

Г.Ф. Нафиков, Э.Г. Гарайшина

**Химическое сопротивление материалов
и защита от коррозии**

Учебное пособие

Часть I

2011

УДК (539.3/6:669.018.8)(075.8)

ББК К66-16я73

К392

Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: Учебное пособие. Часть I Г.Ф.Нафиков, Э.Г.Гарайшина. – Нижнекамск, издательство Нижнекамский химико-технологический институт, филиал ГОУ ВПО КГТУ, 2011. - 123 с.

Рассмотрены вопросы теории химической и энергохимической стойкости материалов, методы защиты от коррозии. Содержит дополнительные материалы, облегчающие изучение курса и написание раздела дипломного проекта «Обоснование выбора конструкционных материалов и методов защиты от коррозии»

Предназначены для студентов 3-5 курсов всех форм обучения по специальностям 240401, 240801, 240902, 260601, 261201 и может использоваться при изучении теории, подготовки к лабораторным работам, а также при выполнении дипломных проектов.

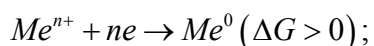
Подготовлено на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» Нижнекамского химико-технологического института КГТУ.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Нижнекамского химико-технологического института / филиала ГОУ ВПО КГТУ.

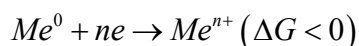
Рецензенты: доц. М.А.Закиров
доц. М.Г.Гарипов

ВВЕДЕНИЕ

Получение металлов из их природных соединений сопровождается значительной затратой энергии. Энергия, затраченная на получение металлов, накапливается в них как свободная энергия Гиббса и делает их химически активными веществами, переходящими в результате взаимодействия с окружающей средой в состояние положительно заряженных ионов:



металлургия



коррозия

Продукты коррозии, как правило, рассеиваются в процессе эксплуатации металлических конструкций, что ведет к росту энергии.

Необратимые коррозионные процессы наносят большой вред народному хозяйству.

Машины, аппараты и коммуникации на химических предприятиях работают в условиях воздействия сильноагрессивных сред, и это нередко приводит к их преждевременному износу и возникновению аварийных ситуаций вследствие коррозии.

Ежегодно около трети выплавленного материала теряется в результате коррозии, причем десятая часть его рассеивается в виде продуктов коррозии.

Ущерб, наносимый коррозией, складывается из прямых и косвенных потерь. К ним относятся: стоимость прокорродировавшего оборудования, затраты на замену или ремонт машин и аппаратов, стоимость испорченных реагентов и

продуктов химико-технологического процесса, выплаты пострадавшим в результате аварий, связанных с коррозионными разрушениями цеха всего оборудования и т.д. Полностью учесть экономические и моральные косвенные потери чрезвычайно трудно: загрязнение окружающей среды, аварийные ситуации, обеднение природных ресурсов, понижение плодородных почв и другие.

Учитывая важность проблемы защиты металлов от коррозии, еще в 1978 году было принято специальное постановление «Об организации антикоррозионной службы в стране», в котором намечен комплекс мероприятий, направленных на продление службы металлических материалов.

Коррозия – это самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс разрушения металлов и сплавов при их физико-химическом взаимодействии с окружающей средой, происходящий с выделением энергии и рассеиванием вещества.

Научными основами курса «ХСМиЗК» являются химия, физика, физическая химия. Курс «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» связан с дисциплинами: «Процессы и аппараты химической технологии», «Машины и аппараты химических производств».

В пособии рассмотрены вопросы теории химического сопротивления материалов и коррозии металлов, а также методы защиты материалов и аппаратов от разрушения.

Пособие имеет структуру, позволяющую студенту при изучении курса:

- получить представление о месте и роли теории коррозии и методов защиты при проектировании и при эксплуатации оборудования химических производств;
- изучить теоретические основы химического сопротивления материалов;

- изучить методы защиты от коррозии;
- научиться анализировать коррозионную ситуацию на предприятии и выбирать конструкционные материалы для изготовления оборудования и методы защиты от коррозии.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ

Коррозионные процессы классифицируются по механизмам, по характеру среды и по виду коррозионного разрушения.

По механизму разрушения материалов различают коррозионные процессы, протекающие по химическому или электрохимическому механизмам.

Химическая коррозия металлов – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте и в неэлектропроводящей среде.

Электрохимическая коррозия металлов – процесс взаимодействия металлов с коррозионной средой, где окисление атомов металла и восстановление окислительного компонента среды протекают раздельно на анодном и катодном участках и в электропроводящей среде.

По условиям протекания выделяют следующие виды коррозии: газовую – коррозия металлов в сухих газах при высокой температуре, в неэлектролитах – коррозия железа в расплавленной сере или в бензине, атмосферную, в растворах и расплавах электролитов, грунтовую, биокоррозию, контактную, щелевую и т.д.

Кроме состава агрессивной среды большое значение имеют и такие условия работы оборудования, как наличие постоянных, переменных и знакопеременных механических напряжений;

полного, неполного и переменного погружения в жидкость; перемешивания, кавитации, трения и т.п.

Следует отметить, что электрохимический механизм разрушения металлов может наблюдаться и при газовой коррозии в условиях возникновения электрических разрядов. По характеру разрушения материалов все процессы коррозии делятся на сплошную и местную (локальную) коррозии.

Сплошная коррозия протекает на всей поверхности материала. Она может быть равномерной и неравномерной. При равномерной коррозии материал разрушается на одинаковую глубину в единицу времени по всей поверхности. Неравномерная коррозия характеризуется различной скоростью разрушения на отдельных участках поверхности материала.

Локальная коррозия подразделяется на пятнистую, язвенную, питтинговую, подповерхностную, сквозную, компонентно-избирательную, структурно-избирательную, транскристаллитную, межкристаллитную и т.п.

Пятнистая коррозия наблюдается на латуни в виде отдельно расположенных пятен. Язвенная коррозия при разрушении малоуглеродистых сталей характеризуется возникновением раковин, заполненных продуктами коррозии.

Подповерхностная коррозия возникает в случаях, когда внутри металлических материалов имеются расслоения, ликвационная рыхлость и другие дефекты.

Межкристаллитная коррозия распространяется по граням зерен кристаллов, а транскристаллитная - через тело кристаллов.

Большую опасность представляют питтинговая, подповерхностная, сквозная и межкристаллитная коррозии. Питтинговая коррозия начинается с точечного поражения диаметром от долей до двух миллиметров и может привести к подповерхностным и сквозным разрушениям материала. При

этом резко понижается механическая прочность металла. Межкристаллитная коррозия распространяется по граням кристаллитов и при этом внешний вид изделий не изменяется, а физико-механические свойства значительно ухудшаются.

Сплошная и местная коррозия могут протекать как по электрохимическому, так и по химическому механизмам в зависимости от состава агрессивной среды и условий протекания процесса.

1.1. ПОКАЗАТЕЛИ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Качественные показатели коррозии основаны на визуальной оценке коррозионного разрушения при сравнении контрольных образцов материалов и материалов, подвергнутых воздействию агрессивной среды. Также используется индикаторный метод фиксации изменения окраски индикатора, введенного в агрессивную среду.

При визуальной оценке коррозионных разрушений применяют лупы, металлографические микроскопы и бинокли (для облегчения контроля коррозионного состояния коммуникаций, проложенных на высоких эстакадах).

Более точную информацию о коррозии материалов дают количественные показатели коррозии.

Количественные показатели коррозии основаны на измерении физико-химических и физико-математических свойств образцов материала и агрессивной среды до и после коррозионного воздействия (изменение отражательной способности материала, его прочности, эластичности, удельного сопротивления и т.п.) в течение времени.

Для оценки скорости коррозии материалов, применяемых в химической промышленности, чаще всего используются массовый и глубинный показатели коррозии.

Массовый показатель коррозии K_m характеризует изменение массы образца в единицу времени с единицы поверхности ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$):

$$K_m = \frac{m - m_1}{St},$$

где m – масса образца металла до испытания, г; m_1 – масса образца металла после коррозионного воздействия, г; S – поверхность образца металла, м^2 ; t – время испытания, ч.

Глубинный показатель коррозии (K_n) характеризует глубину коррозионного разрушения в единицу времени (мм/год). Он положен в основу десятибалльной шкалы коррозионной стойкости металлов, а массовый – пятибалльной шкалы. Наиболее употребительной является десятибалльная шкала стойкости металлов.

Глубинный и массовый показатели коррозии целесообразно применять для оценки скорости равномерной коррозии. В других случаях использование их значений имеет меньшую практическую ценность.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

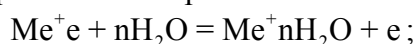
Для понимания механизма электрохимической коррозии необходимо установить, какие процессы наблюдаются на границе металл – раствор. На границе двух соприкасающихся фаз при определенных условиях может возникнуть разность потенциалов или, как принято говорить, скачок потенциала. Например, электродный потенциал – на границе металл-раствор; контактный потенциал – на границе двух различных металлов; контактный потенциал второго рода – на границе металл-газ; диффузионный потенциал – на границе двух растворов, имеющих различную концентрацию растворенного вещества и др.

Скачок потенциала между двумя фазами определяется переходом заряженных частиц из одной фазы в другую или избирательной адсорбцией заряженных или полярных частиц одной фазы на поверхности другой с образованием двойного электрического слоя.

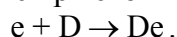
2.1. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Согласно классической теории электрохимической коррозии, основное отличие данного механизма разрушения металлов от химического состоит в том, что коррозионный процесс возникает в результате работы множества короткозамкнутых гальванических элементов, образующихся вследствие неоднородности металла или окружающей среды. При этом одновременно протекают два электродных процесса:

1) анодный процесс — переход металлических ионов в раствор с оставлением соответствующего количества избыточных электронов на поверхности металла:



2) катодный процесс — ассимиляция избыточных электронов ионами, атомами или молекулами электролита (деполяризаторами), которые при этом восстанавливаются:



Без второго процесса деполяризации первый процесс (растворение металла) должен был бы скоро прекратиться.

Наличие электронной проводимости у металла и ионной проводимости у раствора электролита позволяет анодным и катодным процессам протекать раздельно на различных участках поверхности металла.

Участок металла, который растворяется, называют анодом, участок металла, на котором имеет место разряд избыточных электронов — катодом.

При протекании этих двух процессов имеет место перетекание электронов от анодных участков к катодным и соответствующее перемещение катионов и анионов в растворе.

Хотя пространственное разделение анодного и катодного процессов не является обязательным для протекания электрохимической коррозии, однако оно энергетически более выгодно, так как анодные и катодные реакции локализуются на тех участках, где их протекание более облегчено.

Сопряженность анодной и катодной электрохимических реакций при растворении металлов и протекание их на различных участках корродирующей поверхности напоминает работу гальванических элементов. Принципиальная схема электрохимического растворения металлов приведена на рис. 2.1; хотя в некоторых случаях электрохимическая коррозия может носить гомогенно-электрохимический характер без резкого различия анодных и катодных участков (например, растворение амальгам).

Гетерогенно-электрохимический и гомогенно-электрохимический механизмы коррозии обычно накладываются один на другой, реализуясь одновременно. Соотношение скоростей процессов, протекающих по одному и другому механизму, в зависимости от конкретных условий может изменяться в широком диапазоне, но так как развитие коррозионного процесса обычно связано с возникновением на поверхности металла микро- или макрогальванических пар, то рациональным будет рассмотрение электрохимических коррозионных процессов на основе гетерогенно-электрохимического механизма.

Причины возникновения электрохимической неоднородности поверхности металла могут быть самыми различными.

Возникновение гальванических микро- или макропар вследствие действия только одного фактора сравнительно редко

в коррозионной практике; чаще влияют одновременно различные факторы, причем один из них обычно является основным.

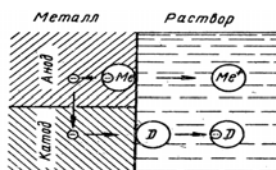


Рис. 2.1 Принципиальная схема электрохимического коррозионного процесса (по Томашову); D_c – катодный деполяризатор.

Например, коррозионный элемент, возникающий вследствие загрязненности основного металла примесями других элементов, может работать не только по этой причине, но главным образом вследствие структурной неоднородности металла, которая в большинстве случаев имеет место.

2.2. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ СИСТЕМЫ

Вследствие электростатического притяжения катионов и избыточных электронов на поверхности металла ионы металла не могут удалиться вглубь раствора, а находятся у поверхности. Образуется двойной электрический слой (рис. 2.2 а). Разность электрических потенциалов, возникающая на границе металл — раствор, вследствие избыточных зарядов, называется электродным потенциалом.

Если потенциальная энергия катиона в металле меньше потенциальной энергии гидратированного иона, тогда в начальный момент происходит не растворение, а

осаждение металла из раствора, при этом поверхность металла приобретает избыточный положительный заряд катионов, а оставшийся в приэлектродном пространстве избыток анионов сообщает ему отрицательный заряд. Положительный заряд поверхности металла затрудняет дальнейшее осаждение катионов и облегчает обратный процесс — переход ионов металла из решетки в раствор. В результате в системе устанавливается динамическое равновесие и возникает двойной электрический слой с противоположным распределением зарядов, т. е. поверхность металла заряжается положительно, а в растворе у поверхности металла образуется избыток анионов (рис. 2.2 б).

Таким образом, независимо от энергетических соотношений, наступает динамическое равновесие между металлом и раствором его соли, которое характеризуется определенным по величине и знаку равновесным потенциалом.

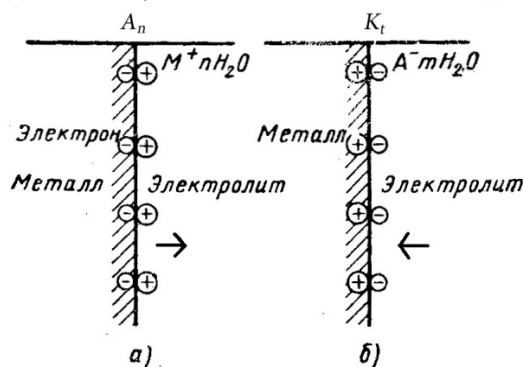


Рис. 2.2 Схема двойного электрического слоя:
а – при переходе иона металла из металла в раствор; б – при переходе катиона из раствора на металл.

2.3. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

При погружении металлов в раствор любого электролита возникает электродный потенциал. Если в установлении потенциала принимают участие только собственные ионы металла (заряды переносятся только ими), то такой потенциал называют равновесным, или обратимым. Величина равновесного электродного потенциала зависит от природы металла и растворителя, температуры, активности ионов металла в растворе.

Равновесные потенциалы металлов, определенные для активности ионов металла в растворе, равной единице, при температуре 25°C, называют стандартными электродными потенциалами. Стандартные электродные потенциалы можно рассчитать по изменению изобарно - изотермических потенциалов электродных процессов, отнесенных к 1 молю металла и выраженных в вольтах:

$$\Delta G = - nFE ; \quad E = - \frac{\Delta G}{nF} \quad (2.1)$$

По известным значениям энергии Гиббса реакции (ΔG) можно рассчитать величину электродного потенциала. Уравнение (2.1) показывает превращение химической энергии в электрическую и обратно.

Ряд металлов, расположенных по возрастанию положительных значений стандартных электродных потенциалов, называется рядом напряжений. Положение металла в ряду определяет его химическую активность, окислительные и восстановительные свойства. Чем более отрицательное значение потенциала имеет металл, тем в большей степени возрастает его способность.

Зависимость равновесного электродного потенциала от активности ионов металла в растворе и температуры определяется формулой Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (2.2)$$

где E^0 — стандартный электродный потенциал металла, В; T — температура измерения потенциала, К; n — степень окисления металла; F — число Фарадея, 96500 Кл; R — универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/К; a — активность ионов металла в растворе, г·ион/л.

Подставив значения всех констант (при $T = 298$ К) в формулу 2.2, получим:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me} \quad (2.3)$$

Во многих практических случаях на металлах (медь, ртуть, серебро) устанавливаются равновесные, или обратимые, потенциалы. Абсолютные значения стандартных потенциалов определить экспериментально и вычислить теоретически не представляется возможным. В связи с этим их определяют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю.

Если в установлении электродного потенциала принимают участие не только собственные ионы металла, но и другие ионы и атомы, то возникают неравновесные, или необратимые, потенциалы. Условием образования неравновесного потенциала является равенство скоростей переноса зарядов в прямом и обратном направлениях, т. е. баланс заряда, но

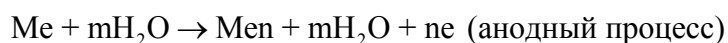
баланс массы при этом не соблюдается, так как в передаче зарядов принимают участие различные частицы.

Устойчивое во времени значение необратимого электродного потенциала металла, соответствующее равенству сумм скоростей анодных и катодных процессов, называют стационарным потенциалом металла. Металл преимущественно растворяется, а баланс зарядов переносимых в обратном направлении, компенсируется ионами металла и другими частицами, например переходом H^+ из раствора в газовую фазу.

Таким образом, при установлении на металле

необратимого электродного потенциала может происходить

электрохимическое растворение металла:



и восстановление какого-либо деполяризатора (иона или молекулы), находящегося в растворе, например, ионов водорода:



К необратимым электродным потенциалам относятся потенциалы многих металлов в растворах собственных ионов (никель, железо, хром, титан и др.). Для неравновесных потенциалов формула Нернста неприменима, так как электродный потенциал определяется несколькими параллельными реакциями.

Величины необратимых электродных потенциалов металлов зависят как от внутренних факторов, связанных с природой металла, так и от внешних,

связанных с составом электролита и физическими условиями. К внутренним факторам относятся: физико-химическое состояние и структура металла, состояние поверхности, наличие механических деформаций и напряжений и др. Внешние факторы — это химическая природа растворителя, природа и концентрация растворенных газов, температура, давление, перемешивание раствора и др.

Для решения вопроса, является ли потенциал данного металла в каком-либо электролите обратимым или необратимым, следует сопоставить теоретическое значение, рассчитанное по уравнению (2.2), и значение электродного потенциала металла, полученное опытным путем.

Рассмотрим механизм возникновения электродного потенциала. Электродом называется металл, погруженный в раствор электролита. Что же происходит на поверхности металла при погружении его в раствор собственных ионов?

В металле и растворе имеются одинаковые ионы - ионы металла. В металле эти ионы находятся в узлах кристаллической решетки и удерживаются в ней благодаря энергии связи ионов решетки. Чтобы вывести ион из кристаллической решетки, необходимо затратить работу, равную энергии связи ионов, которую также можно назвать работой выхода иона из металла.

В растворе ионы металла окружены полярными молекулами воды, т. е. находятся в гидратированном состоянии. Чтобы вывести ион металла из раствора необходимо совершить работу, равную энергии гидратации, т. е. энергии связи иона металла с молекулами воды.

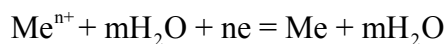
Установление электродного потенциала на металле зависит от соотношения энергии кристаллической решетки и энергии гидратации ионов. Находящиеся на поверхности металла катионы имеют запас потенциальной энергии, отвечающей значению энергии. Отрыв катиона от поверхности металла с переходом в вакуум требует значительной энергии, соответствующей энергии испарения $Q_{\text{исп}}$. Полярные молекулы воды (или другого растворителя), ориентируясь вокруг поверхностных катионов металла, облегчают переход катионов в раствор с освобождением энергии гидратации, так как уровень энергии гидратированного иона ниже, чем катиона в вакууме, на величину $Q_{\text{гидр}}$.

Для перехода в раствор поверхностный катион металла должен преодолеть лишь энергетический барьер Q_a . Разность уровней потенциальных энергий, равная A , соответствует работе процесса перехода ионов металла в раствор. Для перехода из раствора в металл гидратированный катион должен преодолеть энергетический барьер Q_k .

Согласно теории А. Н. Фрумкина, при взаимодействии металла и раствора протекают два сопряженных процесса:

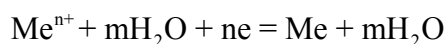
1. Переход ионов из металла в раствор с образованием

гидратированных ионов (анодный процесс):



Скорость этого процесса, измеренная числом ионов, переходящих из одной фазы в другую через единицу поверхности в единицу времени, может быть выражена через плотность тока i_a .

2. Переход ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки металла (катодный процесс):



Скорость катодного процесса выражается через соответствующую плотность тока i_k . Какой из этих процессов преобладает, определяется уровнем потенциальной энергии катионов в узлах кристаллической решетки металла Me и в растворе U_p .

Если $\text{Me} > U_p$, то преобладает анодный процесс, раствор получает избыточный положительный заряд в виде катионов металла, а поверхность металла приобретает избыточный отрицательный заряд оставшихся электронов. Переход части катионов в раствор сопровождается снижением средней потенциальной энергии поверхностных катионов, появлением на металлической поверхности избыточных отрицательных зарядов и повышением энергетического

барьера Q_a . Повышение концентрации ионов у поверхности металла сопровождается ростом потенциальной энергии, приобретением раствором избыточного положительного заряда и снижением энергетического барьера Q_k . По мере увеличения концентрации катионов у поверхности, с ростом величины заряда раствора и металла, затрудняется протекание прямого процесса и облегчается протекание обратного процесса, т. е. переход ионов металла из раствора в кристаллическую решетку.

Когда энергетические уровни ионов на поверхности металла и в растворе становятся одинаковыми, т. е. $\mu = U_p$, устанавливается динамическое равновесие. Равновесие характеризуется тем, что $Q_k = Q_a = Q_0$ и скорости анодного и катодного процессов также равны: $i_k = i_0 = i_0$, где i_0 - плотность тока обмена.

2.4. ТЕРМОДИНАМИКА КОРРОЗИОННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Основной причиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость. Стремление металлов переходить из металлического состояния в ионное (т. е. растворяться) для разных металлов неодинаково и наиболее точно может быть охарактеризовано изменением свободной энергии при протекании соответствующей реакции окисления в данной среде. Известно, что при самопроизвольном процессе свободная энергия может только убывать. Следовательно, если в данных условиях при переходе из металлического состояния в ионное наблюдается уменьшение свободной энергии, то коррозионный процесс может протекать самопроизвольно. И наоборот, увеличение свободной энергии в процессе ионизации

металла свидетельствует о невозможности протекания данного процесса самопроизвольно (табл. 2.1)

Таблица 2.1

Изменение свободной энергии при переходе 1 моля металла в ионное состояние, кДж/моль

Реакция	С выделением водорода (pH=0)	С поглощением водорода (pH=7)
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$	-160,8	-239,5
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	-74,9	-153,7
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	-71,6	-150,3
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-48,6	-127,3
$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{2+}$	+95,3	+16,5
$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+}$	+114,7	+36,0
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+}$	+144,5	+65,7

Как видно из табл. 2.1, палладий, платина, золото являются термодинамически устойчивыми металлами. Остальные металлы в большей или меньшей степени имеют тенденцию переходить в окисленное состояние.

Термодинамически устойчивые металлы в природе, как правило, находятся в самородном состоянии. Это - благородные металлы. Все технически важные металлы - неблагородные. В природе они встречаются в виде руд и солей, т. е. в окисленном состоянии. Термодинамическая устойчивость металлов дает приближенную оценку коррозионной стойкости металлов.

При электрохимической коррозии изменение свободной энергии можно выразить следующим образом:

$$\Delta G = - nF E, \quad (2.4)$$

где ΔG - изменение свободной энергии, кДж/моль; E - ЭДС гальванической системы, В; n - степень окисления металла; F - число Фарадея.

Электрохимическая коррозия возможна, если $\Delta G < 0$, т. е. изменение свободной энергии имеет отрицательное значение, следовательно, если электродный потенциал металла имеет более отрицательное значение по сравнению с потенциалом деполяризатора.

Принципиальная возможность протекания процесса электрохимической коррозии металла определяется соотношением обратимого потенциала металла $(E_a)_{обр}$ и обратимого потенциала катодного процесса $(E_k)_{обр}$ в данных условиях:

$$E_{\dot{O}} = (E_k)_{i\dot{a}o} - (E_a)_{i\dot{a}o} \quad (2.5)$$

Для электрохимического растворения металла необходимо присутствие в электролите окислителя - деполяризатора, значение обратимого окислительно-восстановительного потенциала которого должно быть более положительно, чем значение обратимого потенциала металла в данных условиях.

Таким образом, о способности или неспособности металла к коррозии можно судить по величине его стандартного потенциала. Однако термодинамические данные определяют только возможность протекания коррозионного процесса, но не реальную скорость коррозии. Большие отрицательные значения потенциалов не всегда свидетельствуют о высокой скорости коррозии (например, для алюминия и хрома).

2.5. КИНЕТИКА КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

2.5.1. СКОРОСТЬ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА

Коррозионный процесс вследствие электрохимических реакций, протекающих отдельно на анодных и катодных участках, сопровождается перемещением электронов от анодных к катодным участкам и ионов в растворе, т. е. протеканием электрического тока. Количество электричества, перетекающего за определенное время от анодных к катодным участкам, эквивалентно скорости коррозии.

Количество металла, перешедшего в раствор в результате анодного процесса, согласно закону Фарадея, определяется следующей формулой:

$$g = \frac{QA}{Fn} = \frac{I\tau A}{Fn}, \quad (2.6)$$

где Q — количество электричества, перетекающего за время τ сек, между анодными и катодными участками, в Кл;

I — сила тока, А;

F — константа Фарадея;

n — валентность металла;

A — атомный вес металла.

Скорость коррозии, выраженная в г/(м²·ч), равняется:

$$K = \frac{g}{S\tau} = \frac{3600IA}{FnS}, \quad (2.7)$$

где S — поверхность анодных участков в м²;

$\tau = 3600$ сек — время коррозии.

Таким образом, для определения скорости электрохимической коррозии необходимо знать силу коррозионного тока.

Для количественного выражения средней скорости электрохимической коррозии металлов чаще всего используют глубинный, массовый и объемный показатели коррозии.

Основной показатель скорости коррозионного разрушения - толщина прокорродировавшего слоя металла, мм/год:

$$K_v = 8,76 \frac{q_1 - q_2}{\rho S \tau}, \quad (2.8)$$

где q_1 – масса металла до коррозии, г; q_2 – масса металла после коррозии, г; ρ – плотность металла, г/см³; S – поверхность металла, м²; τ – время коррозии, ч.

При равномерной коррозии ее скорость определяют по массе прокорродировавшего металла, г/(м²·ч):

$$K_m = \frac{q_1 - q_2}{S \tau}, \quad (2.9)$$

Между глубинным K_v и массовым K_m показателями коррозии существует следующая связь: $K_v = 8,76 \frac{K_m}{\rho}$.

При коррозии металла в кислотах скорость коррозии металла может быть определена по количеству выделившегося водорода, см³/(см²·ч):

$$K_{i\dot{a}} = \frac{V \cdot 273 (P - P_{H_2O})}{S \tau (273 + t) 760}, \quad (2.10)$$

где P - внешнее атмосферное давление при проведении испытаний, мм рт. ст.; P_{H_2O} - давление насыщенного водяного пара при температуре измерения, мм рт. ст.; t - температура измерения, °C; V - объем выделившегося водорода, см³; τ - время коррозии, ч.

Скорость электрохимической коррозии можно выразить также через плотность коррозионного тока или токовый показатель коррозии, так как по закону Фарадея масса прокорродировавшего металла пропорциональна величине коррозионного тока:

$$\Delta m = k i \tau, \quad (2.11)$$

где Δm - потеря массы металла; k - электрохимический эквивалент; i - сила коррозионного тока; τ - время коррозии.

Тогда токовый показатель коррозии равен:

$$i = \frac{I}{S_a}, \quad (2.12)$$

где S_a - площадь корродирующего металла.

При равномерной коррозии металлов $S_a = S_{Me}$, т.е. общей поверхности корродирующего металла. В этом случае расчет скорости электрохимической коррозии сводится к определению величины коррозионного тока.

2.5.2. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Процесс электрохимической коррозии, возникающий вследствие контакта гетерогенной металлической поверхности с раствором электролита, сопровождается перетеканием электрического тока от анодных участков к катодным в металле и от катодных участков к

анодным в электролите. Объясняется это начальной разностью потенциалов катодной и анодной составляющих. Обозначим стационарные начальные значения потенциалов анода и катода до замыкания цепи через E_a^0 и E_k^0 , а омическое сопротивление системы - через R . При условии, что $E_k^0 > E_a^0$, значение коррозионного тока в момент замыкания цепи определяется по закону Ома:

$$I_{i \text{ а+}} = \frac{E_k^0 - E_a^0}{R} \quad (2.13)$$

Потенциалы электродов, через которые проходит электрический ток, отличаются от потенциалов электродов, не нагруженных током; замыкание цепи в коррозионном элементе приводит к изменению величин начальных потенциалов электродов. При условии, что омическое сопротивление элемента R мало, значение коррозионного тока после замыкания пары быстро падает и через определенное время становится равным устойчивой величине I , которая во много раз меньше первоначальной.

Так как омическое сопротивление R с течением времени изменяется мало, наблюдаемое уменьшение силы коррозионного тока можно объяснить только смещением начальных потенциалов катода E_k^0 и анода E_a^0 до значений E_k и E_a (которые называют эффективными потенциалами при установившемся значении коррозионного тока I). Таким образом, разность их уменьшается.

Измерение потенциалов электродов в условиях работы коррозионного элемента действительно

показывает, что с увеличением плотности протекающего тока потенциал катода становится отрицательнее начального значения, а потенциал анода — положительнее. Смещения потенциалов катода и анода обозначают через ΔE_k и ΔE_a , и называют соответственно катодной и анодной поляризацией.

Таким образом,

$$E_k = E_k^0 - \Delta E_k; \quad E_a = E_a^0 + \Delta E_a \quad (2.14)$$

Уменьшение разности начальных значений потенциалов коррозионного элемента вследствие смещения потенциалов электродов при протекании тока, приводящее к уменьшению величины коррозионного тока и, следовательно, скорости коррозии, называется поляризацией.

Уменьшение поляризуемости электродов называется деполяризацией. Деполяризация увеличивает скорость коррозионных процессов. Вещества и факторы, уменьшающие деполяризацию электродов коррозионного элемента, называются деполяризаторами.

Явление поляризации объясняется тем, что движение электронов в металлической части элемента и ионов в растворе испытывает на своем пути определенные сопротивления. Часть этих сопротивлений связана с затруднениями, возникающими при прохождении электрона через кристаллическую решетку металла или ионов через раствор, называемыми омическими (R), незначительно влияет на уменьшение коррозионного тока микропор, поскольку она обычно невелика. Большее значение имеют так называемые поляризационные сопротивления (P), связанные с невозможностью

мгновенной ассимиляции электронов катодными деполаризаторами и перехода положительных ионов металла из металлической решетки в раствор.

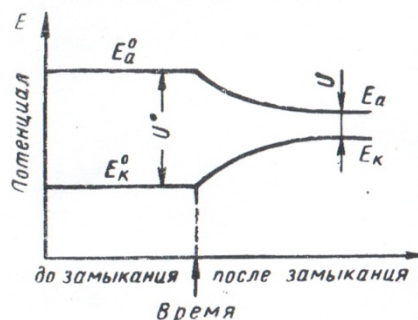


Рис. 2.3 Схема изменения потенциалов катода E_k , анода E_a и разности потенциалов $U = E_k - E_a$ после замыкания гальванической пары.

Установившийся коррозионный ток определяется следующим уравнением:

$$I_{\text{да́л.у́ст.а́и.о́а}} = \frac{E_k - E_a}{R} = \frac{E_k^0 - E_a^0}{R + P} \quad (2.15)$$

Схема изменения разности потенциалов в коррозионном элементе при его замыкании показана на рис. 2.3. На рис. 2.4 даны типичные кривые изменения потенциала анода и катода короткозамкнутого коррозионного элемента во времени.

Поляризационные сопротивления снижают скорость коррозионных процессов во много раз. Не будь поляризационных сопротивлений, многие металлы корродировали бы с такой большой скоростью, что потеряли бы свое техническое значение.

Поляризационные кривые. Из вышесказанного вытекает, что по степени поляризуемости электрода

можно судить о скорости протекания коррозионного процесса. Если поляризуемость электрода небольшая, то и коррозионный процесс мало тормозится. Если же при увеличении плотности тока происходит большое смещение потенциалов, это указывает на то, что коррозионный процесс сильно тормозится. Таким образом, о кинетике электродных процессов наиболее полно можно судить по зависимости между смещением потенциала электрода и величиной плотности протекающего тока.

Для изучения скорости и характера электродных процессов электрод искусственно нагружают током определенной величины и измеряют при этом потенциал исследуемого электрода. Зависимость потенциала электрода от плотности проходящего через него тока, изображенная графически, называется поляризационной кривой.

В зависимости от того, в какую сторону от стационарного потенциала смещать потенциал электрода, пропуская через него ток, можно получать анодные или катодные поляризационные кривые.

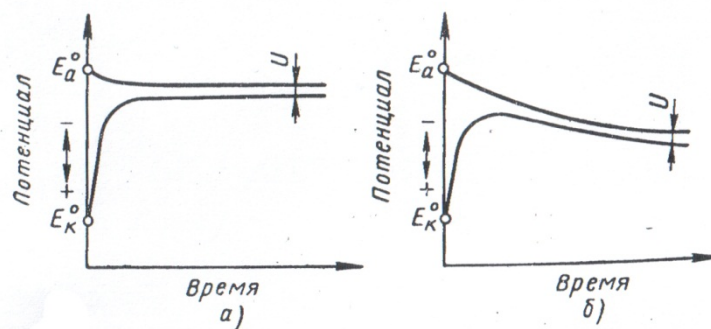


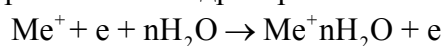
Рис. 2.4 Изменение потенциалов анода и катода короткозамкнутого гальванического элемента во времени:

а – сильная поляризация катода, небольшая поляризация анода; б – приблизительно одинаковая поляризация анода и катода.

При потенциалах отрицательнее стационарного потенциала получается катодная поляризационная кривая, при потенциалах положительнее стационарного потенциала — анодная поляризационная кривая. Катодная или анодная поляризационные кривые получаются в зависимости от того, к какому полюсу источника постоянного тока подключается исследуемый электрод. Если электрод подключается к отрицательному полюсу источника тока, на него поступают электроны и потенциал сдвигается в отрицательную сторону. Подключение к положительному полюсу источника тока облегчает уход электронов с электрода, т. е. сдвиг потенциала в положительную сторону. Таким образом, можно получить зависимости потенциала электрода от проходящего через него катодного и анодного тока, т. е. катодную и анодную поляризационные кривые.

2.5.3. АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Рассмотрим основные причины анодной поляризации. Анодный процесс электрохимической коррозии металлов заключается в ионизации металла, т. е. в переходе ион-атома из кристаллической решетки в раствор с образованием гидратированных ионов:



Если при протекании анодного процесса выход ионов металла в раствор не поспевает за отводом электронов, то отрицательный заряд на металлической обкладке двойного слоя уменьшится, а потенциал металла сдвинется в положительную сторону. Этот вид анодной поляризации принято называть перенапряжением ионизации металла.

Из-за недостаточно быстрого отвода перешедших в раствор ионов металла повышается концентрация этих ионов в прианодной зоне. Более высокая концентрация ионов металла у поверхности анода, чем в растворе, объясняется замедленностью диффузии ионов металла.

Смещение потенциала металла по этой причине в положительную сторону принято называть концентрационной поляризацией. Поляризация анода может быть также вызвана образованием пассивных пленок на поверхности металла.

Анодные поляризационные кривые металлов могут быть получены следующими двумя методами: 1) гальваностатическим; 2) потенциостатическим.

Гальваностатический метод снятия поляризационных кривых заключается в том, что на электрод накладываются различные плотности анодного тока и при этом фиксируются устанавливающиеся значения потенциала электрода. Зависимость установившихся во времени значений потенциалов электрода от значений плотности наложенного анодного тока и является искомой гальваностатической поляризационной кривой. В случае малой анодной поляризуемости, когда имеется монотонный сдвиг потенциала с ростом плотности тока, гальваностатический метод позволяет снять на металле полную анодную поляризационную кривую. Однако в

случае, когда наблюдаются падающие характеристики (когда сдвиг потенциала в положительном направлении сопровождается уменьшением скорости растворения), гальваностатический метод непригоден для измерения поляризационных кривых. Для изучения таких анодных процессов в последнее время применяется потенциостатический метод.

Потенциостатический метод измерения поляризационных кривых заключается в том, что исследуемый электрод искусственно поддерживается с помощью специального прибора — потенциостата при постоянном во времени потенциале, а наблюдение ведется за меняющейся во времени величиной анодного тока. После установления постоянной во времени величины анодного тока на электроде искусственно устанавливается новое значение потенциала (положительнее предыдущего в случае снятия анодной кривой) и при новом потенциале определяется устанавливающийся анодный ток. Графическая зависимость установившихся во времени значений анодного тока от потенциалов электрода является потенциостатической анодной поляризационной кривой.

Поляризация катода, сопровождающаяся смещением значения потенциала электрода в отрицательную сторону, может быть вызвана следующими двумя основными причинами:

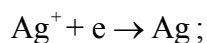
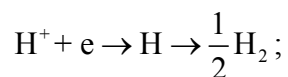
1) медленностью течения электрохимической реакции связывания деполяризатора с электронами, притекающими с анодных участков, т. е. замедленностью процесса $D + ne \rightarrow [D \cdot ne]$ (перенапряжение катодной реакции);

2) недостаточной скоростью подвода к катодной поверхности деполяризатора или отвода продуктов восстановления деполяризатора от электрода вглубь раствора (концентрационная поляризация).

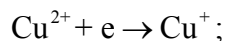
Возможными видами катодной деполяризации согласно классификации Н. Д. Томашова могут являться:

1) деполяризация ионами:

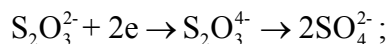
а) разряд катионов, например ионов водорода или ионов благородных металлов:



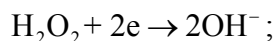
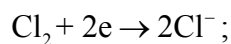
б) уменьшение валентности катионов:



в) увеличение валентности анионов:

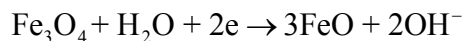


2) восстановление нейтральных молекул:

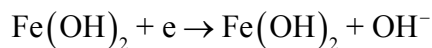


и др.,

3) восстановление нерастворимых пленок, например окислов:

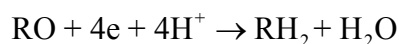


или гидратов:



и др.;

4) восстановление органических соединений, например:



или



где R — означает радикал или органическую молекулу.

Практически наиболее важными являются коррозионные процессы, протекающие в неокислительных кислотах за счет разряда водородных ионов с выделением газообразного водорода, и процессы, протекающие в нейтральных растворах солей за счет ассимиляции электронов растворенным в электролите кислородом.

В частности, все процессы коррозии технических конструкционных металлов, как в нейтральных растворах электролитов, так и в атмосферных условиях, а также многие процессы растворения металлов в слабокислых растворах в присутствии кислорода идут главным образом за счет катодного процесса ионизации кислорода.

В первом случае коррозионные процессы получили название коррозии металлов с водородной деполяризацией, во втором — коррозии металлов с кислородной деполяризацией. Иногда оба катодных деполяризующих процесса протекают одновременно и параллельно, например, при коррозии железа в разбавленных растворах серной или соляной кислоты в присутствии растворенного в них кислорода воздуха. В коррозионных процессах с водородной деполяризацией катод можно рассматривать как водородный электрод,

при коррозии металлов с кислородной деполяризацией - как кислородный электрод.

Катодная реакция с выделением водорода относится к наиболее частым случаям коррозии большинства металлов и сплавов под действием кислот, а также некоторых металлов с весьма отрицательными потенциалами (например, магния и его сплавов) в нейтральных растворах электролитов.

Водородная деполяризация термодинамически возможна в тех случаях, когда равновесный потенциал металла отрицательнее равновесного потенциала водородного электрода в данных условиях. В нейтральном растворе с $pH = 7$, $t = 25^{\circ}C$ и $p_{H_2} = 1,013 \cdot 10^5$ н/м² (1 атм), равновесный потенциал водородного электрода по формуле Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} 2,31g \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} = 0 + 0,0591 \lg a_{H^+} = 0,0591(-7) = -0,414$$

В

(2.16)

Приближенное суждение о термодинамической устойчивости металлов и вероятных катодных деполяризационных процессах может быть сделано по величине стандартных электродных потенциалов металлов.

Процесс разряда ионов водорода на катоде в кислых средах сложен и состоит из нескольких последовательных стадий:

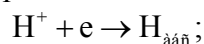
1) диффузия и миграция гидратированных ионов водорода, или, как их называют, ионов гидроксония H_3O^+ (или $H^+ \cdot H_2O$) к катоду;

2) дегидратация ионов водорода:



3) вхождение иона водорода в состав двойного слоя;

4) разряд иона водорода:



5) рекомбинация атомов водорода в молекулу (молизация):



6) образование и отрыв пузырьков из молекул водорода от поверхности катода.

Последняя стадия происходит тогда, когда пузырьки водорода достигают такой величины, что могут преодолеть поверхностные силы и оторваться от электрода.

Очевидно, что поляризация катода (перенапряжение водорода) возникает вследствие замедленности одной из этих стадий. Установлено, что диффузия и миграция, дегидратация и адсорбция ионов водорода протекают с достаточной скоростью и поэтому эти стадии не могут лимитировать реакцию в целом. Явление перенапряжения при катодном процессе восстановления водорода имеет большое практическое и теоретическое значение, так как, если бы выделение водорода не сопровождалось значительным перенапряжением, коррозионные процессы с водородной деполяризацией протекали бы значительно более интенсивно, чем это имеет место в реальных условиях.

Перенапряжение водорода на катоде связано с прохождением тока через электрод и зависит от плотности тока. Тафель показал, что эта зависимость при плотностях катодного тока $i_k \gg 10^{-2} \text{ а/м}^2$ может

быть представлена следующим математическим выражением:

$$\eta = a + b \lg i_k,$$

где η – перенапряжение водорода;

i_k – катодная плотность тока;

a и b – постоянные.

Постоянная a представляет собой величину перенапряжения при катодной плотности тока, равной единице, и зависит от материала и состояния поверхности катода, состава раствора, температуры и др.

Величина постоянной a для некоторых металлов (Sn, Zn, Cd, Ag, Ti, Pb) имеет высокие значения (1,24—1,56 в), для других же металлов она значительно меньше (0,1—0,8 в).

Постоянная $b = 2,3 \frac{2RT}{nF}$ не зависит от материала катода; при $n = 1$ и $t = 25^\circ\text{C}$ она равна 0,116.

Как следует из уравнения Тафеля, при коррозионных процессах, протекающих с водородной деполяризацией, изменение потенциала катода от плотности тока имеет логарифмическую зависимость, так как перенапряжение водорода повышается пропорционально логарифму плотности тока. Эта зависимость наблюдается в широком диапазоне плотностей катодного тока, за исключением очень малых плотностей тока. При плотностях катодного тока меньше чем 10^{-2} а/м² зависимость перенапряжения водорода и смещения потенциала от плотности тока становится линейной:

$$\eta = k i_k, \quad (2.18)$$

где k — постоянная.

Величина перенапряжения водорода зависит от природы металла, от плотности тока, от pH раствора и от механизма процесса.

Примеси в металле, потенциал которых положительнее потенциала металла, ускоряют растворение металла, если перенапряжение водорода на них невелико. Известно, что растворение чистого цинка в серной кислоте протекает медленно; при загрязнении же цинка примесями металлов с малым перенапряжением водорода скорость его растворения резко увеличивается.

При наличии в растворе кислорода и при отсутствии возможности протекания коррозионного процесса с водородной деполяризацией основную роль в качестве деполяризующей реакции играет процесс восстановления (ионизации) кислорода на катоде с превращением его в ион гидроксила, т. е. кислородная деполяризация. Наибольшее количество случаев коррозии металлических конструкций в воде, в нейтральных растворах солей, в атмосферных условиях, а также в слабокислых средах в присутствии кислорода вызывается главным образом кислородной деполяризацией.

Кислородная деполяризация термодинамически возможна в тех случаях, когда равновесный потенциал металла отрицательнее равновесного потенциала кислородного электрода в данных условиях. Значение последнего в нейтральных растворах, при 25°C может быть рассчитано по формуле:

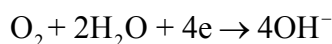
$$E = E^0 + \frac{RT}{F} 2,3 \lg \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4} = 0,401 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{0,21}{(10^{-7})^4} = 0,805$$

В

(2.19)

Таким образом, коррозия с кислородной деполяризацией является термодинамически более возможным процессом, так как равновесный потенциал восстановления кислорода более положителен, чем равновесный потенциал выделения водорода. Общая кривая катодной поляризации (рис. 2.5) имеет сложный вид и является суммарной из трех кривых, характеризующих поляризацию при ионизации кислорода (I), концентрационную поляризацию (II) и поляризацию при разряде ионов водорода (III). Как это видно из рис. 2.5, общая катодная кривая складывается из трех участков, характерных для этих трех процессов.

Участок А общей катодной кривой соответствует более положительным значениям потенциала катода. На участке А процесс деполяризации катода заключается в реакции:



При этих потенциалах скорость катодного процесса, т. е. количество восстанавливаемого кислорода в единицу времени, меньше максимально возможной (в рассматриваемых условиях) скорости доставки кислорода к поверхности путем диффузии.

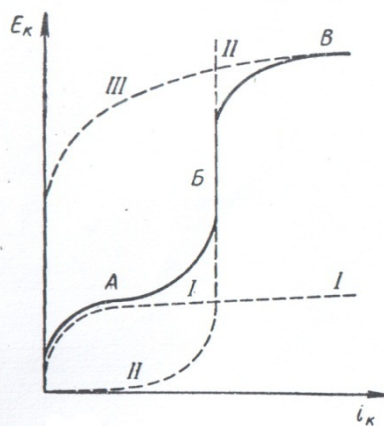


Рис. 2.5 Общая кривая катодной поляризации (по Томашову) и элементарные кривые: I – перенапряжение ионизации кислорода; II – концентрационная поляризация; III – перенапряжение водорода.

Таким образом, на участке А скорость процесса ограничивается в основном замедленностью самого процесса восстановления кислорода.

При дальнейшем повышении плотности тока потенциал смещается в отрицательном направлении сначала постепенно, а затем ход изменения потенциала катода приобретает крутой характер (участок Б). Резкое смещение потенциала соответствует такому положению, когда весь кислород, который может поступать вследствие диффузии к поверхности катода, используется. В прикатодном слое резко меняется концентрация кислорода, т. е. имеет место концентрационная поляризация. Поэтому небольшое увеличение плотности тока приводит к значительному увеличению количества электронов на катоде, а следовательно, к увеличению плотности зарядов в

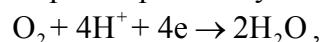
отрицательной обкладке двойного слоя, т. е. приводит к резкому смещению потенциала в отрицательную сторону.

В зависимости от условий при каком-то потенциале становится возможным новый катодный процесс, обычно связанный с водородной деполяризацией (участок В).

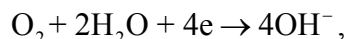
Если в электролите имеется какой-либо окислитель, способный восстанавливаться на данном катодном материале, то он может, наряду с кислородом, принимать участие в процессе деполяризации катода. Обычно в большинстве случаев коррозии основным катодным деполяризатором является растворенный в электролите кислород воздуха.

Так же как и в случае коррозии металлов с водородной деполяризацией, катодный процесс кислородной деполяризации протекает в несколько стадий, которые сводятся к транспортировке кислорода к поверхности катода и к непосредственному электрохимическому процессу ионизации кислорода.

Суммарную реакцию ионизации кислорода можно написать для кислых растворов следующим образом:

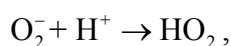
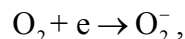


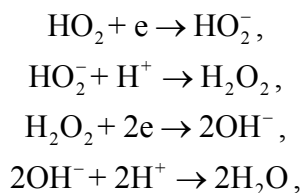
а для нейтральных и щелочных растворов



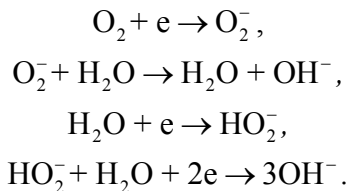
Наиболее вероятными считаются следующие схемы протекания катодной реакции ионизации кислорода:

а) для кислых сред:





б) для щелочных сред:



Перенапряжение ионизации кислорода, так же как и перенапряжение водорода, при плотностях катодного тока $i_k \gg 10^{-2} \text{ а/м}^2$ находится в логарифмической зависимости от плотности тока:

$$V = a' + b' \lg i_k, \quad (2.20)$$

где V – перенапряжение ионизации кислорода;

a' – константа, зависящая от материала катода, состояния его поверхности, состава среды, температуры и др.

$$(a' = V \text{ при } i_k = 1);$$

$$b' = \frac{2RT}{nF} \cdot 2,3 = 0,116 \text{ (при } 25^\circ\text{C и } n = 1) \text{ – константа,}$$

не зависящая от материала катода.

При плотностях катодного тока меньше чем 10^{-2} а/м^2 зависимость перенапряжения ионизации кислорода от плотности тока становится линейной:

$$V = k' i_k,$$

где k' - постоянная.

При кислородной деполяризации движение электронейтрального кислорода к катоду определяется разностью концентраций кислорода в толще раствора и прикатодной зоне. Ограниченность скорости подвода кислорода вследствие затрудненности диффузии кислорода через неподвижный слой жидкости, прилегающей к катоду, создает значительную концентрационную катодную поляризацию. Сильное перемешивание значительно снижает концентрационную поляризацию, облегчая диффузию кислорода за счет уменьшения толщины диффузионного слоя электролита, и основную роль в общей катодной поляризации начинает играть перенапряжение ионизации кислорода. В слабоперемешиваемых электролитах возможна поляризация за счет обоих факторов.

Смещение потенциала электрода в отрицательную сторону (катодная поляризация) может идти до потенциала, когда становится возможным катодное выделение водорода (равновесный потенциал разряда ионов водорода на 1,229 в отрицательнее, чем равновесный потенциал ионизации кислорода).

При коррозии металлов с водородной деполяризацией перенапряжение водорода зависит от плотности тока, т. е. от площади поверхности катода. Чем больше поверхность катода при прочих равных условиях, тем меньшее значение имеет перенапряжение водорода и тем больше скорость коррозии. При увеличении площади катода потенциал его становится более положительным, а так как потенциал анода при этом почти не меняется, то разность потенциалов элемента возрастает (поляризация уменьшается).

При коррозии металлов с кислородной деполяризацией, контролируемой перенапряжением ионизации кислорода, увеличение поверхности катода также снижает перенапряжение катодного процесса и тем самым увеличивает скорость коррозии; при том же процессе, но контролируемом диффузией кислорода, при увеличении поверхности катода наблюдается другая картина. Так как диффузия и концентрация кислорода в растворе основные факторы, которые лимитируют скорость коррозии металлов с кислородной деполяризацией в этих условиях.

2.6. КОНТРОЛИРУЮЩИЙ ФАКТОР КОРРОЗИИ

Отдельно полученные анодные и катодные поляризационные кривые еще не описывают скорости коррозионного процесса. Коррозионный процесс могут характеризовать построенные на основе поляризационных кривых поляризационные диаграммы коррозии. Для перехода от поляризационных кривых к поляризационным диаграммам коррозии необходимо, чтобы площади анода и катода были известны. Построение поляризационных диаграмм коррозии основано на том, что в любой электрохимической системе силы анодного и катодного токов должны быть равны.

Величина коррозионного тока зависит в первую очередь от протекания наиболее медленного элементарного процесса. Общее замедление коррозионного процесса может определяться степенью торможения анодного или катодного процесса и омического сопротивления. Стадию процесса,

сопротивление которой значительно больше других стадий, называют контролирующим фактором. Контроль может быть анодным, катодным или омическим. Для того чтобы определить характер контроля, нужно сравнить сопротивление каждой из стадий процесса.

Наиболее простой вид имеет поляризационная диаграмма в случае, когда не тормозится ни анодный, ни катодный процесс (рис. 2.6 а). Разность потенциалов между действующими анодом и катодом остается постоянной во времени, а величина коррозионного тока определяется омическим сопротивлением цепи. Это - случай омического контроля процесса.

Случай малой анодной и большой катодной поляризуемости представлен на рис. 2.6 в. Значительная катодная поляризация видна из большой величины наклона катодной кривой. Пологая анодная кривая указывает на малую затрудненность анодного процесса. Потенциал коррозии $E_{\text{ср}}$ в этом случае близок к потенциалу анода, точка пересечения кривых дает величину максимально возможного в этой системе коррозионного тока $I_{\text{ср}}$.

При значительной анодной поляризации и малой величине катодной поляризации коррозионная диаграмма выглядит так, как это показано на рис. 2.6 б. В этом случае значителен наклон анодной кривой и мал наклон катодной кривой. Потенциал коррозии $E_{\text{ср}}$, которому соответствует величина максимального коррозионного тока $I_{\text{ср}}$, близок к потенциалу катода до прохождения тока ($E_{\text{ср}}$ при $I = 0$).

Наконец, возможен случай, когда соизмеримы величины анодной и катодной поляризации (рис. 2.6 г). Крутизна наклона обеих кривых близка, потенциал коррозии $E_{корр}$ находится посередине между начальными потенциалами катода E_K и анода E_a .

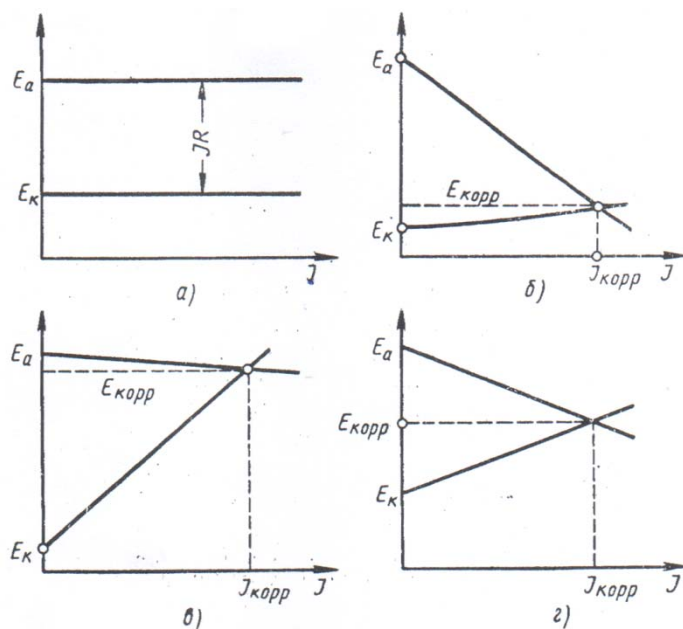


Рис. 2.6 Основные виды поляризационных диаграмм коррозии:

а – омический контроль; б – анодный контроль; в – катодный контроль; г – смешанный катодно-анодный контроль.

Каждый из описанных случаев характеризует тот или иной контроль: диаграмма на рис. 2.6 а - омический, на рис. 2.6 б - анодный, на рис. 2.6 в - катодный, на рис. 2.6 г - смешанный анодно-катодный контроль. Знание

контролирующего фактора коррозии позволяет принимать эффективные меры для существенного уменьшения скорости коррозионного процесса.

2.7. ГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАБОТЫ КОРРОЗИОННОГО ЭЛЕМЕНТА

Графический метод расчета коррозии нашел широкое применение при изучении влияния различных факторов на скорость коррозионного процесса.

Если для электродных реакций - анодной и катодной — известны поляризационные кривые и соотношение площадей электродов, то поляризационная диаграмма коррозии, построенная на основании этих данных, может дать наиболее исчерпывающую характеристику данного коррозионного процесса (рис. 2.7).

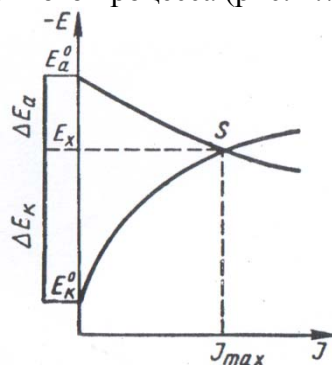


Рис 2.7 Поляризационная диаграмма коррозии.

На оси абсцисс здесь отложен коррозионный ток I (величина, пропорциональная скорости коррозии), на оси ординат - отрицательные значения потенциалов электродов - E . Начальное положение потенциалов E и

E_k^0 соответствует разомкнутому состоянию электродов (бесконечно большое омическое сопротивление); точка пересечения анодной и катодной кривых S соответствует короткому замыканию анода и катода без всякого омического сопротивления. Очевидно, что короткому замыканию будет соответствовать максимальный коррозионный ток $I_{\max}$. В этом случае эффективные потенциалы катода и анода сближаются до общего потенциала коррозии E_x .

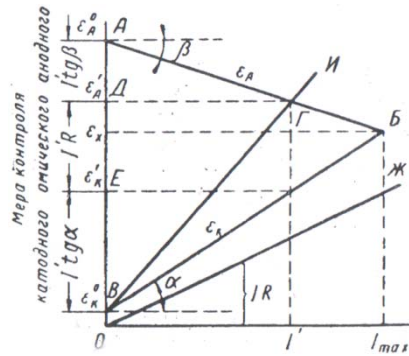


Рис. 2.8 Поляризационная диаграмма коррозионного процесса:

АБ – прямая анодной поляризации; ВБ – прямая катодной поляризации; АД – падение потенциала вследствие анодной поляризации; ДЕ – омическое падение потенциала; ЕВ – падение потенциала вследствие катодной поляризации; ОЖ – прямая омического падения потенциала; ВИ – суммарная поляризационная прямая, учитывающая омическое падение потенциала и катодную поляризацию.

На рис. 2.8 представлена диаграмма коррозионного процесса при линейной зависимости поляризации катода и анода от силы тока. Поляризуемость электрода

определяется тангенсом угла наклона касательной в данной точке поляризационной кривой. В данном случае тангенсы углов наклона катодной и анодной прямых будут обозначать соответственно поляризационные сопротивления катода $P_k = \operatorname{tg} \alpha$ и анода $P_a = \operatorname{tg} \beta$.

Поляризационная диаграмма коррозии, построенная на основании реальных и идеальных поляризационных кривых, представлена на рис. 2.9, где: 1 и 2 — реальные поляризационные кривые; 3 и 4 — идеальные поляризационные кривые.

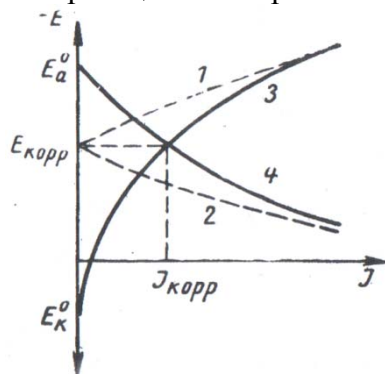


Рис. 2.9 Реальные (1 и 2) и идеальные (3 и 4) поляризационные кривые.

Пересечение идеальных поляризационных кривых, построенных на основании реальных (экспериментальных) поляризационных кривых, определяет величину тока коррозии, обусловленную не наложением внешнего тока, а работой внутренних микрогальванических пар. Реальные поляризационные кривые получают путем смещения потенциала электрода от $E_{\text{корр}}$ в анодную или катодную сторону за счет тока от

внешнего источника. При малых внешних токах реальные и идеальные поляризационные кривые значительно разнятся, но с ростом тока они сближаются, а затем совпадают. Очевидно, что электрод, имеющий наиболее отрицательный потенциал, будем анодом, а наиболее положительный — катодом. Поведение электродов с промежуточными значениями потенциалов зависит от значений потенциалов отдельных электродов, относительных площадей и поляризуемостей электродов и омических сопротивлений в ветви каждого электрода.

Увеличивая площадь основного катода (уменьшая его поляризуемость) по отношению к основному аноду, можно все промежуточные катоды превратить в аноды. Увеличение площади наиболее сильного анода (уменьшение его поляризуемости) приводит, к превращению промежуточных анодов в катодное состояние.

Включение нового электрода в зависимости от его поляризуемости аналогично увеличению площади анода или катода. Электрод с наиболее отрицательным начальным потенциалом E_1 является анодом, а электрод с наиболее положительным начальным потенциалом E_3 - катодом.

Построим поляризационную диаграмму коррозии для этих двух электродов (рис. 2.10). Если бы промежуточный (третий) электрод не был подключен к системе, то установился бы потенциал E_0 . Если начальный потенциал промежуточного электрода E_2 отрицательнее E_0 , то этот электрод будет работать анодом, в противном случае — катодом. В рассматриваемой нами трехэлектродной системе

промежуточный электрод должен работать катодом. Для решения вопроса о том, какой общий потенциал установится на всех трех электродах (поскольку система короткозамкнутая) и какая будет сила тока на каждом электроде, поступаем следующим образом. Начиная от потенциала E_2 , т. е. от потенциала, при котором начинается катодный процесс на промежуточном электроде, суммируем силы тока от двух катодов (с начальными потенциалами E_3 и E_2). Отрезок Pq дает такую суммарную катодную кривую. Точка пересечения анодной и суммарной катодной кривых q показывает ту силу тока, при которой сумма катодных токов равняется анодному току в данной системе, т. е. показывает суммарную силу тока E_xq , а также общий потенциал системы E_x .

Точка пересечения прямой E_xq , параллельной оси абсцисс, с кривыми для всех электродов укажет силу тока, установившуюся на каждом электроде при общем потенциале E_x . Для промежуточного электрода эта сила тока равняется E_xS , а для электрода с наиболее положительным начальным потенциалом E_xF . Сила тока на аноде E_xq равняется сумме этих двух катодных токов.

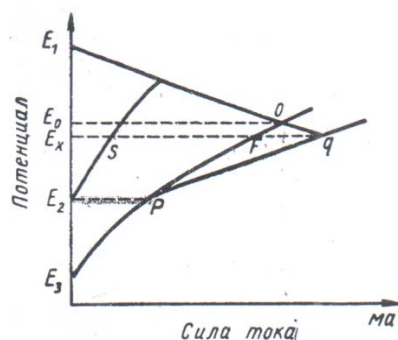


Рис. 2.10 Поляризационная диаграмма коррозии для трехэлектродной системы.

Изменяя поверхность электродов, можно изменить полярность промежуточного электрода. При увеличении поверхности основного катода его кривая пойдет более полого, и если она пересечет кривую анода в точке, ордината которой соответствует потенциалу, более положительному, чем E_2 , промежуточный электрод будет работать анодно. Таким образом, все факторы, способствующие усилению катодной деполяризации, благоприятствуют снижению роли промежуточного электрода как катода (этот электрод может стать даже анодом).

При большем числе электродов в системе для определения полярности каждого электрода и силы тока суммируют катодные кривые всех электродов и получают суммарную катодную кривую; аналогичным способом суммируют все анодные кривые и получают суммарную анодную кривую. Точка пересечения обеих суммарных кривых дает общую силу тока в системе, а также общий потенциал системы E_x . Сила тока на каждом электроде определяется по точке пересечения его анодной или катодной поляризационной кривой с горизонталью, проведенной через E_x .

Многочисленные некороткозамкнутые (не полностью заполяризованные) системы имеют более сложное решение и здесь не рассматриваются.

2.8. ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

2.8.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Пассивность — это состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением

анодной реакции ионизации металла в определенной области потенциалов.

Переход металла из активного в пассивное состояние носит название пассивации, а обратный процесс - активации или депассивации. Пассивный металл с термодинамической точки зрения не является более благородным, чем активный, а замедление коррозионного процесса происходит благодаря образованию на металлической поверхности фазовых или адсорбционных слоев, тормозящих анодный процесс.

Не всякое торможение коррозионного процесса может быть связано с явлениями пассивации: так, например, низкую скорость растворения металлов и сплавов, обусловленную их термодинамической устойчивостью (золото, платина и др.), не называют пассивностью.

Возникновение пассивного состояния зависит от природы металла, его свойств, характера агрессивной среды, концентрации раствора электролита, температуры, движения раствора и целого ряда других факторов. Легко пассивирующимися металлами являются алюминий, хром, никель, титан, вольфрам, молибден и др.

Легко пассивирующиеся металлы при легировании ими слабо пассивирующихся металлов, как, например, железа, могут передать свою склонность к пассивации этим металлам при условии образования сплавов типа твердых растворов. На этом принципе основано, в частности, получение нержавеющей сталей и чугунов при их легировании кремнием или хромом. Наступление пассивного состояния при этом имеет

место при определенном содержании легко пассивирующихся элементов в сплаве, часто сравнительно небольшом.

Возникновение пассивного состояния поверхности металла или сплава обычно вызывают окислительные среды (HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KClO_3 и др.). Окислительными свойствами обладает также растворенный в электролите кислород воздуха. Металлы, которые способны пассивироваться этим кислородом, называются самопассивирующимися, в отличие от металлов, пассивирующихся в растворах более сильных окислителей. Самопассивирующиеся металлы восстанавливают свое пассивное состояние при механическом повреждении поверхностного слоя, например, царапинами.

Возникновение пассивного состояния металла определяется не только окислительной способностью агрессивной среды. Известны случаи пассивации металлов и в неокислительной среде, например молибдена в соляной кислоте, магния в плавиковой кислоте и др. Пассивное состояние наступает также вследствие анодной поляризации металла. Процессу пассивации способствует увеличение анодной плотности тока. Во многих случаях при достижении некоторой плотности тока происходит внезапный переход электрода в пассивное состояние (например, железа в концентрированном растворе NaOH при повышенной температуре).

Изменение некоторых внешних факторов может способствовать созданию пассивного состояния металлической поверхности. Так, медь, не пассивирующаяся в азотной кислоте при комнатной

температуре, не растворяется в этой же кислоте при -11°C . Железо пассивируется в растворах серной кислоты только высоких концентраций, но эта кислота весьма активно действует на металлы и сплавы на железной основе при низких и средних концентрациях.

При наступлении пассивности обычно наблюдается довольно резкий сдвиг электродного потенциала металла в положительную сторону.

Так, потенциал железа, который в активном состоянии около $-0,4\text{ В}$, в пассивном состоянии возрастает до $+1\text{ В}$.

О склонности металла к пассивированию можно судить по пассивирующей концентрации окислителя или пассивирующей анодной плотности тока. Пассивное состояние может в большей или меньшей степени сохраниться и после прекращения действия пассиватора. Например, железо, запассивированное в концентрированной азотной кислоте, сохраняет свою устойчивость в течение некоторого времени и в других средах.

Запассивированный металл теряет некоторые свои свойства, которыми он обладает в активном состоянии; так, запассивированное железо не вытесняет медь из раствора медных солей, это происходит вследствие сдвига потенциала пассивированной поверхности в положительную сторону.

Ряд факторов способствует нарушению пассивного состояния металла или активированию его поверхности. Депассивация металла может происходить в результате восстановительных процессов, механического нарушения защитного слоя, катодной поляризации,

действия некоторых активных ионов, повышения температуры раствора и др.

Переход поверхности металла в активное состояние облегчается, если в растворе присутствуют некоторые анионы. К числу сильных активаторов в порядке их способности к депассивации относятся $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Особенно часто в растворах встречается хлор-ион. Его активирующее действие проявляется как в кислотах, так и в нейтральных или щелочных растворах. Характерным является то, что в присутствии хлор-иона растворение металла часто идет не по всей поверхности, а только на отдельных участках (точечная коррозия).

Перенесение металла, запассивированного в окислительной среде, в неокислительную приводит к переходу пассивного состояния в активное. Нарушение пассивного состояния металла наблюдается также при катодной поляризации пассивированной поверхности и при контакте с более электроотрицательным металлом.

В зависимости от характера пассиватора и активатора и соотношения между их концентрациями могут происходить периодические переходы поверхности металла из пассивного в активное состояние и наоборот. Объяснение этого явления заключается в том, что поверхность металла вследствие конвекции раствора соприкасается то с порциями раствора, содержащими большие количества пассиватора, то с раствором, содержащим меньшие количества пассиватора.

Явление пассивности металлов имеет большое практическое значение, так как коррозионная стойкость многих конструкционных металлов и сплавов определяется их способностью к пассивированию в определенных условиях. Для повышения стойкости

некоторых металлов в технике широко используется способ искусственного пассивирования.

2.8.2. ТЕОРИИ ПАССИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Существует две основные теории пассивности металлов. Согласно первой - пленочной теории пассивного состояния, торможение процесса растворения металлов наступает в результате образования на их поверхности фазовой пленки; согласно второй - адсорбционной теории, для пассивирования металла достаточно образование мономолекулярного слоя или заполнения только части поверхности металла атомами кислорода или кислородосодержащих соединений.

Пленочная и адсорбционная теории не противоречат друг другу, но дополняют одна другую, и в ряде случаев только сочетанием обеих теорий можно объяснить различные случаи пассивного состояния металлов.

Пленочная теория пассивности. Пленочная теория пассивности связывает возникновение пассивного состояния металлов с образованием тончайшего, часто невидимого защитного окисного или другого слоя из кислородосодержащих соединений металла. Эта теория пассивности металлов получила большое развитие благодаря исследованиям ученых, как отечественных — В. А. Кистяковского, Н. А. Изгарышева, Г. В. Акимова, В. П. Батракова, так и зарубежных — Эванса, Хора, Бонхоф-фера и др.

Оптическими методами было установлено, что на поверхности железа, запассивированного в концентрированной азотной кислоте, образуется невидимая пленка, толщина которой составляет 2—3

нм; на углеродистой стали, запассивированной в этих же условиях, образуется более толстая пленка (9—11 нм), на хромоникелевой стали — более тонкая (0,9—1 нм); защитная пленка на алюминии в зависимости от условий имеет различную толщину — от 5 до 100 нм и т. д.

Явления пассивности можно рассматривать в связи с общими вопросами кинетики электрохимических процессов. С электрохимической точки зрения процессы экранирования поверхности, металла защитными пленками с повышением коррозионной устойчивости можно объяснить следующими тремя причинами.

1. Пленка не содержит пор и полностью изолирует металл от действия коррозионной среды (механическое экранирование). Электродный потенциал металла при этом не может быть измерен обычными методами.

2. Пленки содержат поры, в которых может происходить, анодный процесс растворения металла. Торможение этого процесса может произойти как в результате увеличения затруднений (из-за образования пленки) в протекании сопутствующего катодного процесса, так и в результате непосредственного торможения процесса перехода ионов металла в раствор.

Затруднением в протекании катодного процесса может служить противодействие пленки диффузии кислорода (коррозия металлов с кислородной деполяризацией) или большое перенапряжение процесса восстановления кислорода на пленке по сравнению с металлической поверхностью (если пленка обладает значительной электронной проводимостью).

Электродный потенциал металла при этом или мало изменяется, или даже смещается несколько в отрицательную сторону.

3. Торможение процесса растворения металла может произойти, если пленка образуется на особо активных анодных участках; в этом случае активность анодной поверхности уменьшается. При этом электродный потенциал металла заметно облагораживается. Смещение потенциала в положительную сторону в связи с образовавшейся пассивной пленкой может служить оценкой степени пассивности металла в данных условиях по сравнению с потенциалом этого же металла с чистой, незапассивированной поверхностью.

Несмотря на широкую распространенность способа повышения коррозионной стойкости поверхности металлов пассивными пленками; все же большое число явлений, наблюдаемых при пассивации, не может быть объяснено только одним защитным эффектом фазовой пленки. Так, например, при изучении пассивности нержавеющей стали Г. В. Акимов пришел к выводу, что большая часть поверхности закрыта фазовой пленкой, под которой и в ее порах находятся адсорбционные атомы или ионы кислорода.

Адсорбционная теория пассивности. Основной механизм защиты металлов, согласно адсорбционной теории пассивности, заключается в насыщении валентностей поверхностных атомов металла путем образования химических связей с адсорбирующимися атомами кислорода. Этот так называемый химический вариант теории предполагает образование неактивного поверхностного слоя металла, связанного с атомами кислорода. Возможность пленочного торможения

анодного процесса при возникновении пассивности адсорбционной теорией не отрицается; однако основной причиной торможения считается изменение скачка потенциала в двойном электрическом слое за счет адсорбции атомов кислорода, которое сильно затрудняет анодный процесс.

Предполагается, что для возникновения пассивного состояния нет необходимости в полном заполнении всей поверхности адсорбированными кислородными атомами; для этого достаточно адсорбции кислорода только на наиболее активных анодных участках (по углам и на ребрах кристаллической решетки металла). В этом варианте адсорбционная теория является как бы дальнейшим развитием пленочной теории при допущении нарушения сплошности защитного слоя.

Адсорбированный мономолекулярный слой кислорода, как правило, имеет большую химическую стойкость, чем фазовый окисел того же металла. Указанное обстоятельство дает возможность объяснить явление пассивности железа в растворе щелочей в условиях, когда фазовые окислы железа в свободном состоянии растворимы. Известно также, в частности, что адсорбционная кислородная пленка на вольфраме не восстанавливается водородом при 1200°C, в то время как фазовый окисел вольфрама восстанавливается водородом уже при 500°C.

По другому, электрохимическому варианту адсорбционной теории пассивности, развиваемому Б. В. Эршлером, А. Н. Фрумкиным, Б. Н. Кабановым, Я. М. Колотыркиным и др., механизм пассивации заключается в том, что кислородные атомы, адсорбируясь на металле, образуют электрические диполи за счет ча-

стичной ионизации кислородного атома электроном металла. При этом положительный конец образующегося диполя располагается в металле, отрицательный — в двойном слое, в растворе.

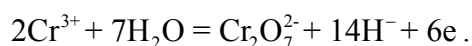
Таким образом, имевшийся ранее на металле ионный скачок потенциала заменяется сложным адсорбционно-ионным скачком потенциала. В результате происходит сдвиг общего электродного потенциала в положительную сторону и ионизация металла уменьшается. Количество кислорода по этому варианту пассивации меньше, чем требуется по расчету для создания мономолекулярного слоя. Характерным примером зависимости пассивности от количества кислорода, адсорбированного поверхностью металла по вышеупомянутому механизму, являются данные Б. В. Эршлера, согласно которым при покрытии только 6% поверхности платины адсорбированным кислородом ее потенциал в растворе HCl изменяется в положительную сторону на 0,12 в и одновременно скорость анодного растворения уменьшается в 10 раз.

2.8.3. ЯВЛЕНИЕ ПЕРЕПАССИВАЦИИ

Принято считать, что с увеличением окислительной способности среды облегчается наступление пассивного состояния многих металлов и сплавов. Это, в частности, имеет место для алюминия и сплавов железа — хром при повышенной концентрации азотной кислоты. Однако в ряде случаев при чрезмерном повышении окислительно-восстановительного потенциала

запассивированный материал теряет свою пассивность и переходит в активное состояние. В работах Г. В. Акимова, В. П. Батракова и М. М. Куртепова показано, что скорость коррозии запассивированного железа и нержавеющей сталей в азотной кислоте возрастает в области концентраций выше 85—90%, как это видно из рис. 25 и 26. Это явление нарушения пассивности нержавеющей сталей и железа в сильно окислительных средах получило название перепассивации или транспассивности.

Наиболее вероятным объяснением явления перепассивации для некоторых металлов, в частности хрома, являются данные Н. Д. Томашовым и В. П. Батраковым сообщения, что в средах с весьма положительным окислительно-восстановительным потенциалом образуются окислы металлов высших валентностей, хорошо растворимые в данных условиях, дающие при этом катионы металла высшей валентности, и поэтому не имеющие защитных свойств. Это подтверждается тем обстоятельством, что при добавке окислителей ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$) к азотной кислоте перепассивация нержавеющей (хромистых и хромоникелевых) сталей с повышением температуры, увеличением количества добавляемого окислителя и возрастанием концентрации кислоты увеличивается. Объясняется это тем, что, вследствие высокого окислительно-восстановительного потенциала растворов азотной кислоты с добавками, например $K_2Cr_2O_7$, нержавеющая сталь имеет потенциал, близкий к потенциалу реакции образования шестивалентного хрома:



2.9. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Скорость и характер процесса электрохимической коррозии определяются внутренними, внешними, механическими и конструктивными факторами.

Внутренние факторы электрохимической коррозии связаны с природой металла, его структурой, составом, состоянием поверхности, напряжениями в металле и др.

Внешние факторы коррозии определяются условиями протекания коррозионного процесса, такими, как характер среды, скорость ее движения, температура раствора и др.

Механические факторы - это коррозионное растрескивание, коррозионная усталость, коррозионная кавитация. Конструктивные факторы определяются конструктивными особенностями химических машин и аппаратов.

К внутренним факторам относятся следующие характеристики металла: термодинамическая устойчивость, положение в периодической системе Менделеева, структура и тип сплава, наличие примесей, внутренние напряжения и др.

Для оценки возможности самопроизвольного разрушения металла необходимо определить знак изменения изобарно - изотермического потенциала этого процесса или сравнить значения обратимых потенциалов анодного и катодного процессов.

Термодинамическую устойчивость металла можно приближенно оценивать по величине стандартных электродных потенциалов. Сдвиг потенциала в сторону

более положительных значений можно рассматривать как повышение термодинамической устойчивости металла. Однако теоретическая возможность протекания данного коррозионного процесса говорит не о реальной скорости коррозии. В качестве примера рассмотрим следующий. Стандартные значения потенциалов алюминия и железа соответственно равны - 1,67 В и - 0,44 В, т. е. с термодинамической точки зрения алюминий более склонен к коррозии.

Положение металла в периодической системе однозначно не характеризует его коррозионную стойкость, тем не менее в отношении коррозионного поведения наблюдаются достаточно определенные закономерности.

Наиболее коррозионно-неустойчивые металлы находятся в главных подгруппах I и II групп. Это щелочные и щелочноземельные металлы. В побочных подгруппах I и II групп коррозионная стойкость растет по мере возрастания атомного номера (Cu - Ag - Au, Zn - Cd - Hg). В побочных подгруппах IV и VI групп и в VIII группе находятся легко пассивирующиеся металлы, причем с ростом атомного номера склонность к пассивации в первом приближении падает (Ti - Zr - Hf, Cr - Mo - W).

Наиболее коррозионностойкие металлы находятся в восьмом ряду группы VIII (Os, Ir, Pt), а также Au в побочной подгруппе I группы.

Структура металла оказывает различное влияние на скорость коррозии. Так, укрупнение зерна не приводит к увеличению общей коррозии, но способствует развитию межкристаллитной.

Металлические сплавы по структуре можно разделить на две группы:

- гетерогенные (двухфазные, с включением избыточных фаз, композиционные);
- гомогенные (твердые растворы, интерметаллиды, аморфные сплавы).

Структура сплава в значительной мере определяет характер протекания коррозионного процесса. Коррозионное разрушение сплава типа «механическая смесь» будет определяться как атомным (массовым) соотношением, так и взаимным расположением фаз, выполняющих роль катода и анода. Если фазы распределены равномерно и доля анодной составляющей невелика, то коррозия будет сплошной, равномерной. При неравномерном распределении анодной фазы коррозия будет локальной, очаги коррозии при этом будут распространяться вглубь.

При электрохимической коррозии гетерогенного двухфазного сплава наблюдается чаще всего структурно-избирательная коррозия, при которой происходит преимущественное растворение электрохимически более отрицательной фазы или менее пассивирующейся и накопление на поверхности более устойчивой в коррозионном отношении, фазы.

Примеси с более положительным электродным потенциалом, чем потенциал основы, будут ускорять электрохимическую коррозию, а примеси с более отрицательным электродным потенциалом - замедлять.

В гомогенном сплаве типа «твердый раствор» атомы различных компонентов сплава не теряют полностью своей индивидуальности. Атомы металла, более коррозионностойкого в данных условиях, остаются

такowymi и в сплаве, и активность атомов сплава по отношению к коррозионному раствору не выравнивается. Это объясняется тем, что при образовании сплава типа «твердый раствор» термодинамическая активность атомов сплава незначительно отличается от термодинамической активности атомов в чистом металле. Свободная энергия атомов при образовании сплава уменьшается примерно на 4,8 кДж на 1 г-атом, что соответствует изменению электродного потенциала металла на 20 мВ.

При образовании сплава не происходит нивелирования способности различных атомов к хемосорбции. Так, в сплаве железо - хром атомы хрома легче образуют хемосорбционную связь с кислородом, легче пассивируются по сравнению с железом.

Таким образом, поверхность сплава типа «твердый раствор» не является гомогенной. В этом случае в начальной стадии коррозии наблюдается компонентно - избирательная коррозия. Поверхность постепенно обогащается более электроположительными включениями. Причем обогащение поверхности твердого раствора атомами более устойчивого в данных условиях компонента происходит независимо от того, вызвана ли эта устойчивость их термодинамической стабильностью или большей склонностью к переходу в пассивное состояние. Например, поверхность сплава цинк - никель (18 % никеля) в процессе хранения в коррозионной среде постепенно обогащается атомами никеля.

Помимо субмикронеоднородностей, вызываемых разнородностью атомов в сплаве, существует еще энергетическая неоднородность атомов в различных

точках кристаллической решетки. Наибольшей энергией обладают атомы, находящиеся на углах грани и связанные только с тремя соседними атомами, которые и будут служить центром активного растворения атомов сплава.

Тщательность обработки поверхности, шлифовка, полировка повышают устойчивость против коррозии. Это объясняется образованием на гладкой поверхности более совершенных, плотных пассивирующихся оксидных пленок. В условиях атмосферной коррозии большая устойчивость полированных поверхностей металла в значительной степени определяется тем, что на таких поверхностях менее вероятна конденсация влаги по сравнению с шероховатыми.

К внешним факторам электрохимической коррозии металлов относятся: состав коррозионной среды, ее кислотность, температура, скорость движения жидкости, ингибиторы и стимуляторы коррозии и др.

Влияние концентрации ионов водорода в коррозионной среде на скорость коррозии металлов определяется или их непосредственным участием в электродном процессе, или их способностью влиять на растворимость продуктов коррозии, или возможностью образовывать защитные оксидные пленки при изменении pH раствора. Увеличение концентрации ионов водорода влияет на скорость коррозии особенно сильно в том случае, когда процесс коррозии контролируется не диффузионными стадиями, а процессом разряда ионов водорода.

Скорость коррозии железа зависит от pH раствора. В области значений pH от 4 до 10 скорость коррозии не зависит от концентрации водородных ионов. В этом

интервале pH скорость коррозии железа в неперемешиваемых электролитах определяется скоростью диффузии кислорода к поверхности металла. В указанной области поверхность железа находится в контакте со щелочным раствором, насыщенным гидратированным гидроксидом железа (II), pH которого составляет 9,5. В кислой области ($\text{pH} < 4$) пленка гидроксида железа растворяется; катодным процессом является восстановление ионов водорода, вследствие чего происходит ускоренное растворение железа. При $\text{pH} > 10$ скорость коррозии снижается в результате пассивации железа в щелочных растворах, а затем при $\text{pH} > 13$ наступает некоторое увеличение скорости коррозии из-за растворения пассивной оксидной пленки на железе в концентрированной щелочи. Каждый металл характеризуется определённой зависимостью скорости коррозии от pH раствора.

Коррозия большинства металлов в нейтральных растворах протекает с кислородной деполяризацией, и ее скорость сильно зависит от скорости протекания катодной реакции ионизации кислорода и подвода кислорода к корродирующей поверхности металла.

Скорость электрохимической коррозии металлов в растворах солей зависит от природы соли и ее концентрации. Водные растворы гидролизующихся солей влияют на скорость коррозионного процесса увеличением pH раствора (например, карбонат натрия) или уменьшением его (например, хлорид аммония). Некоторые соли могут образовывать с первичным катодным или анодным продуктом коррозии металла пленку труднорастворимого соединения (например, пленки фосфорнокислого железа на железе в растворах

фосфорнокислой соли), что приводит к снижению скорости коррозии. Растворы солей, обладающих окислительными свойствами, повышают скорость электрохимической коррозии металлов, если эти соли являются катодными деполяризаторами, но если они пассивируют металл, то скорость коррозии значительно снижается. Анионы ряда солей разрушают пленку, что приводит к повышению скорости коррозии.

Если в растворе присутствуют хлориды или сульфаты, то скорость коррозии до некоторой концентрации соли в растворе возрастает, а затем постепенно уменьшается.

При введении в воду небольших количеств хлоридов наблюдается увеличение скорости коррозии, что объясняется активирующим действием ионов хлора на анодный процесс. Последующее снижение коррозии стали объясняется уменьшением растворимости кислорода, являющегося катодным деполяризатором, с повышением концентрации соли в растворе.

Ионы, присутствующие в коррозионной среде, подразделяются на активаторы и ингибиторы (замедлители) коррозии.

Ионы-активаторы бывают анионного и катионного типов. Анионы-активаторы (Cl^- , Br^- , I^-) разрушают пассивную пленку или препятствуют ее возникновению, а также облегчают ионизацию металла, связывая ионы металла в комплексы.

Катионы-активаторы - это ионы металлов, имеющих переменную валентность, например ионы двух- и трехвалентного железа. Эти ионы, имея высшую степень окисления, участвуют в катодном процессе, принимая электроны: $\text{Me}^{z+} + e \rightarrow \text{Me}^{(z-1)+}$, а имея

низшую степень окисления, могут взаимодействовать с деполаризатором, например, с кислородом:

$$4\text{Me}^{(z-1)+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Me}^{z+} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Растворимость ионов металлов в агрессивной среде значительная, поэтому они могут существенно ускорять катодный процесс.

Вещества, добавление которых в раствор в относительно небольших количествах приводит к значительному снижению скорости коррозии, называются ингибиторами или замедлителями коррозии. Замедлители коррозии нашли широкое применение в химической промышленности, в системах, работающих с малообновляемым объемом раствора (системы охлаждения, паровые котлы), при травлении окалина на металлах, при межоперационной защите металлических изделий и их консервации.

По механизму действия на электрохимические процессы ингибиторы делятся на анодные, катодные, экранирующие, т. е. изолирующие активную поверхность металла. По условиям применения их можно разделить на ингибиторы для растворов и летучие ингибиторы для защиты изделий от воздействия атмосферной коррозии. Механизм защитного действия большинства ингибиторов заключается в их адсорбции на корродирующей поверхности и последующем торможении катодных или анодных процессов.

К анодным замедлителям, в первую очередь, относятся замедлители окисляющего действия. При этом на аноде образуется пассивная пленка, способствующая снижению скорости коррозии. Примером анодных ингибиторов могут служить

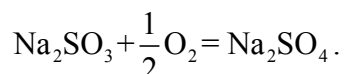
бихроматы, хроматы, нитраты, нитриты. Нитраты широко применяются в качестве ингибиторов в паровых котлах, нитриты - в машиностроении при межоперационной защите стальных деталей от коррозии.

Наряду с окислителями тормозить анодный процесс могут замедлители вторичного действия, образующие на поверхности металла пассивные пленки. Пленка образуется при взаимодействии ионов растворяющегося металла с замедлителем на корродирующей поверхности металла и тормозит, главным образом, анодный процесс. К подобным замедлителям можно отнести гидроксид и карбонат натрия.

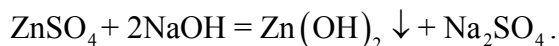
При недостаточном содержании в растворе анодных ингибиторов они могут вызывать ускорение коррозии. В малых количествах анодные ингибиторы только частично пассивируют поверхность, но в то же время являются эффективными деполяризаторами катодного процесса. Вследствие этого происходит увеличение скорости коррозии. Поэтому при использовании анодных ингибиторов необходимо определить сначала их минимальную защитную концентрацию.

Катодные замедлители уменьшают скорость коррозии благодаря снижению эффективности катодного процесса или уменьшению площади катодов. По характеру действия они различны.

Действие катодных замедлителей-поглотителей кислорода основано на уменьшении содержания кислорода в растворе и, следовательно, на снижении скорости катодного процесса с кислородной деполяризацией. Например:



Катодные замедлители, экранирующие катодные участки, образуют в условиях подщелачивания прикатодного пространства малорастворимые соединения:



Выделяющиеся на катоде малорастворимые осадки карбоната кальция или гидроксида цинка экранируют металл, уменьшая тем самым эффективность катодного процесса.

Катодными замедлителями, повышающими перенапряжение катодного процесса, являются катионы солей некоторых тяжелых металлов: хлорид мышьяка, сульфат висмута и др. Катионы этих солей восстанавливаются на катоде в виде мышьяка или висмута, вследствие чего значительно повышается перенапряжение выделения водорода, т. е. данные ингибиторы замедляют только коррозию с водородной деполяризацией.

Скорость движения агрессивной среды в значительной степени определяет коррозионное поведение металлов. С увеличением скорости движения водопроводной воды, не содержащей значительных количеств солей, сначала происходит повышение скорости коррозии железа и стали из-за увеличения подвода кислорода к микроатомам поверхности.

Последующее снижение скорости коррозии при достаточно быстром течении воды объясняется тем, что обилие кислорода приводит к пассивации анодных

участков (кислород выступает как замедлитель коррозии). Наконец, при очень больших скоростях движения воды снова наблюдается увеличение скорости коррозии металла вследствие эрозии, т. е. механического разрушения защитных пленок или даже структуры самого металла. При наличии в растворе значительного количества активных анионов пассивация может не наступить, т. е. происходит постоянное возрастание скорости коррозии металла с увеличением скорости движения коррозионной среды,

С повышением температуры скорость электрохимической коррозии, как правило, возрастает. Однако зависимость скорости коррозии от температуры довольно сложная, так как при этом приходится учитывать уменьшение растворимости кислорода с повышением температуры, изменение структуры образующихся продуктов коррозии, возникновение термогальванических микрокоррозионных элементов, влияние температуры на изменения значений потенциалов для различных металлов.

Так как многие химические процессы протекают при повышенных давлениях, то важно установить влияние давления на скорость коррозии. Повышение давления увеличивает скорость коррозии металлов с кислородной деполяризацией, так как растворимость кислорода возрастает пропорционально повышению давления в газовой фазе. Скорость коррозии металлов с водородной деполяризацией практически не изменяется.

Конструкция аппаратов оказывает существенное влияние на коррозионный процесс. Застойные зоны, концентрации механических и термических напряжений, контакт разнородных металлов и другие

особенности аппаратов способствуют электрохимической коррозии. В связи с этим при конструировании необходимо учитывать следующие моменты:

— Контакт разнородных металлов. Чем больше различие в величине электродных потенциалов контактируемых металлов, тем выше коррозионный ток. Необходимо подбирать металлы, имеющие незначительную разницу в величине электродных потенциалов, или изолировать места их соприкосновения.

— Чистота обработки поверхности металлов. Полированная поверхность меньше корродирует, чем грубо обработанная. При наличии участков поверхности, имеющих различную обработку, могут возникнуть короткозамкнутые гальванические элементы.

— Распределение температуры. Большая разница температур на различных участках аппарата (например, теплообменника) приводит к образованию термогальванических элементов, увеличивающих электрохимическую гетерогенность корродирующей поверхности. Следствием этого является повышение скорости коррозии. Для выравнивания температуры необходимо интенсивно перемешивать растворы.

— Распределение механических напряжений. При наличии в металле остаточных внутренних напряжений или приложенных извне механических нагрузок могут образовываться гальванические элементы на поверхности металла. При этом на участках, подверженных действию наибольших напряжений, появляются коррозионные микротрещины

(растрескивание). Особенно большие напряжения возникают в местах сварки. Для уменьшения напряжений необходимо производить отжиг деталей или узлов аппаратов.

— Наличие щелей, зазоров и застойных зон. Очень опасными в коррозионном отношении являются щели и зазоры, в которых может накапливаться влага или коррозионный раствор, что приводит к сильной местной коррозии вследствие неравномерной аэрации (доступа кислорода) участков поверхности. В застойных зонах значения pH раствора могут быть совершенно иными, чем в объеме раствора; в них накапливаются продукты коррозии металла, что приводит к увеличению коррозии. Металлические конструкции в процессе эксплуатации часто подвергаются разрушению при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений. По своему происхождению механические напряжения могут быть внутренними, возникающими в результате деформации или термообработки металла, или внешними, вызванными приложенными извне нагрузками (постоянными или переменными). Кроме того, металл может подвергаться истирающему или кавитационному воздействию.

Скорость коррозии металлических изделий в агрессивных средах при одновременном механическом воздействии на конструкцию значительно выше, чем при отсутствии этого воздействия. В зависимости от характера механического воздействия различают следующие типы коррозии: коррозионное растрескивание - местное разрушение металла при одновременном воздействии на металл растягивающих напряжений и коррозионной среды; коррозионная

усталость - разрушение при одновременном воздействии на металл агрессивной среды и знакопеременных напряжений; коррозия при трении - разрушение металла в результате механического истирающего воздействия на металл другого металла при наличии коррозионной среды или непосредственного воздействия самой жидкой или газообразной коррозионной среды на металл; коррозионная кавитация - механическое ударное воздействие самой агрессивной коррозионной среды.

При наложении механических напряжений происходит понижение термодинамической устойчивости металла. На скорость коррозии металлов и сплавов в напряженном состоянии оказывают влияние величина механических напряжений, характер катодного процесса, природа анионов.

В кислых средах при приложении растягивающих напряжений скорость коррозии сталей увеличивается. На степень увеличения скорости коррозии с водородной деполяризацией оказывает влияние природа аниона. Например, в серной кислоте с добавкой хлорида натрия при приложении растягивающих напряжений скорость коррозии стали увеличивается в большей степени, чем в растворе чистой серной кислоты.

Наблюдаемую закономерность связывают с торможением адсорбции поверхностно-активных анионов на поверхности стали при приложении растягивающих напряжений в упругой области. При введении в раствор серной кислоты анионов хлора скорость коррозии ненапряженной стали, за счет адсорбции анионов Cl^- , понижается. При применении растягивающих напряжений изгибом в упругой области

адсорбция анионов Cl^- тормозится, в результате чего общая скорость коррозии увеличивается.

При коррозии с кислородной деполяризацией влияние растягивающих напряжений на скорость коррозии в значительной степени зависит от соотношения силы коррозионного тока и предельного диффузионного тока по кислороду. Если скорость коррозии напряженного металла лимитируется скоростью диффузии кислорода, приложение растягивающих напряжений хотя и облегчает анодный процесс, однако не приводит к существенному увеличению скорости коррозии напряженной стали. Если же скорость коррозии напряженного металла существенно меньше предельного диффузионного тока, то приложение растягивающих напряжений вызывает увеличение скорости коррозии напряженной стали.

Постоянные растрескивающие напряжения (внешние или внутренние) увеличивают скорость общей коррозии металла примерно пропорционально их величине. При этом происходит, главным образом, местная коррозия или коррозионное растрескивание. Коррозионное растрескивание металлов при одновременном воздействии агрессивной коррозионной среды и растягивающих напряжений характеризуется образованием трещин в плоскостях, перпендикулярных направлению растягивающих напряжений. Коррозионному растрескиванию подвержены многие металлы: щелочная хрупкость металла паровых котлов, растрескивание некоторых коррозионно-стойких, например хромоникелевых сталей.

Коррозионно-механические трещины постепенно зарождаются на металлической поверхности под

влиянием локализации анодного процесса и растягивающих напряжений на отдельных ее участках (например, царапины, риски от обработки, дефекты защитной пленки и др.). Развитие коррозионных трещин происходит в результате действия трех факторов: электрохимического - из-за неоднородности структуры поверхности металла (дефекты защитных пленок являются активными анодами); механического - неравномерность напряжений приводит к электрохимической неоднородности; адсорбционного - образование трещин в поверхностном слое металла облегчается под расклинивающим воздействием адсорбирующихся из раствора поверхностно-активных веществ.

При коррозионном растрескивании металла можно выделить три основных периода в разрушении металла.

Инкубационный период - это процесс постепенного образования на поверхности металла микрокоррозионных трещин под воздействием коррозионной среды и локализации растягивающих напряжений. Наиболее благоприятными условиями для зарождения микротрещин являются такие, при которых и растягивающие напряжения, и коррозионный процесс локализуются на отдельных участках поверхности металла. В сильно агрессивных средах, вызывающих равномерную общую коррозию, вероятность коррозионного растрескивания гораздо меньше, чем в средах, которые вызывают местное разрушение металла (азотнокислые соли и щелочи для углеродистых сталей).

Развитие коррозионной трещины происходит при совместном действии коррозионной среды и растягивающих напряжений в металле. Рост трещины

можно рассматривать как непрерывный электрохимический процесс, в значительной степени ускоряемый наложенными напряжениями растяжения

На боковой поверхности трещины образуется оксидная пленка продуктов коррозии. Острая часть трещины, развивающаяся под воздействием концентрирующихся на этом участке напряжений растяжения, постоянно обновляется, поэтому не защищена оксидными пленками. Возникает коррозионная пара, катодом которой служит вся боковая поверхность трещины, а анодом - острие трещины.

Коррозионная пара очень эффективна, так как и катод, и анод практически полностью неполяризуемы. Незначительная поляризуемость катода объясняется тем, что площадь его велика по сравнению с анодом. Отсутствие поляризуемости анода, несмотря на его очень малую площадь, вызвано постоянным появлением новых активных участков на поверхности металла. В таких условиях могут возникать высокие линейные скорости роста трещины от 1 до 10 мм/ч.

Конечное разрушение металла наступает, когда, вследствие все большей локализации напряжений, одна из трещин начинает ускорять свой рост во времени, а рост других трещин замедляется. Конечное разрушение металла происходит при преимущественном влиянии механического фактора.

На коррозионное растрескивание также оказывает влияние адсорбция, уменьшающая поверхностную энергию металла в вершинах трещин, что создает дополнительные условия для разрыва растягивающими напряжениями.

Переменные напряжения (растягивающие), в том числе и знакопеременные, как известно, вызывают явление усталости металлов. Если переменные напряжения превышают величину предела усталости металла, то через некоторое число циклов переменных нагружений развиваются трещины усталости, и деталь разрушается (рис. 4.6, кривая 1). Ниже предела усталости металл не разрушается даже при очень большом числе циклов.

Многие детали машин подвергаются одновременному воздействию переменных напряжений и коррозионной среды, что сильно снижает коррозионную стойкость металла. Разрушение металла под действием коррозионно-активной среды и знакопеременных напряжений называется коррозионной усталостью металла. При коррозионной усталости наблюдается снижение предела усталости по сравнению с пределом усталости в отсутствие коррозионной среды. Механизм разрушения металла в условиях возникновения коррозионной усталости остается в основном тот же, что и при коррозионном растрескивании, но, естественно, должен относиться к периодам действия растягивающих напряжений.

Коррозионно-усталостная прочность металлов и сплавов (таблица) существенно зависит от их состава. Данные в таблице приведены для числа циклов 5 - 107.

От коррозионной усталости сильно страдают валы гребных паровых винтов, оси и штоки насосов, лопатки турбин, рессоры и т. д. Переменные напряжения не вызывают усиления общей коррозии, но приводят к появлению сетки микротрещин, переходящих в крупную трещину коррозионной

усталости, что ускоряет разрушение деталей. Коррозией при трении называют механическое истирающее воздействие на металл другого твердого тела при наличии коррозионной среды или непосредственное воздействие на металл самой жидкой или газовой коррозионной среды. Коррозия при трении представляет собой два сопряженных процесса: электрохимическое или химическое взаимодействие металла с агрессивной средой и механический процесс износа поверхности защитных пленок и самого металла.

Стойкость металлов к коррозии при трении в значительной степени зависит от их коррозионной стойкости. В жидкости износ стали меньше, чем на воздухе. Это обусловлено тем, что жидкость является смазкой.

Коррозионной кавитацией называют разрушение металла в результате механического переменного воздействия агрессивной среды на металл. При определенных гидродинамических условиях нарушается сплошность движущегося потока жидкости и образуются вакуумные пузыри. Затем пузыри сокращаются и исчезают. Такое явление в жидкости называется кавитацией.

При быстром заполнении жидкостью образовавшихся пузырей поверхность металла подвергается гидравлическим ударам, которые создают пульсирующие напряжения и разрушают металл. Этот вид коррозии приводит к образованию местных глубоких язв на перемешивающих устройствах в химических аппаратах и т.д.

3. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

3.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Характерной особенностью процесса химической коррозии является, в отличие от электрохимической коррозии, образование продуктов коррозии непосредственно в месте взаимодействия металла в одном акте с неэлектропроводящей агрессивной средой.

По условиям протекания процесса разделяют следующие виды коррозии:

1. Газовая коррозия – коррозия металлов, вызываемая действием паров и газов при высоких температурах.

2. Коррозия в неэлектролитах – коррозия металлов в жидкостях, не проводящих электрический ток.

Химическая коррозия подчиняется основным законом термодинамики и химической кинетики гетерогенных реакций.

3.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Вероятность протекания химической коррозии металлов определяется на основе термодинамических расчетов. Критерием самопроизвольности химических процессов является убыль энергии Гиббса ΔG , расчет изменения которую можно произвести с учетом зависимости теплоемкости от температуры по методу Темкина-Шварцмана в следующем порядке:

1. Записывается уравнение химической реакции;

2. Выписывают из справочника [9, табл. 41] – в таблицу значения термодинамических свойств для участников реакции ΔM , S ;

3. Выписываются значения коэффициентов M_0 , M_1 и M_2 [9, табл. 45];

4. Рассчитывают изменение термодинамических характеристик по первому следствию из закона Гиббса и представляют данные и значения коэффициентов: M_0 , M_1 , M_2 в уравнение Темкина-Шварцмана. Термодинамические расчеты позволяют определить лишь вероятность осуществления коррозии и не дают сведений о скорости процесса. Многие термодинамические неустойчивые металлы (Ni, Fe, Cr, Ti, Al, Zn, и др.) хорошо противостоят коррозии благодаря образования на них тонкой пленки оксида металла.

3.3. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

3.3.1. ЗАКОНЫ РОСТА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

Скорость коррозии металлов подчиняется закономерностям гетерогенных химических реакций. При этом можно выделить два случая: первый - продукт коррозии непрерывно удаляется с поверхности металла или, по крайней мере, не мешает проникновению окислителя к поверхности; второй - продукт коррозии удерживается на поверхности металла, препятствует доступу окислителя и тормозит процесс разрушения металла.

В первом случае скорость реакции подчиняется уравнению Аррениуса:

$$v = C \cdot n \cdot K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где v - скорость реакции; C - концентрация окислителя; K_0 - константа скорости реакции при T , стремящейся к бесконечно большой величине; E - энергия активации; n - порядок реакции.

Во втором случае зависимость скорости реакции от концентрации окислителя описывается более сложными уравнениями.

Рассмотрим законы роста оксидных пленок на металлах. Процесс образования оксидной пленки состоит из нескольких стадий:

1. Доставка окислителя к поверхности металла.
2. Адсорбция окислителя на поверхности металла и образование хемосорбированной пленки кислорода.
3. Превращение хемосорбированной пленки в состояние оксида металла. При этом образуется первичная тончайшая пленка оксида металла.
4. Доставка окислителя к внешней поверхности оксидной пленки.
5. Адсорбция окислителя на внешней поверхности оксида.
6. Ионизация окислителя.
7. Диффузия ионов металла в слой оксида.
8. Диффузии электронов в слой оксида.
9. Диффузия ионизированного окислителя в слое оксида.
10. Химическая реакция образования оксида металла из ионов металла и окислителя.

Некоторые из перечисленных стадий могут протекать последовательно (например, стадии 1-5), а другие - одновременно (например, стадии 7-9). Скорость протекания отдельных стадий различна. Самые медленные стадии определяют скорость роста оксидной пленки. Наиболее часто наблюдаются замедленные стадии химической реакции, диффузии и, в ряде случаев, соизмеримость скоростей этих стадий.

Кроме того, известны случаи, когда скорость реакции контролируется процессом переноса электронов через тонкую пленку оксида металла.

Если образующаяся оксидная пленка имеет большое количество пор, то она не препятствует доступу окислителя к поверхности металла. В этом случае самой медленной стадией является стадия химической реакции металла и окислителя, т.е. наблюдается кинетический контроль процесса роста оксидной пленки. В дифференциальной форме скорость образования пористой оксидной пленки описывается уравнением:

$$\frac{dh}{dt} = K_c \cdot C, \quad (3.1)$$

где h - толщина оксидной пленки; t - время; K_c - константа скорости реакции; C - концентрация окислителя.

Для получения зависимости толщины оксидной пленки от времени и концентрации окислителя необходимо разделить переменные и взять определенный интеграл (считая, что в момент времени $t = 0$ толщина оксидной пленки равна нулю: $h = 0$). Полученное уравнение ($h = K_c \cdot C \cdot t$) описывает так называемый линейный закон роста оксидных пленок.

Линейный закон роста оксидных пленок наблюдается при окислении в кислороде лития, натрия, калия, кальция, магния (при 773 К), тантала и молибдена (при 973 К). Пористые пленки не обладают защитными свойствами.

Замедленные стадии диффузии наблюдаются, если образуется сплошная пленка оксида металла. Согласно Пиллингу, Бедворсу и Францевичу, сплошная пленка

оксида металла, обладающая хорошими защитными свойствами, растет, если отношение молекулярного объема оксида к атомарному объему металла находится в пределах от 1 до 2,5.

При замедленной диффузии окислителя, когда ее скорость значительно меньше скорости химической реакции, концентрация окислителя на внутренней поверхности оксида металла равна нулю и скорость образования оксида может быть описана дифференциальным уравнением:

$$\frac{dh}{dt} = K_{\bar{A}} \cdot C_0,$$

где $K_{\bar{A}}$ - коэффициент диффузии окислителя в оксиде; C_0 - концентрация окислителя в газовой фазе.

Разделив переменные и взяв определенный интеграл (при $t = 0$, $h = 0$), получим выражение $h_2 = 2K_{\bar{A}} \cdot C_0 \cdot t$, называемое параболическим законом роста оксидных пленок. Этот закон был установлен Тамманом при изучении реакции серебра с парами йода. На меди, никеле, цинке, алюминии, железе, вольфраме и ряде других важных конструкционных металлах оксидные пленки растут по параболическому закону.

Такое же уравнение получается, если принять, что замедленной стадией является стадия 7 или одновременно стадии 7 и 9. В последнем случае рост оксида металла происходит внутри пленки оксида, причем граница роста непрерывно перемещается в соответствии с соотношением коэффициентов диффузии ионов металла и окислителя.

Согласно Вагнеру, диффузия ионов металла и окислителя в слое оксида при высокой температуре

осуществляется либо в междоузельном пространстве, либо по пустым узлам кристаллической решетки. Диффузия катионов металла сопровождается диффузией электронов в том же направлении. Перенос ионов металла, электронов и анионов окислителя в пленке оксида напоминает прохождение электрического тока в гальваническом элементе: оксидная пленка играет роль электролита (перенос ионов) и внешней цепи (перенос электронов). "Анодная реакция" осуществляется на границе раздела металл - внутренняя поверхность оксидной пленки, а катодная реакция - на границе раздела внешней поверхности пленки оксида и окислителя (газ). Теория Вагнера позволяет с высокой точностью рассчитать коэффициент пропорциональности параболического закона роста оксидных пленок (например, коэффициент пропорциональности, рассчитанный по теории Вагнера, для процесса роста оксида меди (I) отличается от экспериментального значения на 5 %).

Процесс роста оксидных пленок по параболическому закону сопровождается значительным самоторможением реакции,

При отношении молекулярного объема оксида к атомарному объему металла, пошедшего на окисление, более чем 2,5 раза в слое оксида металла возникают большие внутренние механические напряжения, и защитные свойства оксидной пленки ухудшаются.

При соизмеримости скоростей стадий 7, 9 и 10 концентрация окислителя C на внутренней поверхности раздела металл-оксидная пленка не равна нулю. После установления стационарного режима окисления скорости стадий 7, 9 и 10 выравниваются:

$$K_c C = \frac{k_g (C_0 - C)}{h} \quad (3.2)$$

Из этого уравнения алгебраическим путем можно найти значение концентрации окислителя на границе раздела металл-оксид металла:

$$C = \frac{k_g C_0}{k_g + k_c h} \quad (3.3)$$

Выражение для скорости роста оксидной пленки с учетом последнего уравнения примет вид:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{k_c k_g C_0}{k_g + k_c h} \quad (3.4)$$

Разделив переменные и взяв определенный интеграл ($t = 0, h = 0$), получим квадратное уравнение Эванса:

$$k_c C_0 h^2 + 2k_g C_0 h = 2k_c k_g C_0 t \quad (3.5)$$

Закон роста оксидных пленок на металлах при кинетическом контроле процесса может быть представлен и степенным уравнением:

$$h^n = kt$$

Показатель степени n при h может принимать значения от 1 до 2. Если $n = 1$, то наблюдается только кинетический контроль роста оксидной пленки. При $n = 2$ осуществляется диффузионный контроль роста оксидной пленки, а при $1 < n < 2$ - диффузионно-кинетический контроль роста оксидной пленки.

Рост сплошных тонких пленок на меди, тантале, алюминии, железе и никеле при низких температурах и давлении кислорода сопровождается значительно большим самоторможением процесса, чем это следует из параболического закона роста сплошных оксидных пленок на металлах. Экспериментально установлено,

что в этих случаях наблюдается логарифмический закон роста тонкой оксидной пленки:

$$h = k \ln(at + b) \quad (3.6)$$

или обратный логарифмический закон роста:

$$\frac{1}{h} = \text{const} - k \cdot \lg t, \quad (3.7)$$

где k , a и b - постоянные.

Для объяснения экспериментальных данных были выдвинуты различные теории. Рассмотрим наиболее распространенную теорию роста тонких оксидных пленок Хауффе и Ильшнера.

Хауффе и Ильшнер предложили использовать представления о туннельном механизме переноса электронов в тонких пленках (до 5 нм), согласно которым число электронов N с массой m и кинетической энергией $E = \frac{1}{2}mV^2$, способных

проникнуть сквозь энергетический барьер высотой U и шириной h , равно:

$$N = \exp \frac{12,56h(2m(U - E))^{0,5}}{h}, \quad (3.8)$$

где h - постоянная Планка.

Так как скорость образования тонкой оксидной пленки пропорциональна числу электронов, проникающих путем туннельного эффекта, то уравнение для ее расчета в дифференциальной форме принимает вид:

$$\frac{dh}{dt} = k \cdot \exp \frac{12,56h(2m(U - E))^{0,5}}{h}$$