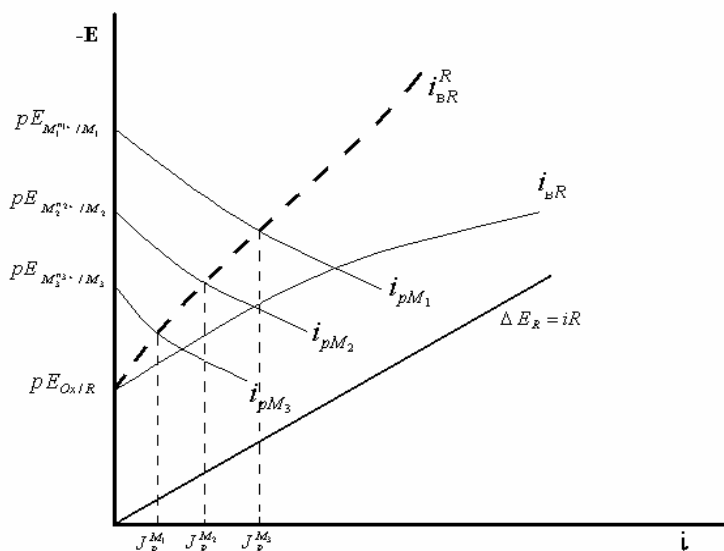


Рисунок 3. Диаграмма для трех металлов при наличии омического фактора.

Наиболее предпочтительна современная теория электрохимической коррозии, базирующаяся на основных положениях электрохимической термодинамики и кинетики при параллельном протекании сопряженных реакций.

*Условия протекания реакций на коррозионном полиэлектроде:*

1. Реакции могут взаимно не влиять, а при наличии осложняющих факторов влияют на другие реакции за счет изменения состояния поверхности полиэлектрода ( окисной пленки, образование нерастворимых продуктов, адсорбции частиц и т п.) или состава приэлектродного слоя раствора, в том числе pH.

Согласно *принципу независимости электродных реакций* в отсутствие осложняющих обстоятельств кинетическое уравнение (поляризационная

кривая) для данной реакции не изменяется при протекании на электроде других электрохимических реакций. Например, на рис.4 кривая  $E-i_{pM}$  в растворе, не содержащем Ох, не меняется, если в присутствии Ох реализуется катодная кривая  $E-i_{BR}^1$  или за счет каких-то условий изменяется ее вид до  $E-i_{BR}^2$ .

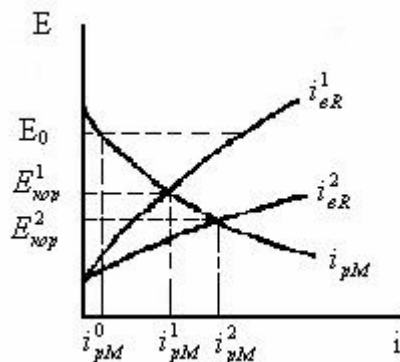


Рисунок 4. Диаграмма, иллюстрирующая принцип независимости электродных реакций.

Принцип независимости оперирует кинетическими уравнениями или кривыми  $E=f(i)$ . Следствия из него рассматривают точки или значения  $i$ .

По *первому следствию* при заданном  $E$  (например,  $E=E_0$ ) (рис.4) скорость каждой электрохимической реакции однозначно определена (этим  $E$ ) (например  $i=i_{pM}$ ) и взаимное влияние отсутствует.

*Второе следствие* относится к стационарному  $E_{кор}$ , при котором скорости анодной и катодной реакций взаимозависимы, но их влияние обусловлено только изменением  $E_{кор}$ . Например, при  $E_{кор}^1$ , когда растворение М сопряжено с первой катодной реакцией  $j_1 \equiv i_{pM}^1$ , при  $E_{кор}^2$  в условиях изменения поляризационной кривой катодной реакции  $j_2 \equiv i_{pM}^2$ . Реакции сопряжены за счет общего  $E_{кор}$ . В отсутствие внешнего тока  $i_{BR}$  меняется за счет изменения кинетического уравнения и  $E_{кор}$ , а  $i_{pM}$  - только за счет  $E_{кор}$ . Если работает принцип независимости, поляризационную кривую можно снять двумя способами: регистрировать  $i_a = i_{pM}$  при варьированном  $E$  (или наоборот) в растворе без Ох или определять  $E_{кор}$  и  $j \equiv i_{pM}$  при последовательной замене

Ох и их С.

Вместо поляризационных кривых можно использовать кинетические уравнения. Если  $E_{кор}$  достаточно удален от  $pE_{Mn+/M}$  и от  $pE_{Ox/R}$ , то  $i_{pM} \approx \tilde{i}_M$ ,  $i_{BR} \approx \tilde{i}_{Ox}$  (рис.1) и уравнения при замедленной электрохимической стадии в концентрированном растворе ( $\Psi=0$ ) имеют вид:

$$i_{pM} = k_M \exp[(1 - \alpha_M)nFE/(RT)] \quad (37)$$

$$i_{BR} = k_{Ox}[Ox] \exp[-\alpha_{Ox}zFE/(RT)] \quad (38)$$

При стационарном  $E_{кор}$   $i_{pM} = i_{BR}$ , что позволяет из уравнений (37) и (38) выразить  $E_{кор}$ :

$$E_{кор} = \frac{RT}{[z\alpha_{Ox} + n(1 - \alpha_M)F]} \ln \frac{k_{Ox}}{k_R} [Ox] \quad (39)$$

Подставив выражения для  $E_{кор}$  в (37) или (38), получим уравнение:

$$j = \text{const}[Ox]^{1/[1 + z\alpha_{Ox}/n(1 - \alpha_M)]} \quad (40)$$

При кислотной коррозии, если  $\alpha_{Ox} = \alpha_M = 0,5$ , выражения (39) и (40) упрощаются:

$$E_{кор} = E_{кор}^0 - \frac{0,116}{1+n} pH \quad (41)$$

$$\lg j = \lg j_0 - \frac{n}{1+n} pH \quad (42)$$

Если катодная реакция лимитируется диффузией Ох и при  $E_{кор}$  протекает при предельном диффузионном токе плотностью  $i_d^{Ox}$ , то:

$$j = i_{BR} = i_d^{Ox} \quad (43)$$

$$E_{кор} = \frac{RT}{(1 - \alpha_M)F} \ln \frac{k_d^{Ox}}{k_M} \quad (44)$$

2. Ток по поверхности может распределяться равномерно и она эквипотенциальна. При наличии омического фактора, экранировании части поверхности или ее структурной и химической неоднородности, ток распределяется неравномерно, а поверхность неэквипотенциальна.

3. Направленное протекание анодного процесса растворения М протекает только при  $E > pE_{Mn+/M}$ , а катодного процесса выделения R (например,  $H_2$ ) или растворения Ох (например,  $O_2$ ) при  $E < pE_{Ox/R}$  (рис.1). При этом значения  $pE$  должны отвечать реальным условиям (Т, С), что создает опреде-

ленные трудности при термодинамической оценке возможности коррозии. Очевидно, для коррозии, т.е. одновременного протекания растворения металла и катодной деполяризации необходимо условие:

$$pE_{M^{n+}/M} < pE_{Ox/R} \text{ или } pE_{M^{n+}/M} < E_{кор} < pE_{Ox/R} \quad (45)$$

По уравнению Нернста при  $\tau=0$   $pE_{M^{n+}/M} = -\infty$ , т.к.  $[M^{n+}] = 0$ , а  $pE_{Ox/R} = \infty$ , т.к.  $[R] = 0$ . Исходя из этого, можно ожидать, что все М даже в слабо окислительных средах будут корродировать при малых  $\tau$ . Однако у электроположительных М условие (45) быстро нарушается уже при малых  $[M^{n+}]$ . Необходимо также учитывать, что применимость уравнения Нернста при крайне низких  $[Ox]$  и  $[R]$  не доказана, т.к. определению  $pE$  существенно мешают примеси в растворе.

### *Механизмы электрохимической коррозии*

Рассматриваются два механизма. Несмотря, что первым был предложен гетерогенно-электрохимический механизм как следствие теории локальных гальванических элементов, остановимся на более простом *гомогенно-электрохимическом*. Он имеет место на достаточно чистых М, поверхность которых однородна химически и структурно. Поэтому катодная и анодная реакции не связаны постоянно с ее определенными участками и могут мигрировать. Это, однако, не означает, что указанные реакции одновременно протекают по всей площади, т.к. в этом случае был бы непосредственный контакт R (М) и Ох и процесс являлся бы химическим. Логично считать, что площади катодных  $S_k$  и анодных  $S_a$  участков равны между собой и составляют половину общей.

Для всех случаев условие электрического баланса, т.е. стационарности  $E_{кор}$  имеет вид:

$$J_{pM} = i_{pM} S_a = J_{BR} = i_{BR} S_k \quad (46)$$

Поскольку при гомогенно-гетерогеном механизме  $S_a = S_k$ , то при  $E_{кор}$   $i_{pM} = i_{BR}$ . При достаточной поляризации  $i_{pM} \approx i_a$  и  $i_{BR} \approx i_k$ . При замедленной ста-

дии переноса заряда, когда имеют место тафелевы зависимости, экстраполяция прямых  $E-\lg i_k$  и  $E-\lg i_a$  на значение  $E = E_{кор}$  позволяет определить  $i_{pM}$  и  $i_{BR}$ . Таким образом, критерий такого механизма состоит в том, что точка пересечения экстраполированных участков поляризационных кривых отвечает стационарному  $E_{кор}$ . Этот случай представлен на рис.1.

*Гетерогенно-электрохимический механизм* характерен для технических металлов и сплавов, а также при действии осложняющих факторов на отдельных участках. За счет неоднородности границы раздела М-среда катодная и анодная реакции преимущественно связаны с определенными участками. Поскольку обычно  $S_a \neq S_k$ , при стационарном  $E_{кор}$ , хотя полные  $J_{pM} = J_{BR}$ , удельные скорости не равны ( $i_{pM} \neq i_{BR}$ ). Поэтому экстраполяция тафелевых участков на линию  $E_{кор}$  дает две удельные скорости  $i_{pM}$  и  $i_{BR}$ . Поскольку на рис.5  $i_{pM} > i_{BR}$ , из равенства (46) следует, что  $S_k > S_a$ .

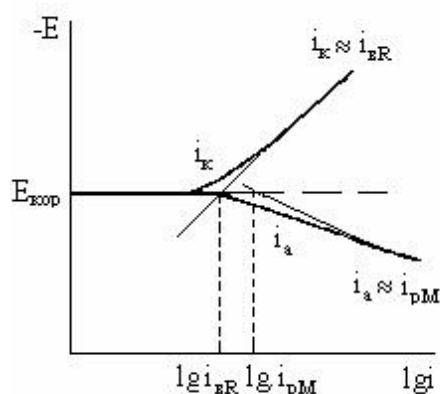


Рисунок 5. Диаграмма при гетерогенно-электрохимическом механизме коррозии

Различают макро- и микроэлектрохимическую гетерогенность, которая может быть вызвана неоднородностью М (включения, сплавы), его поверхности (зерна, дислокации, неоднородность защитных пленок), внутренних напряжений в металле, жидкой фазы (различие концентраций  $M^{n+}$ , посторонних солей, окислителей, в том числе рН), а также физических условий (температуры, давления, полей).

## Виды контроля коррозии

Поскольку при стационарном  $E_{\text{кор}}$  растворение металла и катодная деполяризация являются сопряженными реакциями, изменение скорости одной достаточно для изменения  $j$ . Однако величина  $j$  более чувствительна к изменению скорости более затрудненного процесса. Как известно, степень затрудненности процесса характеризуется перенапряжением, которое в случае коррозионного биелектрода представляет разность между потенциалом, при котором протекает процесс ( $E_{\text{кор}}$ ) и  $pE$ . В свою очередь перенапряжение  $\eta$  при данной  $i$  растет с увеличением удельной поляризуемости  $b$  и уменьшением  $i_0$ . Чем ниже  $b$  и выше  $i_0$ , тем устойчивее  $pE$ .

Если коррозия протекает при смешанном катодно-анодном контроле, когда  $i_0^{\text{Ox/R}} \approx i_0^{\text{Mn+/M}}$  и  $b_k^R \approx b_a^M$ , то  $\eta_R \approx \eta_M$  и воздействие на каждую из реакций примерно в равной степени меняет  $j$  (рис. 1). Другие варианты представлены на рис. 6.

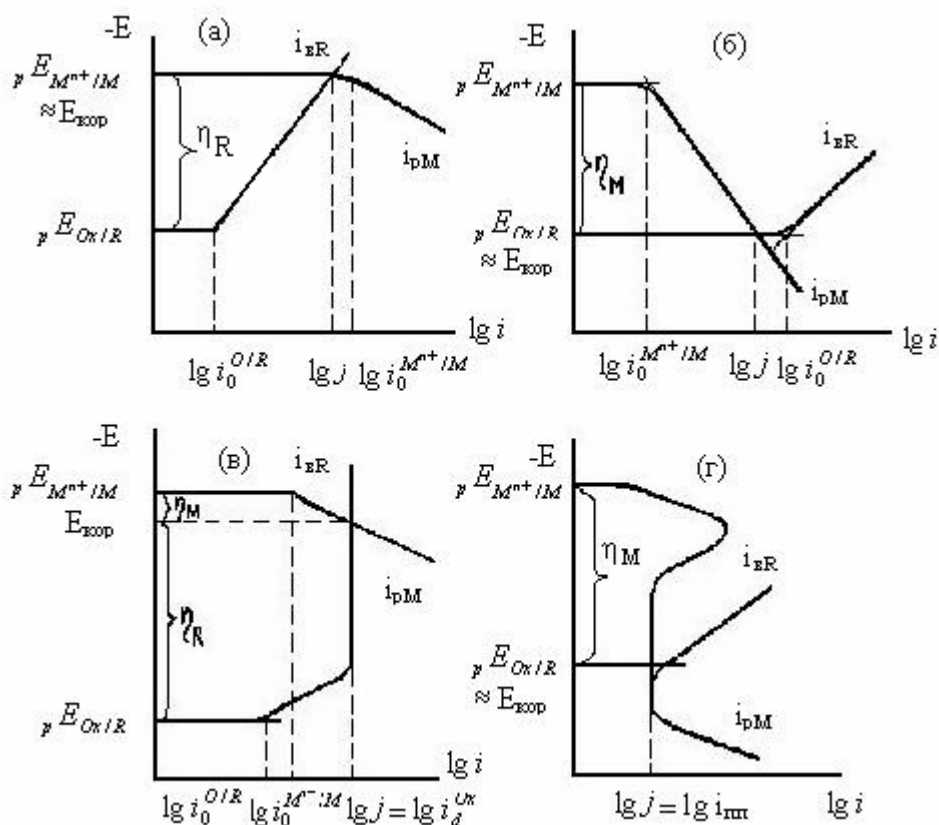


Рисунок 6. Диаграммы для различных типов контроля коррозии

Рис.6а,б иллюстрирует роль  $i_o$ . Если  $i_o^{Ox/R} \ll i_o^{Mn+/M}$ , процесс протекает с катодным контролем (рис.6а) и изменение только катодной кривой влияет на  $j$ , почти не меняя  $E_{кор} \approx pE_{Mn+/M}$ . Перенапряжение растворения металла  $\eta_M \approx 0$ . Обратный случай представлен на рис.6б, где изменение  $j$  обусловлено влиянием различных факторов на анодный процесс, а перенапряжение выделения восстановителя  $\eta_R \approx 0$ . По первому варианту корродируют амальгамы щелочных металлов, а по второму – благородные металлы при низкой  $[M^{n+}]$ . На рис. 6в,г показана роль крутизны поляризационных кривых. При  $b_k \approx \infty$ , что имеет место в области предельного тока диффузии  $Ox$ , величина  $j$  определяется  $i_d^{Ox}$ , т.е.  $i_{BR}$ . Этот случай описывает коррозию сталей в морской и пресной воде, а также в грунте, которая протекает с кислородной деполяризацией. Для пассивирующихся металлов в пассивной области  $b_a \approx \infty$  и коррозия лимитируется плотностью тока полной пассивации  $i_{пп}$ .

Рассмотренные варианты относятся к биелектродам, т.е. к коррозии одного  $M$  в присутствии одного  $Ox$ . Совместное действие нескольких окислителей будет рассмотрено далее, а мы проанализируем сложные коррозионные системы, состоящие из нескольких  $M$  с одним  $Ox$ .

### *Сложные коррозионные системы*

Остановимся на короткозамкнутых системах ( $R \approx 0$ ), у которых поверхность всех металлов, находящихся в электрическом контакте, эквипотенциальна, т.е. устанавливается один стационарный  $E_{кор}^\Sigma$ . С учетом того, что площади металлов различны, условие стационарности  $E_{кор}^\Sigma$  оперирует со значениями  $J$ , а не  $i$ .

$$\Sigma J_{pM} = \Sigma J_{BR} \quad (47)$$

Это соотношение следует из (46), но для нескольких  $M$ . С учетом выражений (32) и (33), переписанных для  $J$  вместо  $i$ , (47) переходит в (48)

$$\Sigma J_a = \Sigma J_k \quad (48)$$

Отсюда следует, что анализ сложных систем может быть основан на парциальных ( $E-J_{pM}$  и  $E-J_{BR}$ ) или суммарных ( $E-J_a$  и  $E-J_k$ ) кривых отдельных металлов, в результате сложения которых получают кривые полиэлектрода  $E-\Sigma J_{pM}$  и  $E-\Sigma J_{BR}$  или  $E-\Sigma J_a$ ,  $E-\Sigma J_k$ . Сложение  $J$ , а именно соответствующих отрезков на диаграммах проводится при произвольно выбранном  $E$ .

Проще получить *суммарные кривые*  $E-J_a$  и  $E-J_k$  непосредственно по результатам поляризационных измерений (рис.7). Кривая  $E-J_k^\Sigma$  ( $J_k^\Sigma = J_k^{M1} + J_k^{M2} + J_k^{M3}$  при заданном  $E$ ) начинается от  $E_{кор}^{M1}$  и до  $E_{кор}^{M2}$  совпадает с кривой  $E-J_k^{M3}$ , т.к. при этих потенциалах  $J_k^{M1} = J_k^{M2} = 0$ . При  $E < E_{кор}^{M2}$  нужно складывать  $J_k^{M2}$  и  $J_k^{M3}$ . Аналогично строится кривая  $E-J_a^\Sigma$ . Условию (48) отвечает точка пересечения кривых  $E-J_k^\Sigma$  и  $E-J_a^\Sigma$ . Абцисса этой точки дает ток гальванической коррозии  $J_\Gamma$ , а ордината -  $E_{кор}^\Sigma$ . По данным рисунка 7 при  $E_{кор}^\Sigma$   $M_1$  и  $M_2$  являются анодами, причем  $J_{a1}^{M1} > J_{a2}^{M2}$ , а  $M_3$  – катод. При этом  $|J_{a1}^{M1} + J_{a2}^{M2}| = J_k^{M3} = J_\Gamma$ .

Эта диаграмма дает информацию о внешних токах, а не о скоростях электродных реакций  $J_{pM}$  и  $J_{BR}$ .

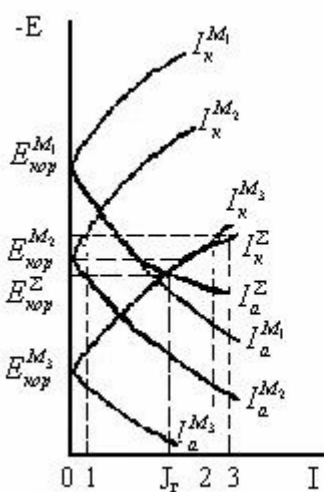


Рисунок 7. Суммарные кривые.

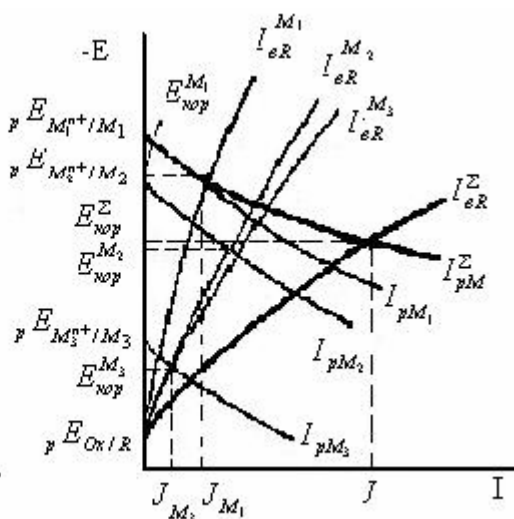


Рисунок 8. Парциальные кривые.

Действительно, из уравнений (32) и (33), используя  $J$  вместо  $i$ , получаем

$$J_{pM} = J_a + J_{BR} \quad (49)$$



$$J_{BR} = J_k + J_{pM} \quad (50)$$

Отсюда следует, что полная скорость растворения М ( $J_{pM}$ ) складывается из скорости анодного растворения ( $J_a$ ) и саморастворения за счет параллельно протекающей катодной реакции ( $J_{BR}$ ). Соответственно полная скорость выделения R ( $J_{BR}$ ) больше скорости катодного выделения R ( $J_k$ ) на величину скорости саморастворения без внешнего тока ( $J_{pM}$ ). Поскольку  $J_a < J_{pM}$  и  $J_k < J_{BR}$ , скорость гальванической коррозии меньше реальной скорости коррозии  $J = J_{pM} = J_{BR}$  при  $E_{кор}^\Sigma$ .

Для расчета J следует использовать *парциальные кривые*, которые идут от рЕ (рис.8) в отличие от суммарных кривых, которые идут от  $E_{кор}$ . Для получения  $J_{pM}^\Sigma$  и  $J_{BR}^\Sigma$  аналогично предыдущей диаграмме проводим суммирование J. Кривая E-  $J_{pM}^\Sigma$  начинается от равновесного потенциала  $M_1$  (наиболее отрицательного металла). Поскольку все металлы корродируют в одной Red/Ох-системе, все катодные кривые выходят из одной точки и при каждом E нужно складывать 3 тока. Точка пересечения полученных кривых дает  $J > J_\Gamma$  и  $E_{кор}^\Sigma$ , который должен совпадать с полученным для той же системы на основании кривых типа представленных на рис.7. По данным рисунка 8 при  $E_{кор}^\Sigma J_{pM1} > J_{BR}^{M1}$  и  $M_1$  – анод, а  $J_a^{M1} = J_{pM1} - J_{BR}^{M1}$ ;  $J_{pM2} < J_{BR}^{M2}$  и  $M_2$  – слабый катод, поскольку  $J_k^{M2} = J_{BR}^{M2} - J_{pM2}$  близка к 0, а  $M_3$  – более эффективный катод причем  $J_{pM3} = 0$ . Эта диаграмма дает также информацию об изменении устойчивости М в многоэлектродной системе по сравнению с чистым М. Например, для чистого  $M_1$  при  $E_{кор}^{M1} J_{M1} = J_{pM1}$  меньше, чем  $J_{pM1}$  при  $E_{кор}^\Sigma$ . Следовательно,  $M_1$  за счет электрического контакта с более положительными металлами увеличивает  $J_{pM1}$ , т.к.  $E_{кор}^\Sigma > E_{кор}^{M1}$ , а скорость анодной реакции растет с E. Для наиболее положительного  $M_3$  скорость растворения при контакте с более отрицательным падает до 0, т.к.  $E_{кор}^\Sigma < E_{M3п3+/M} < E_{кор}^{M3}$ . Соответственно, у  $M_2$ , где  $E_{кор}^{M2} \approx E_{кор}^\Sigma$ , коррозионная стойкость практически не меняется.

На рис.8 не приведена кривая E- $J_{pM3}$ . Считается, что выделение  $M_3$

протекает при предельном диффузионном токе, который существенно меньше остальных  $J$  и им можно пренебречь.

В общем случае коррозионная стойкость  $M$  определяется поляризационной кривой  $E-J_{pM}$  или  $E-i_{pM}$  и электродным потенциалом, в частности  $E_{кор}$ . Поэтому рассмотрим основные закономерности кинетики и механизма растворения  $M$ .

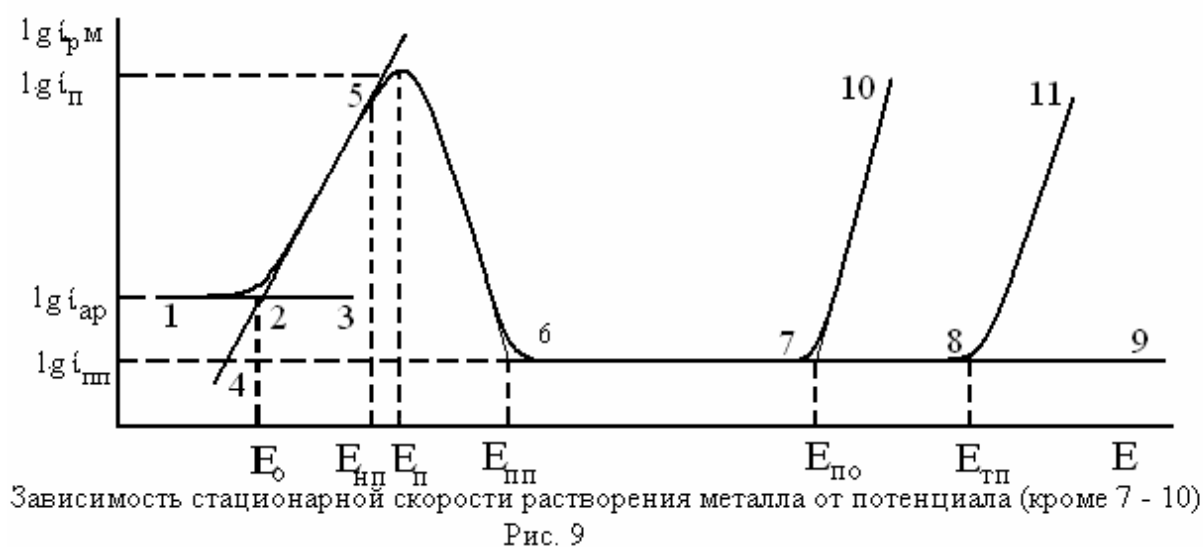
### *Полная анодная кривая растворения металла*

Наиболее фундаментальной характеристикой растворения металла является обобщенная зависимость его стационарной скорости от  $E$  (рис. 9). Она характеризуется рядом критических точек и основными участками: анимального растворения (1, 2, 3), электрохимического активного растворения (4, 2, 5), пассивации (5, 6), пассивного состояния (6, 7, 8, 9) и выхода из пассивного состояния по механизмам локальной депассивации (питтингообразования) (7, 10) или транспассивации (8, 11). Указанные области при изменении состава раствора, сплава и температуры могут частично исчезать. Например, при снижении  $pH$  и увеличении  $[Cl^-]$  пассивная область сокращается; увеличение температуры расширяет участок аномального растворения; уменьшение содержания хрома в легированной стали снижает активное растворение, сокращает пассивную область, увеличивает  $E_n$ ,  $E_{пп}$ ,  $i_n$  и  $i_{пп}$  и устраняет транспассивацию.

Следует отметить, что на рис. 9 дана зависимость  $i_{pM}$  от  $E$ . Фактически обычно снимается поляризационная кривая  $i_a = f(E)$ . Часто при анодной поляризации  $i_a \approx i_{pM}$  (рис. 1). Однако рост  $i_a$  в пассивной области, кроме перечисленных выше причин, может быть связан с протеканием другой анодной реакции выделения  $Ox$ , например,  $O_2$ .

В общем случае кривую на рисунке 9 можно получить двумя способами. Первый использован на графике и заключается в изменении  $E$  при помощи потенциостата и определении скорости анодного растворения  $M$  при каждом  $E$ . В упрощенном варианте при достаточном удалении от  $E_{кор}$

можно использовать  $i_a \approx i_{pM}$ . Другой способ не нуждается в использовании источника электроэнергии и заключается в измерении последовательно меняющихся  $j$  при варьировании  $E_{кор}$  за счет введения в раствор (или растворы) различных Ох и увеличения [Ох]. Чем более эффективен Ох (больше  $pE_{Ox/Red}$ ,  $i^{Ox/Red}$  и меньше  $b_k$ ) тем более положителен  $E_{кор}$ . Если кривые, полученные двумя способами, практически совпадают, это свидетельствует о применимости принципа независимости электродных реакций.



Зная кривую зависимость  $i_{pM}$  от  $E$  и  $E_{кор}$ , можно легко определить коррозионную стойкость  $M$  или сплава, особенно при выполнении принципа независимости электродных реакций.

Рассмотрим более детально основные участки кривой растворения  $M$ .

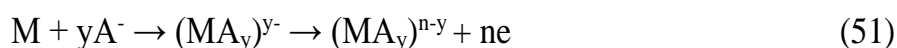
### *Активное растворение*

Растворение металла рассматривается как *стадийный процесс* образованием низковалентных частиц, где наряду с электрохимическими стадиями протекают химические, причем хемосорбция компонентов раствора (растворителя и анионов) обычно предшествует стадии переноса заряда. Реакции протекают по механизму комплексообразования.

При активном растворении анодная поляризация может быть вызвана замедленностью ионизации или диффузии. Причинами концентрационной

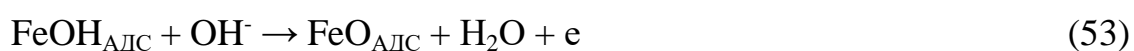
поляризации являются накопление  $M^{2+}$  в приэлектродном слое, замедленный подход к поверхности комплексообразователя или образование на ней пленки нерастворимых продуктов. При этом могут реализоваться области предельного анодного тока или даже кривые типа представленной на рис. 9 с максимумом  $i_{pM}$ , если пленка с ростом  $E$  или времени повышает защитные свойства. Это явление называется солевой пассивацией. Заторможенность фазового превращения, т.е. разрушения твердой фазы проявляется преимущественно в большей скорости растворения электрода на углах и ребрах.

Влияние анионов сводится к изменению строения двойного слоя и к образованию с ионами металла поверхностных комплексов и в объеме раствора. Ионизация  $M$  протекает по стадиям:



В зависимости от соотношения прочностей связей  $M-M$ ,  $M-A^-$  и  $A^-$ -растворитель анионы могут стимулировать или ингибировать растворение. Если прочность связи  $M-A^-$  и  $A^-$ -растворитель выше, чем  $M-M$ , анионы ускоряют процесс. Если связь  $M-M$  и  $M-A^-$  прочнее, чем  $A^-$ -растворитель, анионы тормозят процесс. При прочности связи  $A^-$ -растворитель выше, чем  $M-A^-$  анионы почти не влияют на растворение.

Примером процессов, протекающих по стадийному механизму с образованием промежуточных комплексов низковалентных частиц, является растворение железа, скорость которого обычно растет с  $pH$ , а тафелев коэффициент  $b_a = 2,3RT/(\alpha nF)$  не может быть вычислен с использованием истинного коэффициента переноса  $\alpha = 0,5$ . Для щелочных растворов предложен следующий механизм:



Для неравновесной стадии (53) скорость ионизации железа определяется по уравнению:

$$i_{\text{Fe}} = k[\text{FeOH}_{\text{АДС}}][\text{OH}^-]\exp[\beta FE/(RT)] \quad (56)$$

Для равновесной стадии (52):

$$E = pE^\circ + RT/F \ln[\text{FeOH}_{\text{АДС}}]/[\text{OH}^-] \quad (57)$$

Откуда следует:

$$[\text{FeOH}_{\text{АДС}}] = k_2[\text{OH}^-]\exp[FE/(RT)] \quad (58)$$

Полученное при подстановке (58) в (56) кинетическое уравнение

$$i_{\text{Fe}} = k[\text{OH}^-]^2\exp[(1+\beta)FE/(RT)] \quad (59)$$

дает правильный порядок реакции по  $\text{OH}^-$ -ионам  $(\delta \lg i / \delta \text{pH})_E = 2$  и тафелев коэффициент  $(\delta E / \delta \lg i_{\text{Fe}})_{\text{pH}} = 2,3RT / \tilde{\alpha} F = 40 \text{ mV}$ . Кажущийся коэффициент переноса для стадийных процессов  $(\tilde{\alpha} = 1 + \beta)$  в общем случае определяется с помощью выражения:

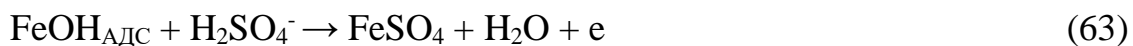
$$\tilde{\alpha} = (n-m)/\nu - l\alpha \quad (60)$$

где  $n$  - общее число электронов в процессе,  $m$  - число быстрых одно-электронных последующих стадий,  $\nu$  - число переносов электрона в лимитирующей стадии (обычно  $\nu = 1$ ),  $l$  - число электронов в лимитирующей стадии.

Таким образом, установление кинетического уравнения процесса по известному механизму сводится к написанию уравнения для замедленной неравновесной стадии с последующей подстановкой в него концентраций комплексов промежуточных частиц, выраженных из уравнений Нернста для электрохимических равновесий или констант химического равновесия для равновесных химических стадий. После этого следует проверить полученный  $\tilde{\alpha}$  с помощью уравнения (60).

Например, для механизма растворения железа в кислых сульфатных средах:





Кинетическое уравнение имеет вид:

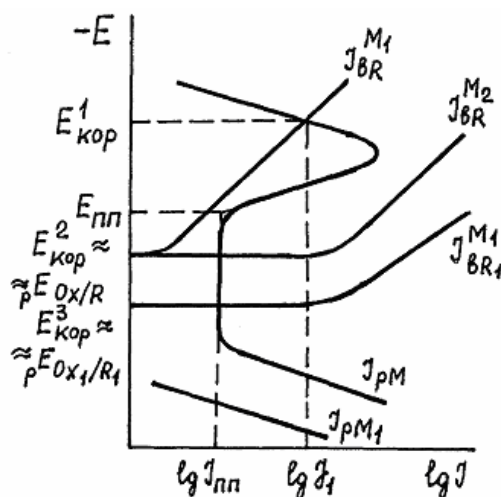
$$i_{\text{Fe}} = k[\text{H}_2\text{SO}_4^-][\text{OH}^-]\exp[(2-\alpha)FE/RT] , \quad (64)$$

$$\text{а } \tilde{\alpha} = (2-0)/1 - 1\alpha = 2-\alpha.$$

Активирующее действие  $\text{A}^-$  может проявляться только после критической концентрации, что связывается с их конкурентной адсорбцией с  $\text{OH}^-$ . Изменение тафелого коэффициента  $b_a$  с ростом  $E$  может означать изменение природы лимитирующей стадии.

### Пассивация и пассивное состояние

В определенных условиях при увеличении  $E$   $i_{\text{pM}}$  резко снижается за счет его взаимодействия с компонентами раствора. Это явление называется пассивацией. Металл  $M_1$  можно запассивировать при помощи анодной поляризации от потенциостата или импульсами тока до  $E > E_{\text{пп}}$ , а также путем «химической» или самопассивации (рис.10) модифицируя поверхность введением металла  $M_2$  с более низким перенапряжением перенапряжением катодной реакции ( $i^{\text{M2}}_{\text{BR}}$  или вводя в раствор более сильный Ох ( $i^{\text{M1}}_{\text{BR}}$ ), или увеличивая  $[\text{Ox}]$ ),



Способы пассивации металлов  
рис.10

при этом меняется  $E_{\text{кор}}$ . Во всех случаях необходимо, чтобы потен-

циал М находился в пассивной области:

$$E_{\text{пп}} < E(E_{\text{кор}}) < E_{\text{пп}}(E_{\text{по}}) \quad (65)$$

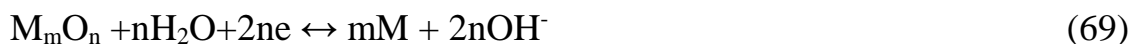
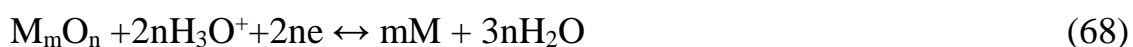
Для «химической» пассивации необходимо соблюдение дополнительных условий:

$$i_{\text{п}} < i_{\text{вР}} \text{ при } E_{\text{п}} \text{ и } pE_{\text{Ох/Р}} > E_{\text{пп}} \quad (66)$$

В качестве пассиваторов могут выступать различные частицы, но чаще всего им является кислород (атмосферы, воды,  $\text{OH}^-$  или других доноров). В общем случае пассиватор может совмещать функции донора кислорода (химическое окисление М), что приводит к изменению анодной кривой ( $E_{\text{п}}$ ,  $E_{\text{пп}}$ ,  $i_{\text{п}}$ ,  $i_{\text{пп}}$ ), и каждого деполяризатора (электрохимическое восстановление Ох), что сопровождается ростом  $E_{\text{кор}}$  без изменения анодной кривой, например:



Для объяснения снижения  $i_{\text{рМ}}$  при пассивации и слабой зависимости  $i_{\text{пп}}$  от  $E$  предложено 2 теории. Согласно пленочной теории снижение  $i_{\text{рМ}}$  обусловлено образованием на поверхности металла фазы оксида, обладающей электронной и слабой ионной проводимостью и являющейся энергетическим и механическим барьером. Для оксидного электрода равновесие имеет вид (68) или (69), а равновесный потенциал описывается уравнением (70), которое характеризует зависимость ЕП от рН.



$$pE = pE^\circ - 0,059pH \quad (70)$$

Слабая зависимость  $i_{\text{пп}}$  от  $E$  объясняется компенсацией двух эффектов: ростом  $i_{\text{рМ}}$  с  $E$  согласно уравнениям типа (37), (59), (64) и повышением защитной способности пленки при увеличении  $E$  за счет ее утолщения и уплотнения. Наличие оксидных пленок доказано экспериментально, установлен их состав, а пассивные электроды моделируются оксидными, свидетельством чего является аналогичная (70) зависимость  $E_{\text{п}}$  от рН. Масса

пассивирующего оксида растет с  $E$ .

Для определения области пассивного состояния металлов в первом приближении используются *диаграммы Пурбе*  $E$ – $pH$ . На рис. 11 представлена упрощенная диаграмма для системы  $Zn - H_2O$ .

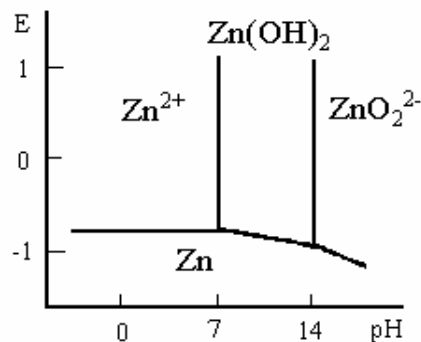


Рисунок 11. Диаграмма Пурбе  $E$ - $pH$

В таких системах реализуется электрохимические равновесия (24), которым отвечают горизонтальные линии независимости  $pE_{M^{n+}}$  от  $pH$ , электрохимические равновесия типа (68), (69), где  $pE$  зависит от  $pH$  (наклонные линии), а также химические равновесия:



где равновесный  $pH$  не зависит от  $E$  (вертикальные линии). Таким образом, на диаграмме имеются области (иммунности) металла ( $Zn$ ), активного растворения ( $Zn^{2+}$  и  $ZnO_2^{2-}$ ) и возможной пассивности ( $Zn(OH)_2$ ), если пленка обладает достаточными защитными свойствами. Классические диаграммы Пурбе не учитывают изменения положения областей при наличии анионов-активаторов ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др.), а также несовпадения значений  $E_{нп}$  и  $E_{пп}$  и вообще области активного растворения. Формирование пленки начинается при  $pE$  оксидного электрода, а область устойчивого пассивного состояния начинается при  $E_{пп}$ . Обычно на диаграммах  $E$ - $pH$  между всеми областями имеется несколько параллельных прямых, отвечающих разным  $[M^{n+}]$ .

Согласно адсорбционной или адсорбционно-электрохимической теории, пассивность обусловлена хемосорбцией



компонентов раствора, в первую очередь кислорода. Растворение металла тормозится за счет блокировки активных центров поверхности и изменения энергетического состояния поверхностных атомов, а также изменения строения двойного электрического слоя. Слабая зависимость  $i_{\text{ПП}}$  от  $E$  является следствием компенсации 2-х факторов: увеличения  $i_{\text{рм}}$  и количества адсорбированного пассиватора с ростом  $E$ . В согласии с этим при ступенчатом увеличении  $E$  значения  $i_{\text{рм}}$  сначала резко растут, а затем плавно снижаются. Эта теория подтверждается наличием пассивации при адсорбции кислорода в количестве менее монослоя и вытеснением предварительно адсорбированных частиц.

Адсорбцию можно рассматривать как первичный процесс при последующем образовании пленки. Иногда пассивация является следствием образования фазовых и двумерных слоев. Поэтому не следует противопоставлять фазовую и адсорбционно-электрохимическую теорию. В общем случае пассивность обеспечивается пленкой, в том числе воздушнообразованной и хемосорбированным кислородом, ингибитором или растворителем, который способен также электрополимеризоваться. Пассивность играет исключительно важную роль в коррозионной стойкости металлов.

### *Транспассивация*

Транспассивация – это равномерное активное растворение металла, следующее за областью пассивного состояния, т.е. выход металла из пассивного состояния с ростом анодной поляризации. С позиций фазовой теории транспассивное состояние связывается с тем, что пассивирующая пленка нерастворимого оксида при низкой степени окисления металла ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) с ростом  $E$  и увеличением степени окисления металла ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) растворяется. По адсорбционной теории, с ростом  $E$  усиливается хемосорбция кислорода, растёт число О-атомов, координирующих с ионом металла, ослабляются связи в решётке металла и образуются хорошо растворимые комплексы с  $\text{M}^{n+}$  в более высокой степени окисления.

### *Локальная депассивация*

Локальная депассивация с питтинговым поражением поверхности металла или сплава является другим путём их выхода из пассивного состояния с ростом  $E$ . Питтинг (точка) – углубление на участке поверхности, образовавшееся при растворении  $M$  со скоростью существенно выше, чем на остальной поверхности. При этом под отверстием образуется значительная полость. Питтинговое растворение – более общий термин, чем локальная депассивация и может протекать на активных, пассивных и транспассивных металлах, в том числе под повреждёнными защитными плёнками. Для возникновения локальной депассивации необходимо выполнение следующих условий: неоднородность пассивного состояния с активными центрами преимущественно на границах неметаллических включений, наличие анионов-активаторов, например  $Cl^-$ , их миграционное накопление у активных центров, а также достижения  $E_{по}$ . Питтинговое растворение протекает через последовательные стадии зарождения, развития и репассивации питтингов (часто в результате образования сквозного отверстия в металле или при переходе питтинга в язву).

Предложено несколько механизмов инициирования питтингов.

1. Адсорбционный механизм, исходя из адсорбционной теории пассивации, связывает нарушение пассивного состояния с адсорбционным вытеснением кислорода анионами-активаторами.

2. При использовании концепции фазового оксида рассматривается островковая адсорбция кластерного типа с последующим образованием в глубине двумерных зародышей.

3. Пенетрационный механизм подразумевает внедрение анионов в дефектную структуру пассивирующего оксида и не применим к крупным анионам:  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$  и др.

4. Механизм растрескивания пассивирующего оксида за счёт напряжения, дегидратации, загрязнений и пр. большую роль отводит поверхностно-

му напряжению, электрострикции, поскольку мала толщина слоя и велика напряжённость электрического поля (до  $10^8 \text{ В/м}$ ).

Наиболее фундаментальной характеристикой процесса является  $E_{\text{по}}$ , который отвечает существенному росту тока при увеличении  $E$  в условиях потенциодинамических измерений или во времени при потенциостатических измерениях. При потенциодинамической поляризации перед  $E_{\text{по}}$  наблюдается осцилляции тока, отвечающие зарождению-репассивации питтингов. При  $E_{\text{по}}$  электрод ведёт себя как практически неполяризуемый, т.к. истинная скорость процесса не меняется, а рост тока обусловлен увеличением площади, т.е. числа и размеров питтингов. При гальваностатической поляризации рост  $E$  обусловлен омическим падением напряжения между дном и устьем питтинга. Определённую роль играет также диффузионный потенциал в устье питтинга. При катодной поляризации питтинг репассивируется. Потенциал репассивации питтингов  $E_{\text{рп}} < E_{\text{по}}$ , а поляризационные кривые прямого и обратного хода характеризуются петлей гистерезиса.  $E_{\text{по}}$  уменьшается с ростом  $\tau$  выдержки электрода.

$E_{\text{по}}$  чувствителен к природе неметаллических включений. На поляризационной кривой может быть несколько участков локальной депассивации, каждый из которых отвечает активации у включений определённой природы. На сталях сначала имеет место неустойчивая репассивация у частиц  $\text{SiO}_2$ , когда с ростом  $E$  увеличения  $i_{\text{рм}}$  при  $E_{\text{по}}$  (рис. 9) сопровождается последующим снижением, а затем возникает устойчивая активация у наиболее опасных оксидно-сульфидных включений. С увеличением  $[A^-]$  нередко меняются центры питтингообразования, что приводит к резкому разблагораживанию  $E_{\text{по}}$ . Действие избыточных фаз (неметаллических включений или образовавшихся при сегрегации компонентов твёрдого раствора по границам зёрен) связывается с повышенной дефектностью решётки  $M$  вблизи них, обеднением этого слоя коррозионнотойкими легирующими компонентами сплава, активирующим влиянием продуктов растворения включения и нали-

чием зазора между включением и основным М.

Существенным моментом питтинговой коррозии в нейтральных и щелочных растворах является понижение рН в питтинге за счёт гидролиза продуктов растворения, в результате чего повышается растворимость пассивирующего оксида (кислотная теория питтинга). Установлено, что для стали Х18Н8 в морской воде (рН 8) раствор в питтинге имеет рН 1,2 - 2,0 и  $[Cl^-]=12$  М. Начальные стадии питтингообразования протекают с активационным контролем, а развитие – с диффузионным. При “раскрытии” питтинг обычно репассивируется за счёт изменения состава раствора и уменьшения роли омического фактора, что приводит к росту  $E$  в питтинге и к приближению его к  $E_{\text{п}}$ . Самопроизвольно могут репассивироваться растущие питтинги в преддиффузионной области. В диффузионной области питтинг работает стабильно до образования сквозного отверстия.

Первой стадией развития питтинга является образование ямок травления полигональной формы, огранённых плоскостями решётки. Опасные питтинги образуются при слиянии ямок травления в полусферический очаг коррозии с электрополированным дном при последующем возникновении полностью электрополированной полусферы. За счёт скачка потенциала в частично обезвоженном слое продуктов растворения (электрополировочной плёнке) потенциал дна питтинга оказывается существенно отрицательнее (до 1 В), чем в его устье.

На следующей стадии за счёт кристаллизации метастабильной полировочной плёнки увеличивается роль омического фактора и растворение М переходит в активную область. Таким образом, питтингообразование является локальной автокаталитической самоактивацией растворения М. Оно является одним из наиболее опасных видов коррозии и растворения М, особенно при совместном действии агрессивной сферы и механической нагрузки. Мерой устойчивости М к питтинговому поражению является противопиттинговый базис:

$$\Delta E_{\text{по}} = E_{\text{по}} - E(E_{\text{кор}}) \quad (72)$$

Чем больше  $\Delta E_{\text{по}}$ , тем медленнее образуется питтинг, а при  $E(E_{\text{кор}}) < E_{\text{рп}}$  локальная депассивация отсутствует.

### *Аномальное растворение*

Аномальное растворение (участок 1-3 на рис.9) по сравнению с обычным электрохимическим растворением (участок 4-5 на рис.9) характеризуется рядом специфических особенностей.

Аномальное растворение	Электрохимическое растворение
1. $i_{\text{ар}} \neq f(E)$  2. Скорость не зависит от природы и $C$ неокислительных анионов ( $\text{OH}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ и д.р.) 3. Прямое ускорение процесса окислителями  4. Положительный порядок реакции по $\text{H}_3\text{O}^+$ , который является $\text{Ox}$	1. Скорость растет с увеличением $E$ по уравнениям типа (37), (59) и (64). 2. Скорость зависит от природы и $C$ неокислительных анионов, в том числе по уравнениям (59) и (64) 3. Окислители - катодные деполяризаторы при соблюдении принципа независимости реакций не влияют на скорость растворения, но могут увеличивать $j$ за счёт облагораживания $E_{\text{кор}}$ 4. Отрицательный порядок реакции по $\text{H}_3\text{O}^+$ как следствие положительного порядка по $\text{OH}^-$ согласно уравнениям типа (59) и (64)

Существует две трактовки аномального растворения. По первой процесс является электрохимическим, осложненным вторичными явлениями при катодной поляризации. Например, по уравнениям (59) и (64) снижение  $i_{\text{рм}}$  при катодной поляризации компенсируется ростом  $\text{pH}$  католита за счёт протекания водородной или кислородной деполяризации или по уравнению типа (56) ускорение растворения с ростом  $E$  компенсируется снижением активности  $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}$  за счёт повышения степени переноса заряда. Ряд электрохимических моделей использует концепцию сопряжения электродных ре-

акций. Например, считают, что при катодной поляризации снижается энергия активации ионизации М за счёт энергии, освободившейся при разряде  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Более распространена трактовка аномального растворения по химическому механизму. Поскольку электрохимической стадии предшествует хемосорбция компонентов раствора на М, это создаёт предпосылку для непосредственного взаимодействия М с  $\text{Ox}$  в одном акте, например:



С позиции теории реорганизации растворителя протекание двух реакций окисления М и восстановления  $\text{Ox}$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) в одном акте (73) может оказаться энергитически более выгодным.

Химический механизм рассматривается как частный случай электрохимического при протекании сопряжённых реакции в одном акте на одном участке поверхности. На этой базе создана концепция химико-электрохимического растворения, по которой химическое (аномальное) и электрохимическое (активное) растворение протекают параллельно и  $i_{\text{pM}} = i_{\text{ap}} + i_{\text{ex}}$ . При  $E < E_0$   $i_{\text{ap}} \gg i_{\text{ex}}$  и  $i_{\text{pM}} = i_{\text{ap}}$ , а при  $E > E_0$   $i_{\text{ex}} \gg i_{\text{ap}}$  и  $i_{\text{pM}} = i_{\text{ex}}$  (рис.9). На рис.12а вблизи  $E_{\text{кор}}$  преобладают электрохимические процессы и величина  $j_{\text{ex}}$ , найденная из поляризационных кривых путём экстраполяции тафелевых участков на линию  $E_{\text{кор}}$ , правильно характеризуют коррозионную стойкость М.

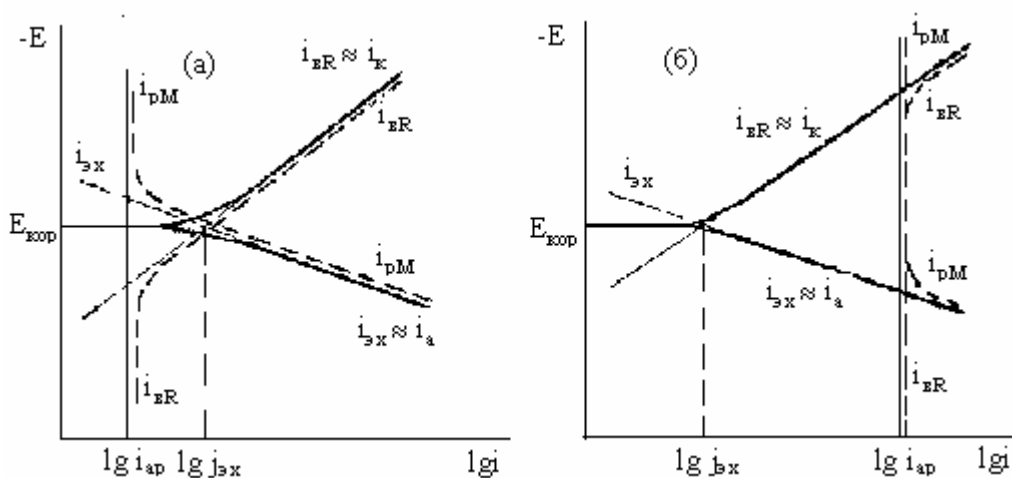


Рисунок 12. Диаграммы при химико-электрохимическом растворении

На рис.12б представлен обратный вариант и  $j_{\text{эx}} < i_{\text{ар}}$ , т.е. электрохимические измерения не дают информации об устойчивости М.

Аномальное растворение чаще реализуется при катодной поляризации, низких рН и высоких Т. Оно ограничивает возможности катодной электрохимической защиты.

### *Растворение сплавов*

Растворение технических сплавов, большинство которых представляет собой твёрдые растворы, отличается от процессов на чистых металлах селективностью и почти обязательным нарушением принципа независимости электрохимических реакций.

*Селективность растворения* - это преимущественный переход в раствор электроотрицательного компонента А и накопление на поверхности электроположительного В. Она характеризуется коэффициентом селективности:

$$Z_A = \frac{([A]:[B])_{\text{раствор}}}{([A_0]:[B_0])_{\text{сплав}}} \quad (74)$$

$$Z_A = \frac{i_{pA} A_A n_B [B]_0}{i_{pB} A_B n_A [A]_0} \quad (75)$$

где:  $A_A$  и  $A_B$  молярные массы А и В,  $[A]_0$  и  $[B]_0$  – исходные концентрации А и В в сплаве;  $i_{pA}$  и  $i_{pB}$  – скорости растворения. Обычно  $Z_A > 1$ , хотя при низких  $[A]_0$  может быть меньше  $i_{pB}$ . Соотношение  $i_{pA}$  и  $i_{pB}$  и величина  $Z_A$  зависят от характера растворения. У хромистых сталей в активной области  $Z_{Cr} > 1$ , а при пассивации и в пассивном состоянии  $Z_{Cr} < 1$ .

Селективное растворение обычно имеет место для сплавов, компоненты которых имеют существенно различные  $pE_{M^{n+}/M}$ . Оно характеризуется последовательной сменой во времени следующих замедленных стадий: ионизации А, нестационарной и стационарной диффузии  $A^{n+}$  в растворе,

твёрдофазной нестационарной взаимодиффузии компонентов и завершается равномерным, пропорциональным ( $Z_A=J$ ) растворением сплава, если при данном  $E$  могут растворяться оба компонента.

Для тугоплавких сплавов с низкой  $[A]_0$  селективное растворение обычно лимитируется нестационарной твёрдофазной диффузией и зависимость  $i_{pA}$  от времени описывается уравнением:

$$i_{pA} = n_A F [A]_0 \sqrt{D_A / \pi \tau} \quad (76)$$

т.е. критерием является прямая  $i_{pA} \tau^{-1/2}$  экстраполирующаяся в начало координат, что свидетельствует о независимости  $D_A$  от времени. Диффузия протекает по вакансиям в кристаллической решетке сплава, которые генерируются при его растворении. Поэтому коэффициент диффузии  $D_A$  существенно зависит от  $E$ .

Для сплавов с высокой  $[A]_0$ , наряду с растворением  $A$ , возможна фазовая перегруппировка  $B$ , а, начиная с некоторого критического  $E$ , происходит разрушение неравновесного поверхностного слоя и развитие поверхности, т.е. образование пор и трещин.

Для некоторых сплавов (латуней) накопление  $B$  на поверхности сплава происходит по механизму растворения - обратного осаждения или псевдоселективного растворения, когда за процессом селективного растворения  $A$  следует осаждение  $B$ . При соответствующем  $E$  между этими областями может находиться область равномерного растворения сплава. Псевдоселективное растворение и фазовая перегруппировка  $B$  свидетельствует о более высокой активности  $B$  в сплаве, чем в чистом виде.

При равномерном растворении сплава, когда его поверхность практически состоит из  $B$ , уравнение Тафеля имеет вид:

$$\eta_B = a_B + b_B \lg i_{pB} \quad (77)$$

С учётом того, что при этом  $Z_A=1$ , из (74) следует  $i_{pA}=k_A i_{pB}$  ( $k_A=A_B n_B [B]_0 / A_A n_A [A]_0$ ) и уравнение (77) примет вид:

$$\eta_B = a_B + b_B \lg i_A - b_B \lg k_A \quad (78)$$



или с учётом выражения для скорости растворения сплава  $i_{p, \text{спл}} = i_{pA} + i_{pB} (1+k_A)$

$$\eta_B = a_B + b_B \lg i_{p, \text{спл}} - b_B \lg(1+k_A) \quad (79)$$

Уравнения (78) и 79) указывают, что равномерное растворение сплава и компонента А протекает с кинетическими характеристиками компонента В, т.е. нарушается принцип независимости электродных реакций за счёт изменения состава поверхности сплава.

Если компоненты сплава близки по электрохимическим свойствам, область селективного растворения невелика или отсутствует. На этих сплавах процесс протекает по механизму послойного растворения и существует критическая  $[A]_o$ , до которой сплав ведет себя как В, а после которой как А.

Электрохимическое поведение селективно растворяющихся бинарных сплавов характеризуется рядом особенностей. Для анодной хромопотенциограммы при  $i_a = \text{const}$  (рис.13)

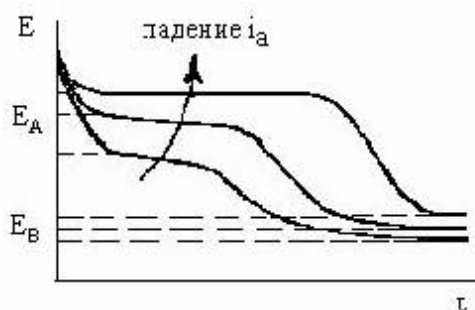


Рисунок 13

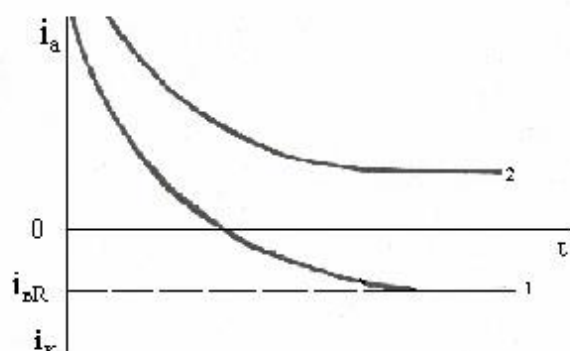


Рисунок 14

характерна область задержки Е, отвечающая растворению А. В общем случае выражение для  $i_a$  имеет вид:

$$i_a = i_{pA} + i_{pB} - i_{BR} + i_3 \quad (80)$$

В отсутствие анодных реакций растворения А и В плотность тока заряжения  $i_3 = i_a + i_{BR}$  велика. С началом растворения А при  $E_A$   $i_3 = i_a + i_{BR} - i_{pA}$  резко падает и на  $E, \tau$ - кривой реализуется задержка Е. По мере растворения А из поверхностного слоя  $i_{pA}$  снижается,  $i_3$  растёт и Е смещается до  $E_B$ , при

котором происходит одновременное пропорциональное растворение А и В, сопровождаемое падением  $i_3$  и вторичной задержкой Е при  $E_B$ . При  $E_A$   $Z_A=\infty$ , а при  $E_B$   $Z_A=1$ .

Хроноамперограммы ( $E=\text{const}$ ,  $i_3=0$ ) (рис.14) имеют вид 1 при  $E_B>E>E_A$  и вид 2 при  $E>E_B$ . Кривая 1 для малых  $\tau$  при  $i_{pA}>i_{BR}$  характеризует снижение  $i_{pA}$  во времени. При  $i_{pA}=i_{BR}$   $i_a=i_k=0$ , что отвечает  $E_{\text{кор}}$ . С ростом  $\tau$  по мере того, как  $i_{pA}\rightarrow 0$ , увеличивается  $i_k$  и стремится к  $i_{BR}$ . Зная  $i_{BR}$  и зависимость  $i_a$  от  $\tau$ , можно получить зависимость  $i_{pA}$  от  $\tau$  и проанализировать её, например по уравнению (76). Кривая 2, для которой  $i_a=i_{pA} + i_{pB} - i_{BR}$ , при малых  $\tau$  характеризует снижение скорости селективного растворения сплава, а при достаточно большом  $\tau$  величина  $i_a$  не зависит от  $\tau$  и указывает на равномерное растворение сплава.

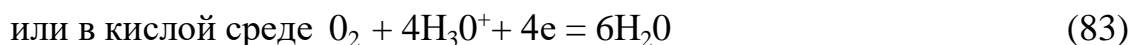
Закономерности растворения сплавов используются в теории и практике коррозии сплавов и методов их защиты

### *Катодные процессы при коррозии металла*

При использовании М в качестве конструкционных на катодных участках могут направленно восстанавливаться с выделением R любые неорганические и органические вещества при условии  $E<pEO_x/R$ . Чем выше эффективность катода, тем больше  $E_{\text{кор}}$ , что приводит к снижению коррозионной стойкости активного М, но может вызвать пассивацию и даже локальную депассивацию (рис. 9).

### *Термодинамика кислородного и водородного электродов*

Наиболее часто встречающимися окислителями являются кислород, а в кислых средах  $H_3O^+$ -ионы. Поскольку равновесные потенциалы (84),(85) водородного (81) и кислородного (82),(83) электродов зависят от рН, термодинамическую оценку возможности протекания реакций рассмотрим с помощью диаграммы. Пурбе E-рН для воды (рис. 15).



$$pE_{\text{H}^+/\text{H}_2} = RT/2F \ln([\text{H}^+]^2/P_{\text{H}_2}) = -0,0291 \lg P_{\text{H}_2} - 0,058 \text{pH} \quad (84)$$

$$pE_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,014 \lg P_{\text{O}_2} - 0,058 \text{pH} \quad (85)$$

На этой диаграмме, разделенной линиями  $pE=f(\text{pH})$  имеются области термодинамической устойчивости  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , а также воды, диссоциирующей на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . В соответствии с этим, в области I должно происходить электролитическое выделение  $\text{O}_2$  и растворение  $\text{H}_2$ , в области II- растворение  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  и в области III -выделение  $\text{H}_2$  и растворение  $\text{O}_2$ .

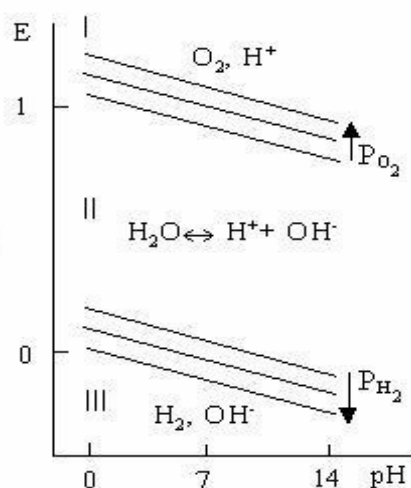


Рисунок 15. Диаграмма потенциал-рН для воды.

Если  $pE$  металла находится в области I, он не может корродировать ни с водородной, ни с кислородной деполяризацией, а для коррозии нужен более сильный окислитель; в области II металл корродирует только с кислородной деполяризацией и в области III - со смешанной кислородно-водородной деполяризацией.

### Поляризационные кривые

Скорость катодных реакций зависит от  $E$  по кинетическому уравнению:

$$E = pE_{Ox/R} - (a + b \lg i_{BR}) + b' \lg(1 - i_{BR}/i_{Ox_d}), \quad (86)$$

где  $b'$  - const. Парциальные кривые выделения водорода и растворения кислорода, а также суммарная кривая смешанной кислородно-водородной деполяризации для сред, близких к нейтральным, представлены на рис. 16.

Кривая  $E-i_{BH_2}^1$  характеризует кинетику выделения водорода из воды:



Этот процесс протекает, когда при предельном диффузионном токе ионов гидроксония поверхностная их концентрация равна 0. Поэтому равновесный бестоковый потенциал для этой системы не реализуется.

В кислых средах этот предельный ток не достигается и выделение водорода из молекул воды не происходит.

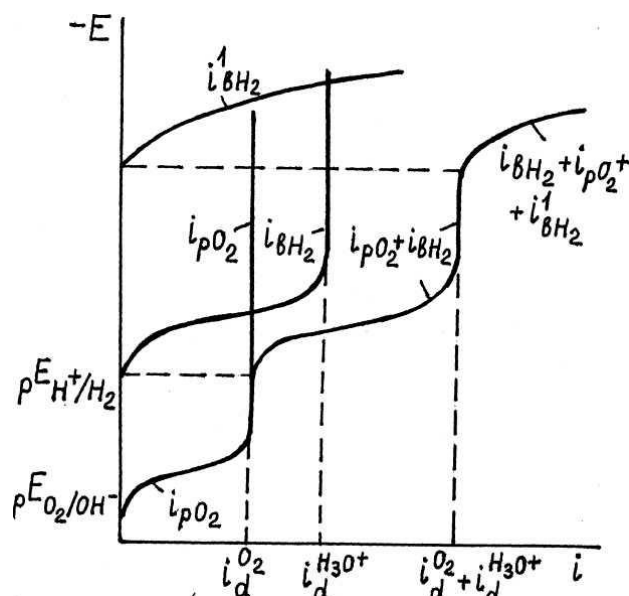


Рисунок 16. Катодные кривые кислородной, водородной и смешанной деполяризации

Хотя ионизация  $O_2$  заторможена ( $i_{O_2/OH^-} = 10^{-5} - 10^{-7} \text{ Ам}^{-2}$ ), кислородная деполяризация обычно протекает в области предельного диффузионного тока из-за низкой растворимости  $O_2$ , малого коэффициента диффузии, а также отсутствия миграции и дополнительной конвекции. Кривые на рис. 16 даны в предположении применимости принципа независимости электродных реакций. Однако при совместном протекании кислородной и водородной деполя-

ризации выделяющиеся пузырьки водорода за счет принудительной конвекции уменьшают толщину диффузионного слоя, но обескислороживают электродит, а прилипшие к электроду пузырьки экранируют его поверхность.

В первые промежутки времени  $i_d^{O_2}$  несколько растет за счет первого фактора, который является наиболее быстродействующим, а затем практически возвращается к исходному значению за счет компенсации указанных, эффектов.

Как и в случае анодных процессов, катодные поляризационные кривые могут быть получены с помощью поляризационных  $E=f(i)$  и коррозионных  $E_{кор}=f(j)$  измерений. Во втором случае такая зависимость информативна только при  $j=i_d$  и осложнена химическим взаимодействием  $M$  с  $O_2$ , образованием оксида и изменением за счёт этого  $i_d$ . В кинетической области перенапряжение катодных реакций непосредственно зависит от природы  $M$ .

### 1.3 Модификации коррозии

Основными видами, протекающими без механической нагрузки, являются питтинговая, язвенная, щелевая, ножевая, межкристаллитная коррозия, а также существует коррозионно-механическое разрушение: коррозионное растрескивание, коррозионная усталость и коррозионно - эрозионный износ. Под действием ряда факторов: структурных особенностей металлов и сплавов, неоднородности объемных свойств электролитов, конструктивных особенностей и условий эксплуатации изделий и аппаратов, местных нарушений защитных покрытий и пассивного состояния - происходит локализация анодных реакций на отдельных участках и развитие местных поражений поверхности.

Применительно к питтинговой коррозии на примере локальной депассивации это было рассмотрено ранее. Следует отметить, что ряд положений и особенно создание специфической электрохимической ситуации, а также изменённого состава электролита в питтинге актуально и при анализе других

видов локального поражения М.

### *Язвенная коррозия*

Язвенная коррозия сопровождается образованием неглубоких, но широких язв и в отличие от локальной депассивации характерна как для пассивного, так и для активного состояния металла. Обычно ее причиной является нарушение целостности защитного покрытия. В развитии язвы по автокаталитическому пути, как и в случае питтинга, большую роль играет изменение в язве состава электролита. Язвенную коррозию в отличие от питтинговой, где все определяется  $E_{по}$  независимо от способа его достижения, труднее моделировать.

### *Щелевая коррозия*

Щелевая коррозия - интенсивное локальное разрушение М в щелях конструкций, под слоем продуктов коррозии, по ватерлинии. Причиной щелевой коррозии является образование застойных зон электролита. На первой стадии процесса анодная реакция ионизации М и катодная реакция растворения окислителя ( $O_2$ ) протекают равномерно по всей поверхности вблизи щели. По мере снижения в щели содержания  $O_2$  в ней локализуется анодная реакция, а катодная реакция перемещается за ее пределы. Это приводит к изменению состава электролита в щели, рассмотренному выше, для питтинговой коррозии, и автокаталитическому развитию процесса. Усугубляющими факторами являются накопление электролита в щели при атмосферной коррозии и депассивация пассивных металлов.

### *Нитевидная коррозия*

Является специфической формой щелевой коррозии и протекает под защитным покрытием. Процесс может происходить в условиях атмосферной коррозии при относительной влажности воздуха более 65%. Нить – это самораспространяющаяся щель, в головке которой преобладает анодный про-

цесс и образуется тёмный осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , а в канале выше  $\text{O}_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  переходит в более светлый  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### *Межкристаллитная коррозия*

МКК – избирательное разрушение границ зёрен, сопровождающееся потерей прочности и пластичности сплава (часто без изменения внешнего вида) и разрушением конструкции путем распада на зёрна. МКК протекает без механического напряжения, чем отличается от коррозионного растрескивания. Общей причиной склонности к МКК являются структурные превращения или сегрегация примесей на границах зерен, приводящие к образованию активных анодов, и изменение состава электролита образующихся каналов. Например, МКК высокохромистых ферритных сталей обусловлена наличием обедненных хромом зон по границам зерен 1 (рис 17).



*рисунок 17. Зоны МК коррозии*

При охлаждении за счет снижения растворимости углерод диффундирует на границы зерен и связывает хром в карбид  $[\text{Fe}, \text{Cr}]_{23}\text{C}_6$ . Поскольку углерод диффундирует легче хрома, карбиды (зона 1) включают весь углерод и часть хрома из прилегающей зоны 2. Обеднение зоны 2 хромом приводит к изменению анодной кривой (сплошная линия для зерна и пунктирная для зоны 2) (рис. 18), о чем говорилось выше.

Поэтому потенциал коррозии зерна  $E_{\text{кор.3}}$  находится в пассивной области, а зоны 2  $E_{\text{кор.2}}$  – в активной и  $J_2 \gg J_3$ . С учетом того, что площадь зерна больше, чем зоны 2, различие между удельными скоростями еще выше.

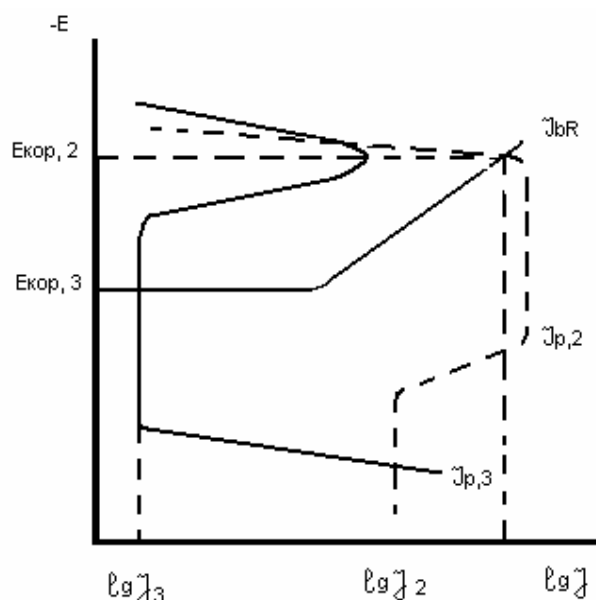


Рисунок 18. Диаграмма для межкристаллитной коррозии

### *Транскристаллическая коррозия*

ТКК – разновидность кристаллографически ориентированных очагов коррозии, связанная с образованием транскристаллических коррозионных микротуннелей, идущих от дна питтинга, что показывает её общность с питтинговой коррозией и МКК.

### *Ножевая коррозия*

НК – разновидность МКК, возникающая в сварных конструкциях в очень узкой зоне на границе между швом и основным металлом за счет снижения в ней содержания хрома. Может возникать в хромоникелевых сталях с повышенным содержанием углерода, даже легированных титаном или ниобием для связывания углерода, если сварное соединение при сварке повторного шва или при термообработке попадает в сенсibiliзирующую область температур 400 - 850°C.

### *Коррозионно-механическое разрушение*

В отличие от локальной коррозии здесь происходит совместное действие агрессивной среды и механической нагрузки. Этими вопросами зани-



мается физико-химическая механика материалов – наука о деформировании и разрушении реального твердого тела в среде под действием физико-химических процессов, протекающих в объеме и на поверхности. Изменение механических свойств (прочности и пластичности) является результатом взаимодействия процессов адсорбции, коррозии и деформации. Равномерная коррозия улучшает механические свойства за счет выравнивания поверхности, а локальная ухудшает, что связано с работой концентраторов напряжений (дефектов поверхности).

### *Коррозионное растрескивание*

КР – распространение трещин в материале при одновременном воздействии агрессивной среды и статического механического растягивающего напряжения. КР имеет разновидности межкристаллитного разрушения при наличии готовых активных участков на границах зёрен и транскристаллитного разрушения, если активные участки генерируются деформацией. Зарождению трещин способствуют разрыв поверхностной пленки, субмикроскопические трещины при обработке металла и уменьшение сил сцепления между зернами за счет адсорбции компонентов раствора. Основными факторами, обуславливающими развитие трещины, являются наличие абсорбированного водорода, возникновение водородной хрупкости и ускоренное растрескивание в вершине трещины за счет обнажения новых участков активного металла, образование коррозионных туннелей на

ступенях сдвига и особого состава раствора, препятствующего репассивации. Это позволяет сделать заключение об особой электрохимической ситуации в вершине растущей трещины.

### *Коррозионная усталость*

КУ – возникает при совместном действии на металл агрессивной среды и в отличие от КР переменных по величине или по знаку напряжений. При этом происходит постепенное накопление в материале повреждений и

понижается усталостная прочность. Основным признаком является отсутствие предела выносливости (нагрузка при разрыве, не меняющаяся при дальнейшем росте числа циклов), присущего М в воздухе. С увеличением числа циклов нагружения уровень разрушающих напряжений непрерывно снижается.

Поэтому оценку КУ проводят по условному пределу, равному максимальному напряжению цикла, при котором ещё не происходит полного усталостного разрушения до заданного числа циклов  $(2-5) \cdot 10^7$ . Коррозионный фактор снижает усталостную прочность за счет уменьшения поверхностной энергии М при адсорбции компонентов среды и облегчения пластической деформации вдоль плоскостей скольжения. В высокопрочных сталях доминирует в инициировании трещин водородное охрупливание, а в сталях низкой и средней прочности преобладает роль анодного растворения. КУ – наиболее

распространенный вид коррозионно-механического разрушения. Анодная поляризация снижает усталостную прочность, а катодная до определенного критического цикла, определяемого эффектом наводороживания, повышает.

### *Коррозионно-эрозионный износ*

Коррозионно-эрозионный или коррозионно-механический износ имеет 3 разновидности.

### *Кавитационная эрозия*

КЭ – возникает при быстром относительном перемещении металла и раствора вследствие образования и «схлопывания» пузырьков пара вблизи поверхности, особенно при наличии на ней неровностей. Образование пузырьков обусловлено закипанием жидкости при обычной температуре за счет снижения давления. Затем при повышении давления пузырьки «схлопываются» с возникновением пластической деформации металла и образова-

нием язв. Коррозионный фактор играет несущественную роль, связанную только с нарушением защитных пленок.

### *Струйная эрозия*

Струйная (гидроударная) эрозия возникает под действием потока жидкости, движущегося в турбулентном режиме и содержащего пузырьки воздуха и взвесь твердых частиц. Коррозионный фактор играет более существенную роль, так как поток разрушает защитную пленку, но при этом облегчается пассивация за счет увеличения доставки  $O_2$ .

### *Коррозия при трении*

Фреттинг-коррозия возникает при трении двух поверхностей и имеет химико-электрохимическую природу при существенной роли механического фактора. Образующиеся продукты коррозии вызывают дополнительное локальное напряжение, заклинивание и разрушение. Наряду с истиранием происходит скалывание частиц. При больших скоростях скольжения в воздушной среде наблюдается явление теплового износа, проявляющееся в размягчении материала, контактом схватывании и плавлении поверхности трения. ПАВ в общем случае меняют прочность как металла, так и абразивных частиц.

### *Важнейшие виды электрохимической коррозии*

Прежде чем рассматривать основные виды коррозии, целесообразно проанализировать различия процессов, протекающих с кислородной и водородной деполяризацией.

### *Атмосферная коррозия*

Она является самым распространенным видом и протекает под тонкими пленками электролита. Ее скорость определяется влажностью воздуха, наличием в нем загрязнения и температурой. Поскольку с ростом толщины

пленки электролита облегчается анодная реакция и затрудняется кислородная деполяризация, величина  $j$  проходит через максимум. При замерзании пленки коррозия практически прекращается. При высыхании пленки электрохимическая коррозия сменяется химической, которая протекает при обычной температуре с очень низкой  $j$ . Под пленкой коррозия протекает с катодно-анодным омическим контролем. Соотношение между его составляющими зависит от толщины пленки, наличия продуктов коррозии и способности  $M$  пассивироваться.

### *Подземная коррозия*

Подземная коррозия вызывается окислителями ( $O_2$ ,  $H_3O^+$ ) и бывает грунтовой или блуждающими токами (электрокоррозия). Большую роль играет омический фактор и наличие пар неравномерной аэрации. Участки конструкции, находящиеся в сухих аэрируемых грунтах, являются катодами, а расположенные во влажных грунтах или на большой глубине – анодами. Коррозионные поражения поверхности часто носят язвенный характер. Значительную опасность представляет биокоррозия, вызываемая продуктами жизнедеятельности микроорганизмов. Анаэробные сульфат-редуцирующие бактерии развиваются в тяжелых грунтах и в воде. Они восстанавливают сульфаты до сероводорода и сульфидов, которые ускоряют катодную и анодную реакции и вызывают наводороживание. Напротив, аэробные серобактерии окисляют сульфиды и серу до серной кислоты и резко интенсифицируют коррозию.

### *Коррозия в морской и пресной воде*

Особенностями процесса являются высокая агрессивность морской воды, действие механического фактора (эрозия, кавитация, усталость), а также сильное влияние контакта разнородных металлов, обрастания водорослями и наличие ватерлинии (щелевая коррозия). Возможно проявление электрокоррозии. Контроль обычно катодный, диффузионно-кинетический,

который переходит в диффузионный при наличии слоя продуктов коррозии в неподвижной воде, или в кинетический при быстром перемещении воды или судна.

Катодная реакция чаще протекает на защитной окисной пленке, а анодная – в ее дефектах. Наличие окарины, обрастания или плохого окрашивания вызывает язвы.

### *Коррозия в водно-органических средах*

В протонных средах процесс протекает по электрохимическому пути и характеризуется теми же закономерностями, что и в водных. Состав и природа растворителя существенно меняют скорость и механизм процесса. По сравнению с водными может увеличиваться доля аномального растворения и роль солевой пассивации. Оксидная пассивация обычно затрудняется по мере снижения концентрации органического растворителя. Органические среды часто лучше растворяют кислород и повышают активность протона, что делает их более агрессивными.

### *Коррозия в двухфазных системах углеводород-электролит*

Такие системы подразделяются на эмульсионные и с протяженной границей раздела фаз. Агрессивность первых падает с ростом содержания углеводорода. В последних  $j$  выше за счет образования тонких пленок электролита между М и углеводородом и особенно у границы раздела углеводород-электролит, где у гидрофильной окисленной поверхности М образуется вогнутый мениск. С другой стороны, повышенная растворимость кислорода в углеводороде по сравнению с водой (примерно в 10 раз) и интенсивная конвективная диффузия в пленке электролита приводят к существенному облегчению катодной реакции и росту скорости коррозии. Таким образом, фаза углеводорода является аккумулятором кислорода и сероводорода. Поэтому коррозия протекает преимущественно (90%) на поверхности, контактирующей с углеводородной фазой через тонкую пленку электролита. В та-

кой системе реализуются зоны неравномерной аэрации, где катодом служит поверхность металла под пленкой электролита и частично контактирующая с углеводородом, а анодный процесс протекает на металле, погруженном в электролит преимущественно вблизи границы раздела жидких фаз.

## **Раздел 2. Методы защиты металлов от коррозии**

Защита от коррозии осуществляется путем воздействия на М (объемное и поверхностное легирование), на среду (снижение концентрации окислителей и других агрессивных агентов или введение ингибиторов, в том числе пассиваторов), и на границу раздела металл-среда (нанесение покрытий и электрохимическая защита). Наиболее предпочтительно использование комбинированных методов, например, сочетание электрохимической защиты с покрытиями или ингибиторами, покрытий с ингибиторами и др.

### **2.1 Электрохимическая защита**

Она заключается в изменении  $E$  металла, бывает катодной и анодной и осуществляется от внешнего источника тока (электрозащита) или путем контакта с металлом-протектором (протекторная защита).

#### *Катодная защита*

В ее основе лежит явление положительного протект-эффекта, т.е. снижение  $i_{pM}$  в активном состоянии с ростом  $i_k$  или катодной поляризации. Эффективность катодной защиты  $\mathcal{E}_{кз}$  определяется при помощи соотношения:

$$\mathcal{E}_{кз} = [(j - i_{pM})/j] \cdot 100\% \quad (97)$$

Электрохимическую эффективность катодной защиты, т.е. рациональность использования  $i_k$ , характеризует коэффициент протект-эффекта  $K_{пэ}$ , который связан с  $\mathcal{E}_{кз}$ .

$$K_{\text{ПЭ}} = (j - i_{\text{рМ}}) / j_k \quad (98)$$

$$\Theta_{\text{кз}} = (i_k K_{\text{ПЭ}} / j) \cdot 100\% \quad (99)$$

Чем выше  $K_{\text{ПЭ}}$ , тем рациональнее защита. Верхний предел  $K_{\text{ПЭ}}$  равен 1 и отвечает коррозии с предельным диффузионным током катодной реакции.

В этом случае  $i_k = j - i_{\text{рМ}}$  и

$$\Theta_{\text{кз}} = (i_k / j) \cdot 100\% \quad (100)$$

Поэтому катодная защита обычно используется при коррозии в электролитах с кислородной деполяризацией. Диаграмма, иллюстрирующая электрозащиту, представлена на рис.20, а защиту при помощи анодного протектора, т.е. более эффективного анода, чем защищаемый металл, на рис.21. Диаграмма на рис.21 для случая защиты железа цинковым протектором построена аналогично представленной на рис.8. Электрический контакт железа с цинком приводит к увеличению  $I_{\text{рZn}}$  и снижению  $I_{\text{рFe}}$  практически до 0.

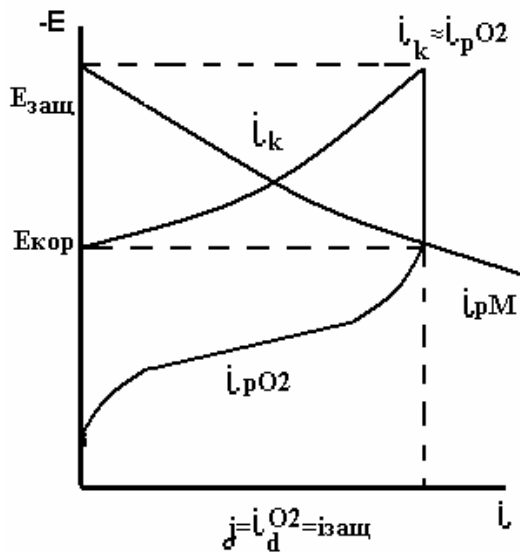


Рисунок 20. Катодная электрозащита

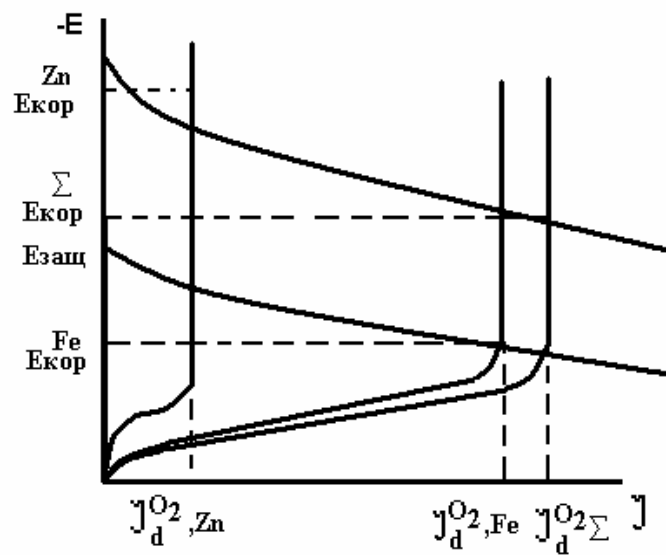


Рисунок 21. Протекторная защита

### Анодная защита

В её основе лежит явление пассивации М, эффективность равна:

$$\Theta_{\text{аз}} = [(j - i_{\text{пп}}) / j] \cdot 100\% \quad (101)$$

Анодная защита возможна только для анодно пассивирующихся М и осуществляется при помощи источника электроэнергии типа потенциостата (электрозащита) либо путем электрического контакта с катодным протектором (более эффективным катодом) (рис. 10) (протекторная защита).

Возможна анодная защита импульсным током  $i_a > i_p$ , если рост  $i_a$  в пассивной области обусловлен выделением  $O_2$  или другого Ох, но не растворением М.

## 2.2 Защитные покрытия

Покрывтия защищают поверхность металла от коррозии путем ее изоляции от агрессивной среды, а также за счет торможения диффузии и электродных реакций. Для этого покрытия должны обладать протекторным эффектом, коррозионной стойкостью и долговечностью, хорошей адгезией к подложке, сплошностью и беспористостью, сочетаться с другими средствами защиты и пр. В зависимости от конкретных условий необходимо преобладание тех или иных факторов.

Противокоррозионные покрытия классифицируются:

а) по типу материала: металлические (металлы и сплавы); неметаллические: органические, (лакокрасочные, пластмассовые, гумировочные), неорганические (силикатные, оксидные, фосфатные) и комбинированные или композиционные;

б) по деформационным свойствам (упругие, упругоэластичные, эластичные, пластичные);

в) по химической стойкости (химстойкие, относительно стойкие, нестойкие);

г) по теплостойкости (для диапазонов температур 50-70°, 70-100°, 100-150°, свыше

д) по степени усиления (простые, усиленные, весьма усиленные);

е) по состоянию в момент поставки или выпуска (монолитные, пастообразные



пленочные, листовые, порошковые, штучные);

ж) по методам нанесения (обкладкой, оклейкой, ручным или механическим нанесением в виде, жидкостей, паст, порошков);

Механизм торможения коррозии определяется типом материала.

### *Металлические покрытия*

Металлические катодные покрытия состоят из более электроположительного М, чем защищаемый М. Они действуют, преимущественно механически изолируя М от агрессивной среды и должны быть беспористыми, В противном случае на обнаженных участках начинается локальный анодный процесс, который может распространиться под покрытие. Если защищаемый М склонен к пассивации, а покрытие является катодным протектором, действует электрохимический механизм защиты, например, медное покрытие на сталях I2XI3 или I2XI8H9T в растворах серной кислоты.

Анодные металлические покрытия защищают механически и главным образом электрохимически за счет протект-эффекта. Пористость покрытия не играет существенной роли, т.к. окисляется металл покрытия, а на основном металле восстанавливается окислитель.

Характер действия покрытия зависит не только от природы М, но также от состава агрессивной среды,  $t$  и других факторов. Например, оловянное покрытие по отношению к железу играет роль катодного в растворах неорганических кислот и солей и анодного - в растворах органических кислот. Цинковое покрытие на стали является анодным в холодной воде и катодным - в горячей.

### *Лакокрасочные покрытия*

Лакокрасочные покрытия в зависимости от природы пигмента и пленкообразующей основы служат преимущественно барьером, пассиватором или протектором. Это самый распространенный способ защиты.

Лаками называются коллоидные растворы высыхающих масел, смол,

эфиров целлюлозы в летучих органических растворителях. Твердое покрытие образуется при испарении растворителя или в результате полимеризации масла или смолы при нагреве или действии катализатора.

Красками называются суспензии минеральных пигментов в пленкообразователе, т.е. в органическом связующем. Пигменты - оксиды свинца, цинка, железа, титана, хромат цинка, карбонат свинца, сульфат бария, алюминиевая или цинковая пудра. Связующим является высыхающее растительное масло (льняное, конопляное), олифа. В краски также

вводятся катализатор полимеризации (сиккатив), разжижитель, наполнитель для повышения механической прочности (слюда, графит).

Механическая изоляция достигается, если покрытие сплошное, лишено пор, обладает высокой степенью адгезии, не набухает в агрессивной среде, газо- и влагонепроницаемо, химически стойко. Беспористые покрытия дает при многослойном нанесении, когда происходит закупорка пор, большинство пигментированных лакокрасочных материалов, при отверждении которых образуется трехмерная структура пленкообразователя.

Однослойные покрытия в процессе высыхания образуют поры диаметром  $10^{-2} - 10^{-4}$  см и обладают структурной пористостью с диаметром пор  $10^{-5} - 10^{-7}$  см. При открытой пористости компоненты агрессивной среды поступают к поверхности М за счет капиллярной конденсации и капиллярного течения. При плотной однородной структуре пленки агрессивные агенты перемещаются по механизму активированной диффузии в материале покрытия и частичного растворения в нем агентов. Эффективный диффузионный барьер достигается созданием критической толщины многослойного покрытия, когда сопротивление в его порах приближается к сопротивлению самого покрытия за счет устранения сквозных пор и капилляров. При чрезмерном увеличении толщины покрытия в нем возникают внутренние напряжения, вызванные усадкой и другими процессами при формировании пленки, снижаются адгезия и прочность покрытия.

Защитные свойства зависят от природы пигмента-ингибитора. Свинцо-

вый сурик и хромат цинка являются пассиваторами, цинковая пудра – анодным протектором, алюминиевая пудра - протектором в солевых растворах и кроме того препятствует набуханию.

В случае многослойных покрытий слои выполняют различные функции. Особая роль отводится первому слою грунта, который обеспечивает прочную адгезию с металлом и с последующими слоями покрытия, а также антикоррозионную защиту за счет введения в состав пигментов и применения пленкообразующих веществ с высокой водостойкостью и малой газопроницаемостью. Для улучшения свойств применяют сополимеры, т.к. изменение природы полимеров неодинаково влияет на их химстойкость и способность к адгезии. Например, в ряду функциональных групп полимеров:  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$  - адгезия падает, хотя линейные полимеры типа фторопластов и перхлорвиниловых смол, содержащих  $\text{Cl}$  и  $\text{F}$ , отличаются высокой химстойкостью.

#### *Другие типы покрытий*

Оксидные и фосфатные пленки обладают невысокой химстойкостью, но являются отличным грунтом для лакокрасочных покрытий.

Амалевые покрытия и покрытия на основе штучных силикатных материалов обладают высокой химстойкостью и изолирующим действием. При высокой пористости, достигающей 30% для углеграфитных материалов, пропитываются силиконовыми жидкостями и растворами на основе фенолформальдегидных смол.

Покрытия смолами и пластмассами обладают также изолирующим действием и высокой химстойкостью.

## **2.3 Обработка среды и введение ингибиторов**

#### *Обработка среды*

Основные способы удаления агрессивных компонентов среды основа-

ны на физических и химических процессах и явлениях:

- 1) удаление кислорода и окислителей добавлением поглотителей  $O_2$  (гидразин, сульфит или гидросульфит натрия), насыщением раствора инертным газом (азотом), термической деаэрацией, перегонкой;
- 2) удаление кислот, в том числе уголекислоты, путем нейтрализации  $Ca(OH)_2$  или
- 3) удаление солей обработкой ионообменными смолами или перегонкой;
- 4) фильтрация или абсорбция агрессивных компонентов и твердых частиц из воды,
- 5) осушка воздуха поглотителем влаги (силикагелем), вакуумированием или понижением относительной его влажности увеличением  $t$ .

### *Ингибиторы коррозии*

Ингибиторами коррозии называются химические вещества, введение небольших количеств которых в агрессивную среду уменьшает скорость коррозии, или увеличивает индукционный период процесса, или вообще предотвращает его. Ингибиторы должны также сохранять или улучшать функциональные свойства металла.

При равномерной коррозии эффективность ингибиторов оценивается коэффициентом торможения коррозии  $K$  или степенью защиты  $Z$ .

При локальной депассивации защитное действие ингибиторов оценивается изменением числа питтингов на единице поверхности, увеличением  $E_{\text{ПО}}$ , противопиттингового базиса, а при коррозионно-механическом разрушении изменением прочностных характеристик  $M$ .

При равномерной коррозии снижение  $j$  возможно путём введения анодных ингибиторов, тормозящих растворение  $M$ , катодных ингибиторов, уменьшающих  $i_{\text{вР}}$ , и смешанных катодно-анодных ингибиторов, которые наиболее распространены. Сюда же можно отнести в случае аноднопассивирующихся металлов добавки –  $Ox$ , которые за счёт химического взаимодей-

ствия с М дают оксидную пленку или в качестве катодных деполяризаторов, увеличивающих  $E_{кор}$ , переводят М в пассивную область. Это опасные вещества, которые при недозировке или передозировке способствуют локальной коррозии. Механизм защитного действия ингибиторов зависит от типа коррозии.

В кислых средах чаще используются органические ПАВ, которые тормозят процесс за счёт адсорбции. В общем случае защитное действие обусловлено блокированием части поверхности металла ( $\theta$ ) и изменением энергии активации ( $\Delta A$ ) на свободных участках. Изменение  $A$  может быть связано с изменением строения двойного слоя, т.е. величины  $\Psi^{\circ}$  - потенциала или с блокированием наиболее активных центров поверхности корродирующего металла. По этим признакам ингибиторы классифицируются как блокировочные, активационные и смешанные.

Наиболее полный учет различных факторов произведен в рамках формальной теории действия ингибиторов, которая основана на использовании уравнений электрохимической кинетики. Согласно этой теории защитное действие ингибиторов обусловлено комбинацией следующих эффектов:

- а) кинетического, т.е. изменения константы скорости за счет адсорбции на наиболее активных центрах;
- б) химического за счет изменения теплоты адсорбции, характера замедленной стадии, стехиометрии, вытеснения активирующих анионов;
- в) механического, обусловленного блокировкой поверхности;
- г) электрохимического, связанного с изменением  $E_{кор}$
- д) адсорбционного или двойнослойного за счет изменения  $\Psi^{\circ}$  - потенциала.

Для наиболее эффективных ингибиторов кислотной коррозии типа катионоактивных ПАВ преобладают блокировочный и адсорбционный эффекты.

Поскольку электродные реакции при кислотной коррозии протекают обычно с кинетическим контролем, тормозящее действие ПАВ проявляется

через измерение тафелевых коэффициентов  $a_a$ ,  $a_k$  (стандартной поляризации) и  $b_a$ ,  $b_k$  (удельной поляризуемости).

У анодных и катодных ингибиторов изменение  $E_{кор}$  однозначно характеризует защитное действие.

Смешанные ингибиторы при прочих равных условиях обладают более высоким  $K$  по сравнению с катодными и анодными, но изменение  $E_{кор}$  не связано простой зависимостью с  $K$ , а характеризует лишь преимущественный эффект добавки. Чем меньше изменение  $E_{кор}$  при прочих равных условиях, тем больше  $K$ , т.к. электрохимический фактор всегда способствует снижению  $K$ .

Кроме неорганических соединений в нейтральных средах ингибиторами могут служить гидрофобные комплексообразователи, образующие пленку. Все эффективные ингибиторы имеют полярную (гидрофильную, адсорбционноактивную) и неполярную гидрофобную части. У истинно или молекулярно растворимых ПАВ полярные группы недостаточно гидрофильны. Поэтому с ростом углеводородного радикала, то есть поверхностной активности их растворимость резко падает в случае воды и растет в углеводородной среде, причем во втором случае адсорбция должна падать. Такие соединения могут образовывать мицеллярные структуры и не обладают смачивающей способностью. Коллоиднорастворимые ПАВ имеют сильно развитые полярные группы и достаточно длинный углеводородный радикал. При достижении в молекуле определенного липофильно-гидрофильного баланса и критической концентрации образуются ультрадисперсные коллоидные системы, а также может идти поверхностное мицеллообразование. За счет солюбилизации происходит включение углеводов в защитную пленку ингибиторов. Поэтому защита от коррозии в двухфазных системах осуществляется не только путем адсорбционного торможения процесса, но и за счет гидрофобизации гидрофильной части поверхности при введении маслорастворимых ингибиторов.

Это приводит к превращению вогнутого мениска в выпуклый и исчезновению пленки электролита. Существенным является последовательность обработки поверхности ингибитором. Если образец поместить сначала в электролит, а затем залить ингибированное топливо, то  $Z$  будет минимальна. При предварительной адсорбции ингибитора из топлива не содержащего воды, величина  $Z$  максимальна. При размещении образца в растворе с ингибитором достигается средняя  $Z$ .

Маслорастворимые ингибиторы как гидрофобизаторы поверхности используются также для защиты от атмосферной коррозии. Они увеличивают краевой угол смачивания капли воды практически на  $180^\circ\text{C}$  и приводят к скатыванию капли в виде шарика с поверхности. Поскольку они хемосорбируются и являются медленно действующими, как и в случае двухфазных систем, целесообразна обработка сухой поверхности для образования стабильной пленки.

В отличие от них водомаслорастворимые ингибиторы можно использовать для консервации влажных поверхностей. Такие ПАВ существенно понижают пограничное натяжение между  $M$  и водой, уменьшают краевой угол смачивания вплоть до полного растекания капель воды и поглощают воду за счет обратной сольubilизации. Они обладают быстрым водовытесняющим и водоудерживающим действием.

Вышеперечисленные ингибиторы являются контактными. Используются также летучие ингибиторы, которые вводятся одновременно с  $M$  в замкнутое пространство, стенки которого обладают низкой паро- и газопроницаемостью. Они испаряются, заполняют парами пространство и, адсорбируясь на поверхности защищаемого  $M$ , влияют на кинетику электродных реакций процесса коррозии. Эти ингибиторы (обычно амины) позволяют защищать от атмосферной коррозии изделия сложной конфигурации и облегчают рас- консервацию или вообще устраняют эту операцию. Принципиальным отличием летучих ингибиторов от других типов адсорбционных замедлителей является необходимость определенного давления насыщенного пара.

При этом испаряется или молекулярная форма амина или продукты гидролиза солей аминов. Летучесть аминов является необходимым, но недостаточным условием, т.к. защитная способность в первую очередь определяется адсорбируемостью добавок и их влиянием на электродные реакции.

Сочетание ингибиторов с электрохимической защитой является комбинированным способом. Использование катодно-ингибиторной защиты позволяет снизить затраты электроэнергии и повысить эффективность. При анодной защите введение ингибиторов преследует цель расширить пассивную область и снизить  $i_{\text{пш}}$ , что дает экономию электроэнергии и повышение эффективности защиты.

### *Предупреждение некоторых видов коррозии*

Защита металлов от *газовой коррозии* обеспечивается объемным или поверхностным легированием, а также созданием защитных атмосфер. Существует несколько теорий жаростойкого легирования.

1. Теория уменьшения дефектности образующейся окалины и скорости диффузии в решетке за счет растворения оксида легирующего компонента в оксиде основного металла.

2. Теория образования защитного оксида легирующего элемента, препятствующего окислению основного металла за счет затруднения диффузии реагентов.

3. Теория образования высокозащитных двойных оксидов типа шпинели.

Низкая жаростойкость тугоплавких металлов обусловлена летучестью их оксидов (Ir, Ru, Os), легкоплавкостью и летучестью оксидов (Mo, V, Re), разрушением пленки за

влениями жаростойкого легирования являются: получение сложных нелетучих оксидов

(Nb+Ti, Mo+Ni, Mo+Ni+Mn); приближение  $V_{\text{MmOmn}}/2/V_{\text{M}}$  к 1 (Nb+Mo); использование элементов, оксиды которых устойчивее самого ме-



талла ( Nb+Ti, Ta+Hf); получение дисперсноупрочненных материалов с использованием оксидов (Mo+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Защитные атмосферы для стали не должны вызывать окисления, обезуглероживания, науглероживания, наводороживания. Расчет состава атмосферы производится с учетом константы равновесия  $K_p$ .

Для защиты металлов от *атмосферной коррозии* преимущественно используются традиционные методы с использованием покрытий неметаллических (лакокрасочные, смазки), металлических (цинк, никель), путем превращения поверхностного слоя в защитное соединение за счет фосфатирования или оксидирования. Перспективными методами являются экономное легирование стали легко пассивирующими металлами (Cr, Al, Ti, Ni), катодное легирование стали (Cu), использование ингибиторов самостоятельно ( контактных и летучих ) или в комбинации с покрытиями, применение восков, уменьшение влажности и загрязнения воздуха.

К числу методов защиты от *подземной коррозии* относятся: нанесение защитных изолирующих неметаллических покрытий, электрохимическая катодная или протекторная защита, создание искусственной среды путем изменения состава грунта, использование специальных методов укладки, использование устройств для защиты от блуждающих токов. Целесообразно сочетать перечисленные методы защиты.

Методами защиты от *морской коррозии* являются:

удаление прокатной окалины; лакокрасочные покрытия; металлические, обычно цинковые покрытия толщиной 150-200 мкм; оксидирование для Al-сплавов; катодная, в том числе протекторная защита; устранение электрокоррозии соблюдением полярности и использованием дренажа; рациональное конструирование. Легирование следует использовать с осторожностью, т.к. низкое легирование малоэффективно, а высоколегированные хромистые и хромоникелевые стали подвержены щелевой и язвенной коррозии. Перспективны медь и ее сплавы, в частности с никелем. Целесообразно сочетать указанные методы защиты.

Предупреждение *локальной коррозии* необходимо начинать с учета ее возможности на стадии проектирования, для чего предусмотреть выбор стойкого материала и обеспечить рациональное конструирование. Защита от *питтинговой* и *целевой коррозии* может осуществляться электрохимическими методами (катодная электро- или протекторная защита) или введением ингибиторов. Иногда для предотвращения питтинговой коррозии целесообразно использовать вместо легированных углеродистую сталь.

Методы борьбы с *межкристаллической коррозией* основаны на предотвращении выпадения хромистых карбидов и сводятся к снижению содержания углерода в стали, предотвращению ее науглероживания, к аустенизации или длительному прогреву стали для коагуляции карбидов и облегчения диффузии хрома в обедненные им участки, к легированию карбидообразующими элементами (Ti, Nb, Ta).

*Коррозионное растрескивание* устраняется уменьшением внутренних растягивающих напряжений путем отжига, удалением агрессивных компонентов среды деминерализацией или восстановлением, введением ингибиторов, использованием катодной защиты, применением чистых металлов.

Защита от *коррозионной усталости* осуществляется:

созданием оптимального структурно-напряженного состояния металла в его поверхностных слоях путем повышения твердости наклепом, нагартовкой или термообработкой, а также поверхностным упрочнением импульсными методами обработки; нанесением анодных металлических покрытий или органических покрытий с соответствующими пигментами; использованием смешанных ингибиторов, создающих прочные защитные пленки; катодной и протекторной защитой при контроле потенциала для недопущения наводороживания. При использовании ингибиторов и электрохимической защиты за счет благоприятного воздействия на поверхность металла возможно даже повышение предела коррозионной выносливости по сравнению с испытаниями на воздухе.

Предотвращение *коррозионно-эрозионного* износа обычно осуществ-

ляется подбором материалов и формы изделий, использованием ингибиторов и электрохимической защиты. Существуют и специфические способы для конкретных видов износа.

Для борьбы с *кавитационной эрозией* применяется:

уменьшение вибрации деталей, контактирующих с жидкостью, нанесение эластичных покрытий, подавление образования пузырей путем регулирования давления и температуры или добавлением ПАВ для снижения поверхностного натяжения.

*Струйная эрозия* подавляется:

удалением частиц твердой фазы, защитными металлическими покрытиями, наплавкой и плакировкой, удалением агрессивных компонентов. Защита от *коррозии при трении* основана на: использовании масел и смазок, предотвращении проскальзывания путем увеличения шероховатости, использовании прокладок и подкладок, склеивании поверхностей.

## Литература

*Семенова, И.В.* Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов ; под. ред. И.В. Семеновой. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006.

*Неверов, А.С.* Коррозия и защита материалов : учеб. пособие для вузов / А. С. Неверов, Д. А. Родченко, М. И. Цырлин. - Мн.: Вышэйшая шк., 2007.

*Маттссон, Э.* Электрохимическая коррозия / Э. Маттссон; Пер. со швед. В.М. Новаковского, Т.Я. Сафоновой; Под ред. Я.М. Колотыркина. - М.: Металлургия, 1991.

*Михайловский Ю.Н.* Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты / Ю.Н. Михайловский. – М.: Металлургия, 1989.