

ВСТУП

Сучасний розвиток виробництва пред'являє високі вимоги до надійності і стійкості конструкційних матеріалів і вдосконалення методів їх захисту. Тому останнім часом зростає роль дисципліни «Корозія і захист металів» при підготовці інженерів-металургів.

В середньому близько 4-6 % національного доходу приходиться на компенсацію корозійних втрат в таких провідних країнах світу, як Австралія, Японія, Великобританія, США. За статистичними даними безповоротні втрати складають 8-12 % від первинної маси металу. Основну частку в них складають збитки, зв'язані не стільки з вартістю втраченої маси металу, скільки з організацією заходів щодо запобігання корозії, а також усунення її наслідків.

В даний час створені національні центри і інститути по корозії, діє мережа лабораторій, випробувальних станцій, протикорозійних служб і сервісних центрів. Успіхи науки про хімічний опір металевих матеріалів забезпечуються спільними зусиллями вчених корозіоністів, матеріалознавців, металургів, хіміків і фізико-хімічних механіків. Захист металів від корозії став найважливішим елементом сучасної технології, а вчення про хімічний опір матеріалів – істотною складовою матеріалознавства і фізичної хімії.

Наука про корозію і протикорозійний захист займає важливе місце серед розділів фізикохімії, що використовують електрохімічний підхід. В процесі корозії поверхня металу є каталізатором окислювально-відновних перетворень компонентів рідкої і газової фаз, як це має місце при гетерогенному каталізі, але на відміну від явища каталізу, сама служить учасником реакцій. Тому велику роль грають ступінь гетерогенності металевої поверхні, її фазовий склад, полікристалічність і взаємний вплив структурних складових матеріалу. Ситуація ускладнюється зміною в часі електродного потенціалу і поверхневих шарів кородуючого металу і середовища. Тому науковою основою корозіології є електрохімія металевих поверхонь, що розчиняються, як самостійний розділ теоре-

тичної електрохімії. Основними поняттями є фізико-хімічна система, що включає метал і середовище, а також фізико-хімічний процес. Виходячи з цього, корозія трактується як перехід компонентів металевого матеріалу з його власної системи зв'язків в стан зв'язку з компонентами середовища. Хімічна і (або) електрохімічна взаємодія металу і середовища змінює його властивості і порушує його функції. Корозія характеризується швидкістю уявного безперервного руху точки фронту корозії, тобто межі розділу між металом і середовищем, зокрема продуктами корозії. Технічна швидкість корозії як характеристика корозійної стійкості – це найбільший показник корозії, вірогідністю перевищення якого не можна нехтувати. Існують наступні показники корозії: масовий ($\text{г/м}^2\cdot\text{с}$), лінійний (мм/рік), об'ємний ($\text{м}^3/\text{с}$), струмовий (А/м^2), а також час до появи першого осередка корозії, частка поверхні, що зайнята продуктами корозії, кількість плям або виразок на одиниці поверхні та ін.

Значення корозійних досліджень визначається трьома аспектами. Перший з них – економічний – має на меті зменшення матеріальних втрат в результаті корозії трубопроводів, деталей машин, морських конструкцій та ін. Другий аспект – підвищення надійності устаткування, яке в результаті корозії може руйнуватися з катастрофічними наслідками, наприклад, парові казани, металеві контейнери для токсичних матеріалів, устаткування АЕС та ін. Третім аспектом є збереження металевого фонду. Світові ресурси металу обмежені, а втрати металу в результаті корозії ведуть ще й до додаткових витрат енергії і води. Крім того, слід розглядати наступні аспекти корозії: екологічний (зміна середовища впливає на корозійну стійкість, а корозія може приводити до погіршення екологічної обстановки), технологічний (створення нових технологій і отримання надчислених матеріалів), біомедичний (створення протезів), культурний (збереження історичних пам'яток).

Проте саме економічний фактор є рушійною силою прикладних корозійних досліджень. Розрізняють *прямі* і *непрямі корозійні втрати*.

Прямі втрати - вартість заміни конструкцій, механізмів та їх частин, що стали непридатними внаслідок корозії. Прямі втрати включають додаткові витрати, зв'язані з використанням корозійностійких металів і сплавів замість вуглецевої сталі. До них відноситься також вартість фарбування конструкцій і нанесення інших видів покриттів для захисту їх від взаємодії з навколишнім середовищем, вартість інгібіторів та ін.

Непрямі втрати діляться на:

1. Простої устаткування, тобто вартість недовиробленої за цей час продукції.
2. Втрата корисного готового продукту (течі продуктопроводів).
3. Втрата продуктивності устаткування (зменшення прохідного перетину трубопроводів через засмічення їх іржею, зменшення теплопровідності опалювальних приладів і ін.)
4. Забруднення корисного продукту.
5. Завищені припуски при проектуванні деталей (збільшення товщини виробу з припуском на корозію).

Непрямі втрати оцінюються як такі, що перевищують прямі в 2-3 рази.

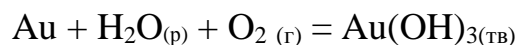
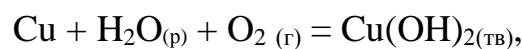
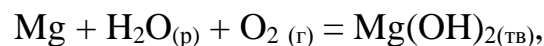
Таким чином, мета курсу корозії і захисту металів – розробка способів захисту металевих матеріалів від корозійного руйнування на основі знання механізму взаємодії металевих матеріалів з корозійним середовищем.

1. ПОНЯТТЯ «КОРОЗІЯ».

УМОВИ ВИНИКНЕННЯ КОРОЗІЇ

Корозією металів називають довільне руйнування металічних матеріалів внаслідок фізико-хімічної взаємодії їх з навколишнім середовищем. Корозійний процес протікає на межі розподілу двох фаз «метал – навколишнє середовище», отож є гетерогеним процесом взаємодії рідкого або газоподібного середовища (або їх окислювальних компонентів) з металом.

Корозія - процес довільний, і термодинамічна можливість його протікання визначається зміненням енергії Гіббса ΔG . Чим більше по модулю негативне значення ΔG , тим більша термодинамічна вірогідність відповідного корозійного процесу. Розглянемо три реакції:



Змінення енергії Гіббса для цих трьох реакцій (для стандартного стану всіх речовин, що приймають участь в реакції) дорівнюють відповідно -597,9; - 119,7 и +65,7 Дж/моль. Ці значення вказують на високу можливість окислення магнію, набагато меншу – вірогідність корозії міді в воді і неможливість окислення в даних умовах золота.

Але величиною ΔG неможна характеризувати реальну швидкість корозійного процесу. В залежності від умов, при $\Delta G < 0$ швидкість корозії може бути високою або низькою, а при певних умовах корозія може і зовсім не протікати. При $\Delta G > 0$ незалежно від зовнішніх умов корозія виключена. Умова $\Delta G < 0$ є необхідним, але ще недостатнім для протікання корозійного процесу.

Іншим фактором, що визначає можливість корозії, є реакційна спроможність часток, що беруть участь в корозійному процесі. Константа швидкості хімічної реакції K залежить від ефективної енергії активації W і часто описується рівнянням Арреніуса:

$$K = K_0 e^{-W/RT},$$

де K_0 – предекспоненційний множник, що практично не залежить від температури, e - основа натурального логарифму, R – стала величина (8,314 Дж/моль·К), T - абсолютна температура.

При великих значеннях W корозійне руйнування протікає з дуже низькою швидкістю, а в окремих випадках воно практично зовсім не буде спостерігатися. До аналогічного результату, навіть при $W=0$ і $\Delta G < 0$, приведе також різке гальмування доставки реагуючих часток в зону корозійного процесу.

2. КЛАСИФІКАЦІЯ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Корозію звичайно розділяють на дві великі групи: хімічна і електрохімічна. До першої відносяться газова, високотемпературна корозія при відсутності електролітів на поверхні металу, а також корозія в рідких нетокопровідних середовищах, до другої групи - корозія металів в розчинах електролітів, ґрунті, в атмосферних умовах.

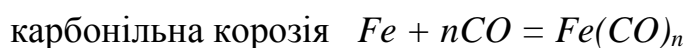
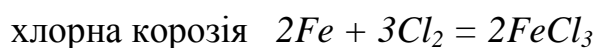
Під терміном «хімічна корозія» розуміють взаємодію металевої поверхні з навколишнім середовищем, яка не супроводжується виникненням електрохімічних (електродних) процесів на межі фаз. Вона основана на реакції між металом і агресивним реагентом. Цей вид корозії протікає головним чином рівномірно по всій поверхні металу. В зв'язку з цим хімічна корозія менш небезпечна, ніж електрохімічна.

Прикладом хімічної корозії служать процеси іржавіння заліза та покриття патіною бронзи. В промисловому виробництві метали нерідко нагріваються до високих температур. В таких умовах хімічна корозія пришвидшується.

ся. Багатьом відомо, що при прокатуванні розжарених шматків металу утворюється окалина. Це типовий продукт хімічної корозії.

Виявлено, що корозії заліза сприяє наявність в ньому сірки. Античні залізні предмети стійкі до корозії саме завдяки низькому вмісту в цьому залізі сірки. Сірка в залізі звичайно міститься у вигляді сульфідів (FeS та ін.). В процесі корозії сульфіди розкладаються з виділенням сірководню H_2S , що виступає катализатором корозії заліза.

Особливо різноманітні процеси хімічної корозії зустрічаються на різних підприємствах:



В атмосфері водню, метану та інших вуглеводнів, оксиду вуглецю (II), сірководню, хлору, в середовищі кислот, а також в розплавах солей та інших речовин протікають специфічні реакції із залученням матеріалу апаратів і агрегатів, у яких здійснюється хімічний процес. Задача спеціалістів при конструюванні реактору – підібрати найбільш стійкий до компонентів хімічного процесу метал або сплав.

Практично найбільш важливим видом хімічної корозії є взаємодія металу при високих температурах з киснем або іншими газоподібними активними середовищами (H_2S , SO_2 , галогени, H_2O , CO). Подібні процеси хімічної корозії металів при підвищених температурах носять також назву *газової корозії*. Багато відповідальних деталей інженерних конструкцій сильно руйнуються від газової корозії (лопатки газових турбін, сопла ракетних двигунів, елементи електронагрівачів, колосники, арматура печей). Великі збитки від газової корозії (угар металу) несе металургійна промисловість. Стійкість проти газової корозії підвищується при уведенні до складу сплаву легуючих домішок (хрому, алюмі-

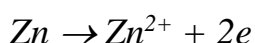
нію, кремнію). Додатки алюмінію, берилію і магнію до міді підвищують її опірність газової корозії в окислювальних середовищах. Для захисту залізних і сталевих виробів від газової корозії поверхню виробу шляхом термодифузійного насичення покривають алюмінієм, хромом або кремнієм.

Під терміном «електрохімічна корозія» розуміють процес взаємодії металів з електролитами у вигляді водних розчинів, або як виняток з неводними електролитами, наприклад, з деякими органічними електропроводними сполуками або безводними розплавами солей при підвищених температурах.

Розглянемо схему цього процесу. Складність його полягає в тому, що на одній і тій же поверхні відбуваються одночасно два процеси, протилежні за своїм хімічним змістом: окислення металу і відновлення окиснику. Ці два процеси повинні протікати супутно, щоб зберігалася рівність числа електронів, що віддає метал і тих, що приєднуються до окиснику в одиницю часу. Тільки в цьому випадку може наступити стаціонарний стан. За таким принципом протікає, наприклад, взаємодія металу з кислотами:

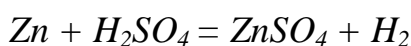


Ця сумарна реакція складається з двох актів:

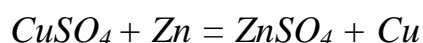


Електрохімічна корозія часто пов'язана з присутністю в металі випадкових домішок або спеціально введених легуючих добавок.

Багато хто з хіміків у свій час були здивовані тим, що іноді реакція

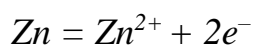


не протікає. Було виявлено, що в такій ситуації в розчин треба додати трошки сульфату міді (II) (мідного купоросу). В цьому випадку на поверхні цинку утвориться шар міді

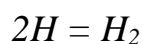
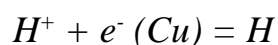


і водень почне бурно виділятися. Для пояснення даного явища в 1830 р. швейцарським хіміком де ля Ривом була розроблена перша електрохімічна теорія корозії.

У 1800 р., невдовзі після відкриття італійцем Л.Гальвані електрохімічного явища, його співвітчизник А.Вольта сконструював джерело електричного струму – гальванічний елемент, що відкрило людству еру електрики. В одному з варіантів джерело складалося з мідних і цинкових дисків, що розташовувалися по черзі, були розділені пористим матеріалом і просочені розчином солі. В залежності від числа дисків отримували електричний струм різної сили. При осадженні на поверхні цинку металевої міді виходив короткозамкнутий елемент. В ньому цинк є анодом, а мідь – катодом. Оскільки мідь знаходиться в контакті з цинком і ці два метали оточені розчином електроліту, гальванічний елемент є «ввимкнутим». Цинк у вигляді іону Zn^{2+} переходить до розчину сірчаної кислоти, а залишені від кожного атому два електрони перетікають на більш електропозитивний метал – мідь:



До мідного аноду підходять іони водню, приймають електрони і перетворюються в атоми, а потім і в молекули водню:



Таким чином, потоки руху іонів розділені і при надлишку кислоти процес протікає до тих пір, поки не розчиняється увесь цинк.

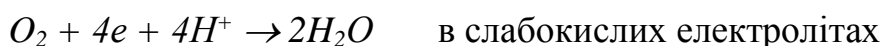
Отже, процеси електрохімічної корозії протікають по законах електрохімічної кінетики, коли загальна реакція взаємодії може бути розділена на наступні, в значній мірі самостійні, електродні процеси:

анодний процес - перехід металу в розчин у вигляді іонів (у водних розчинах, зазвичай гідратованих) із залишенням еквівалентної кількості електронів в металі;

катодний процес - асиміляція надмірних електронів, що з'явилися в металі, деполяризаторами.

Розрізняють корозію з водневою, кисневою або окислювальною деполяризацією. За наявності в розчині газоподібного кисню і неможливістю протікання процесу корозії з водневою деполяризацією основну роль деполяризатора виконує кисень. Корозійні процеси, у яких катодна деполяризація здійснюється розчиненим в електроліті киснем, називають **процесами корозії металів з кисневою деполяризацією**. Це найбільш поширений тип корозії металу у воді, в нейтральних і навіть в слабокислих сольових розчинах, в морській воді, в ґрунті, в атмосфері повітря.

Загальна схема кисневої деполяризації зводиться до відновлення молекулярного кисню до іона гідроокисла або молекули води:



Корозія металу з кисневою деполяризацією в більшості практичних випадків відбувається в електролітах, стичних з атмосферою, парціальний тиск кисню в якій дорівнює 0,21 атм.

Кожен процес з кисневою деполяризацією включає наступні послідовні стадії.

- 1) Розчинення кисню в електроліті;
- 2) Транспортування розчиненого кисню в розчині електроліту (за рахунок дифузії або перемішування);
- 3) Перенесення кисню в результаті руху електроліту;
- 4) Перенесення кисню в дифузійному шарі електроліту або в плівці продуктів корозії металу до катодних ділянок поверхні;
- 5) Іонізація кисню.

У реальних умовах корозії металу найбільш утрудненими стадіями процесу є:

1. Реакція іонізації кисню на катоді. Поляризацію, що виникає при цьому, називають перенапруженням кисню. Говорять, що процес йде з кінетичним контролем.

2. Дифузія кисню до катода, або перенапруження дифузії. В цьому випадку, говорять, що процес йде з дифузійним контролем.

Можливі випадки, коли обидві стадії - іонізація кисню і дифузія кисню впливають на швидкість процесу. Тоді говорять, про кінетично-дифузійний контроль.

Суть першої електрохімічної теорії полягала в тому, що домішки в металах створюють мікрогальванічні елементи, в яких відбувається перетікання електронів від анодних ділянок до катодних. Оскільки катодний і анодний процеси розділені на поверхні, то розділені і протилежні потоки іонів, атомів і молекул. Розділені потоки не заважають один одному, і з цієї причини процес корозії протікає швидше, ніж у разі мікрогальванічних елементів.

Звичайно, в даний час теорії електрохімічної корозії виглядають набагато досконалішими. Вони засновані на численних експериментальних фактах і виражені в математичній формі.

Розрізняють наступні типи електрохімічної корозії, що мають найбільш важливе практичне значення:

1. Корозія в електролітах. До цього типу відносять корозію в природних водах (морській і прісній), а також різні види корозії в рідких середовищах. Залежно від характеру середовища розрізняють:

а) *кислотну*;

б) *лужну*;

в) *сольову*;

г) *морську корозію*.

За умовами дії рідкого середовища на метал цей тип корозії також характеризується як:

- *корозія при повному зануренні*;

- при неповному зануренні;
- при змінному зануренні.

Кожен з цих підтипів має свої характерні особливості.

2. Грунтова (підземна) корозія - дія на метал ґрунту, який в корозійному відношенні повинен розглядатися як своєрідний електроліт. Характерною особливістю підземної електрохімічної корозії є велика відмінність в швидкості доставки кисню (основний деполяризатор) до поверхні підземних конструкцій в різних ґрунтах (у десятки тисяч разів). Значну роль при корозії в ґрунті грає утворення і функціонування макрокорозійних пар унаслідок нерівномірної аерації окремих ділянок конструкції, а також наявність в землі блукаючих струмів. У ряді випадків на швидкість електрохімічної корозії в підземних умовах істотно впливає також розвиток біологічних процесів в ґрунті.

3. Атмосферна корозія - корозія металів в умовах атмосфери, а також будь-якого вологого газу; спостерігається під конденсаційними видимими шарами вологи на поверхні металу (*мокра атмосферна корозія*) або під надтонкими невидимими адсорбційними шарами вологи (*волога атмосферна корозія*). Особливістю атмосферної корозії є велика залежність її швидкості і механізму від товщини шару вологи на поверхні металу або ступеня зволоження продуктів корозії, що утворилися.

4. Корозія в умовах механічної дії. Цьому типу руйнування піддаються численні інженерні споруди, що працюють як в рідких електролітах, так і в атмосферних і підземних умовах. Найбільш типовими видами подібного руйнування є:

- *Корозійне розтріскування*; при цьому характерне утворення тріщин, які можуть розповсюджуватися не тільки міжкристально, але також і транскристально. Прикладом подібного руйнування є лужна крихкість казанів, сезонне розтріскування латуні, а також розтріскування деяких конструкційних високоміцних сплавів.

- *Корозійна втома*, що викликається дією корозійного середовища і знакозмінної або пульсуючої механічної напруги. Цей вид руйнування також характеризується утворенням між- і транскрісталітних тріщин. Руйнування металів від корозійної втоми зустрічається при експлуатації різних інженерних конструкцій (валів гребних гвинтів, ресор автомобілів, канатів, штанг глибинних насосів, охолоджуваних валків прокатних станів і ін.).

- *Корозійна кавітація*, що є зазвичай наслідком енергійної механічної дії корозійного середовища на поверхню металу. Подібна корозійно-механічна дія може приводити до вельми сильних місцевих руйнувань металевих конструкцій (наприклад, для гребних гвинтів морських судів). Механізм руйнування від корозійної кавітації близький до руйнування від поверхневої корозійної втоми.

- *Корозійна ерозія*, що викликається механічною стираючою дією іншого твердого тіла за наявності корозійного середовища або безпосередньою стираючою дією самого корозійного середовища. Це явище іноді називають також *корозійним стиранням* або *фреттінг-корозією*.

За характером руйнування поверхні металу корозія буває **суцільною** і **локальною (місцевою)**.

При рівномірному розподілі корозійних руйнувань по всій поверхні металу корозію називають суцільною. Суцільна корозія може бути *рівномірною*, якщо процес протікає з однаковою швидкістю по всій поверхні металу, і *нерівномірною*, коли швидкість процесу неоднакова на різних ділянках поверхні. Цей вид корозії не є небезпекою для конструкцій і апаратів, особливо в тих випадках, коли втрати металів не перевищують технічно обґрунтованих норм. Її наслідки можуть бути порівняно легко враховані.

Якщо ж значна частина поверхні металу вільна від корозії і остання зосереджена на окремих ділянках, то її називають *місцевою*. Вона набагато небезпечніша, хоча втрати металу можуть бути і невеликими. Її небезпека полягає в тому, що, знижуючи міцність окремих ділянок, вона різко зменшує надійність

конструкцій, споруд, апаратів. Місцевій корозії сприяють морська вода, розчини солей, зокрема галогенідних: хлорид натрію, кальцію, магнію. Особливо великі неприємності пов'язані з хлоридом натрію, який розкидають в зимовий час на дорогах і тротуарах для видалення снігу і льоду. У присутності солей вони плавляться, і розчини, що утворюються, стікають в каналізаційні труби. Солі є активаторами корозії і приводять до прискореного руйнування металів, зокрема транспортних засобів і підземних комунікацій. Підраховано, що в США застосування для цієї мети солей призводить до втрат на суму 2 млрд. дол. на рік у зв'язку з корозією двигунів і 0,5 млрд. на додатковий ремонт доріг, підземних магістралей і мостів. Причина ж використання хлориду натрію полягає в його дешевизні. В даний час вихід лише один - вчасно прибирати сніг і вивозити його на звалища. Економічно він більш ніж виправданий.

Виразкова (у вигляді плям різної величини), *піттингова*, *контактна*, *підповерхнева*, *міжкристалітна*, *щільна корозія* - найбільш поширені на практиці типи місцевої корозії. Піттингова - одна з найбільш небезпечних. Вона полягає в утворенні крізних поразок, тобто точкових порожнин - *піттингів*.

3. РУШІЙНА СИЛА КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ І РЕАЛЬНА ШВИДКІСТЬ КОРОЗІЇ

Корозія є мимовільним процесом руйнування металів при їх розчиненні в кислотах (з метою отримання солей), в гальванічних елементах (з метою отримання постійного електричного струму), при анодному розчиненні в електролізерах (з метою подальшого катодного осадження металу з розчину) і т.і. Причина корозії металів – фізико-хімічна взаємодія з навколишнім середовищем – відокремлює корозійні процеси від процесів радіоактивного розпаду металів і від ерозії – механічного руйнування металів (при шліфовці металів або зносі деталей машин від тертя).

Корозійний процес протікає на межі двох фаз: метал – навколишнє середовище, тобто є *гетерогенним процесом* взаємодії рідкого або газоподібного середовища (або їх окислювальних компонентів) з металом.

Корозія металів має місце більшою чи меншою мірою усюди, де обробляються метали або експлуатуються металеві вироби і конструкції.

Першопричиною корозії металів є їх термодинамічна нестійкість в різних середовищах за даних зовнішніх умов. Термодинаміка дає вичерпні відомості про можливість або неможливість мимовільного протікання корозійного процесу за певних умов. У зв'язку з цим відповідні термодинамічні розрахунки представляють певний інтерес.

Але роль термодинаміки при вивченні корозійних процесів цим не вичерпується. Термодинамічні потенціали можуть бути використані для кількісної оцінки рушійних сил фізико-хімічних, у тому числі і корозійних процесів, а також для розрахунку швидкостей цих процесів у випадках, коли є можливість розрахунку не тільки рушійних, але і гальмуючих сил процесів.

Відмітною особливістю корозійних процесів є їх складність і багатостадійність. Зазвичай корозійний процес складається щонайменше з трьох основних стадій:

- 1) перенесення реагуючих речовин до поверхні розділу фаз – реакційної зони;
- 2) власне гетерогенної реакції;
- 3) відведення продуктів реакції з реакційної зони.

Кожна з цих основних стадій може у свою чергу складатися з елементарних стадій, що протікають послідовно або паралельно.

Стала сумарна швидкість корозійного процесу визначається гальмуванням протікання його окремих стадій. Якщо загальмованість однієї з послідовних стадій процесу значно більше інших, то сумарна швидкість процесу визначається в основному швидкістю цієї найбільш повільної стадії.

Якщо корозійний процес складається з ряду одночасно протікаючих паралельних стадій і загальмованість однієї з них значно менше інших, то сумарна швидкість процесу визначається в основному швидкістю цієї найшвидшої стадії. Якщо ж гальмування окремих стадій процесу порівняні між собою, то сумарна швидкість процесу визначається протіканням цих стадій, які взаємно зв'язані.

Цілком певні кінцеві швидкості, з якими протікають термодинамічно можливі корозійні процеси, обумовлюються найчастіше наступними чинниками:

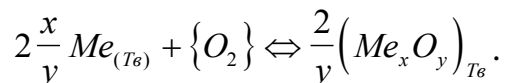
- 1) повільністю дифузії реагентів до поверхні металу або продуктів реакції у зворотньому напрямі (дифузійний контроль процесу);
- 2) повільністю хімічних або електрохімічних реакцій (обумовленою їх енергією активації) взаємодії металу з корозійним середовищем або її компонентами (кінетичний контроль процесу);
- 3) повільністю обох цих стадій при однаковості їх гальмувань (дифузійно-кінетичний контроль процесу).

Термодинаміка корозійних процесів

Принципова можливість або неможливість мимовільного протікання процесу визначається знаком зміни термодинамічного потенціалу. Як критерій рівноваги і мимовільності процесів використовують ізобарно-ізотермічний потенціал G . Таким чином, якщо за даних умов $\Delta G < 0$, тобто ізобарно-ізотермічний потенціал системи убуває, то процес корозії можливий; якщо $\Delta G > 0$, тобто ізобарно-ізотермічний потенціал системи зростає, то корозійний процес неможливий; якщо ж $\Delta G = 0$, тобто ізобарно-ізотермічний потенціал системи не змінюється, то система знаходиться в рівновазі.

Для випадку **хімічної корозії** найбільш загальний метод розрахунку величини ΔG – визначення її з даних хімічної рівноваги по рівнянню ізотерми хімічної реакції.

Як приклад розглянемо процес окислення металу в атмосфері кисню. Процес окислення металу може бути представлений реакцією вигляду:



Можливість протікання такої реакції визначається відповідною зміною енергії Гіббса:

$$-\Delta G_T = RT(\ln K - \Delta \ln a),$$

де K - константа рівноваги хімічної реакції;

$\Delta \ln a$ - алгебраїчна сума логарифмів початкових активностей речовин-учасників хімічної реакції.

$$-\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{a_{(Me_x O_y)}^{\frac{2}{y}}}{a_{Me}^{\frac{2x}{y}} * P_{O_2}^{рівн}} - \ln \frac{a_{(Me_x O_y)}^{\frac{2}{y}}}{a_{Me}^{\frac{2x}{y}} * P_{O_2}^{факт}} \right).$$

Якщо метал і оксид металу чисті речовини, маємо:

$$-\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{1}{P_{O_2}^{рівн}} - \ln \frac{1}{P_{O_2}^{факт}} \right).$$

де $P_{O_2}^{рівн}$ - рівноважний тиск кисню в системі;

$P_{O_2}^{факт}$ - початковий тиск кисню в газовій фазі.

Остаточно:

$$-\Delta G_T = RT(\ln P_{O_2}^{факт} - \ln P_{O_2}^{рівн}).$$

Таким чином, процес окислення металів можливий, якщо $P_{O_2}^{факт} > P_{O_2}^{рівн}$ ($\Delta G_T < 0$) і не можливий, якщо $P_{O_2}^{факт} < P_{O_2}^{рівн}$. При $P_{O_2}^{факт} = P_{O_2}^{рівн}$ корозійна система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги.

Для випадку стандартних умов в корозійній системі можливість протікання корозійного процесу при будь-якій температурі визначається з рівняння

$$-\Delta G^0_T = RT \ln K_p$$

або може бути оцінена за допомогою таблиць термодинамічних функцій речовин в стандартному стані з використанням співвідношення:

$$-\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T.$$

Вельми зручною характеристикою можливості перебігу реакції окислення особливо для складних корозійних систем є величина кисневого потенціалу. Термодинамічною умовою окислення є нерівність вигляду:

$$\pi_{0(z.\phi)} > \pi_{0(Me_xO_y)},$$

де $\pi_{0(z.\phi)}$ - кисневий потенціал газової фази;

$\pi_{0(Me_xO_y)}$ - кисневий потенціал системи ($Me - Me_xO_y$).

Розрахунок кисневих потенціалів газової фази і оксиду металу проводиться із співвідношень:

$$\pi_{0(z.\phi)} = RT \ln p_{O_2},$$

$$\pi_{0(Me_xO_y)} = RT \ln P_{O_2}^{рівн},$$

де p_{O_2} - тиск кисню в газовій фазі;

P_{O_2} - рівноважний тиск кисню в системі ($Me - Me_xO_y$).

Цей принцип використовують для запобігання газовій корозії у ряді технологічних операцій, наприклад, при нагріві металу перед плющенням. Знижуючи парціальний тиск P_{O_2} в газовому середовищі, оберігають метал від окислення при високих температурах.

При **електрохімічній корозії** металів для розрахунків зручно користуватися електрохімічними даними – електродними потенціалами. Термодинамічно можливий процес корозії, для якого дотримується умова

$$\Delta G = -nEF < \Delta 0$$

де ΔG – зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу даного корозійного процесу;

n – число моль-еквівалентів речовин, що беруть участь в реакції, яка відбувається в гальванічному елементі;

$\Delta E = (V_{\kappa})_{обр} - (V_a)_{обр} - E_{ДС}$ елемента, в якому оборотно здійснюється даний корозійний процес;

$(V_{\kappa})_{обр}$ – оборотний потенціал катодної реакції в даних умовах;

$(V_a)_{обр} = (V_{Me})_{обр}$ – оборотний потенціал металу в даних умовах (для сплавів оборотний потенціал анодної складової сплаву в даних умовах);

F – число Фарадея ($F=96500$ Кл/моль-екв);.

Мимовільне протікання корозійного процесу можливе, якщо

$$(V_a)_{обр} < (V_{\kappa})_{обр}$$

Іншим словами, процес електрохімічної корозії термодинамічно вірогідний, якщо в корозійному середовищі присутній окислювач, електродний потенціал якого більш позитивний ніж електродний потенціал металу.

Швидкість корозії і фактори корозії

Весь матеріальний ефект електрохімічної корозії металу є результатом анодного процесу, інтенсивність якого визначається величиною корозійного току I , що протікає між анодними і катодними ділянками поверхні металу. Таким чином, швидкість корозії K пропорційна корозійному струму:

$$K = kI,$$

$$k = \frac{\tau M}{Fn},$$

де τ – тривалість протікання струму, с;

M – атомна вага металу;

F – число Фарадея;

n – валентність металу в умовах корозії;

I – корозійний струм, А (стала сила струму).

Для розрахунку величини локального току Н.Д.Томашов запропонував наступну формулу:

$$I = \frac{V_0^k - V_0^a}{R + P_k + P_a},$$

де V_0^k і V_0^a - початковий потенціал відповідно катоду і аноду даної корозійної системи;

P_k – середня поляризуємость катоду (поляризація) на одиницю величини току, Ом;

P_a – середня поляризуємость аноду, Ом;

R – загальний опір корозійного елемента.

В наведеній формулі

$$P_k = \frac{\kappa_1}{F_k} \qquad P_a = \frac{\kappa_2}{F_a}$$

де κ_1 – коефіцієнт, що характеризує залежність ефективного потенціалу катоду від щільності току;

κ_2 – коефіцієнт, що характеризує залежність ефективного потенціалу анода від щільності току;

F_k – площа катоду;

F_a – площа аноду.

Отже,

$$K = kI = k \frac{V_0^k - V_0^a}{R + P_k + P_a}$$

Максимальний струм локального елемента (при R=0) буде складати

$$I_{\max} = \frac{V_0^k - V_0^a}{P_k + P_a}$$

і, отож

$$K = k \frac{V_0^k - V_0^a}{P_k + P_a}$$

Таким чином, швидкість електрохімічної корозії зростає зі збільшенням початкової різниці потенціалів, зі зменшенням омичного опору і поляризуємості електродів корозійного елементу.

Непостійність умов (змінення поверхні електродів та ін.) в процесі роботи елементу і складність їх обліку не дозволяють практично використовувати наведені способи розрахунку, хоча для ряду простих корозійних систем отримано кількісна збіжність між розрахованими і тими, що спостерігають на практиці, швидкостями корозії. На швидкість корозії впливає багато різних факторів. Усі вони розділяються на дві великі групи: внутрішні і зовнішні фактори корозії. До внутрішніх факторів відносяться: термодинамічна стійкість металу, положення його в періодичній системі елементів, структура, наявність внутрішніх напружень в металі, стан поверхні металу та ін.

4. ХІМІЧНА КОРОЗІЯ

Результатом корозійного процесу є перехід атома металу з металевих ґрат в іонний стан, тобто утворення розчинних, типу окислу, гідроокису або складніших комплексних з'єднань металу. Залежно від шляху, по якому здійснюється

цей перехід, слід розрізняти два основні можливі механізми корозійного процесу - хімічний і електрохімічний.

Під **хімічною корозією** мають на увазі взаємодію металевої поверхні з навколишнім середовищем по механізму хімічних гетерогенних реакцій, тобто коли атом металу з валентними електронами, що знаходяться в його сфері, безпосередньо взаємодіє з молекулою реагенту, наприклад кисню, води, кислоти. Звідси, перехід металу в іонний стан (окислення металу) і відновлення окислювального компонента не є незалежними зв'язаними стадіями, розділеними в часі або просторі (як при електрохімічній корозії), а відбуваються одночасно. В даному випадку не передбачається перехід валентного електрона атома металу до частинки реагенту відновника (акцептору) через компактний метал. Електронний перехід здійснюється безпосередньо від атома металу до акцептора і, отже, цей механізм не вимагає існування вільних електронів в металі і іонів в розчині (хоча їх наявність також не перешкоджає протіканню реакції по цьому механізму).

Прикладом хімічної корозії є взаємодія металу з рідкими неелектропровідними середовищами (бензином, нафтою, розплавленою сіркою та ін.) або сухими газами. Практично найбільш важливим видом хімічної корозії є **газова корозія**, тобто процес окислення металу (взаємодія з киснем) або хімічна взаємодія металів з активними газовими середовищами (сірчистий газ, сірководень, галоїди, водяні пари, вуглекислота і ін.) при підвищених температурах.

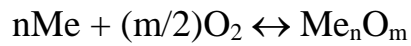
Багато відповідальних деталей інженерних конструкцій сильно руйнуються від газової корозії (лопатки газових турбін, сопла ракетних двигунів, елементи електродвигунів, колосники печей і так далі). Великі втрати від газової корозії несе металургійна промисловість при процесах гарячої обробки металів.

Механізм хімічного (газового) окислення металів представляється в основному як рух дифундуючих часток, що беруть участь в реакції окислення з утворенням продуктів окислення - плівки. Залежно від основного напрямку руху

дифундуєчих часток визначається і зона зростання плівки. Можливі три випадки, що обумовлюють ту або іншу зону зростання плівки: а) зовнішня поверхня плівки - при дифузії іонів металу і електронів через плівку назовні і взаємодії їх з атомами окислювача (киснем повітря); б) межа між плівкою і металом - при дифузії через плівку головним чином окислювача і взаємодії його з металом; в) усередині плівки - при зустрічній дифузії зі відповідними швидкостями металу і кисню. Для більшості реакцій окислення характерний перший випадок, що пояснюється помітно меншою величиною радіусів іонів металу в порівнянні з радіусом іона кисню. У загальному випадку можна вважати, що від металу через плівку дифундують іони металу і електрони, а у зворотному напрямі, вглиб плівки, атоми окислювача. На газову корозію металів окрім розібраних причин, впливають і багато інших чинників, пов'язаних із зовнішніми причинами. Особливо сильно на газову корозію впливає склад газової фази.

На більшості металів при зіткненні з повітрям навіть при кімнатній температурі мимоволі утворюється невидима якнайтонша захисна плівка окисної природи. Така плівка часто значною мірою змінює поведінку самого металу. Так, наприклад, поверхня заліза, отримана у вакуумі, не взаємодіє з концентрованою азотною кислотою, тоді як поверхня заліза, що знаходилася в контакті з повітрям, пасивується в тієї ж кислоті. Товщина природно утворених плівок на металах різна - від мономолекулярної до 400 Å, тобто такі плівки невидимі. Встановлено, що більшість плівок мають кристалічну структуру, проте дуже тонкі захисні плівки, утворені при порівняно низьких температурах, можуть бути і аморфними. Припускають, що якнайтонші плівки безпористі, тоді як тонкі плівки і тим більше плівки середньої товщини і товсті містять найдрібніші пори. У ряді випадків структура захисних плівок не відрізняється від структури відповідного фазового оксиду (наприклад, Fe_2O_3 , Cu_2O). Проте відомі плівки на металах, структура яких помітно відрізняється від фазового оксиду металу.

Найбільш поширені процеси газової корозії в результаті окислення металів при високих температурах киснем повітря по реакції



або киснем топочних газів.

Можливість протікання наведеної реакції залежить від пружності дисоціації оксиду при даній температурі. Якщо пружність дисоціації оксиду мала, то реакція протікає зліва направо. Якщо пружність дисоціації оксиду велика, то окислення не буде, тобто оксид металу при цій температурі існувати не може. Пружність дисоціації оксидів металів зростає з підвищенням температури, тобто термодинамічна спорідненість металу до кисню з підвищенням температури падає.

Проте пружність дисоціації оксиду металу свідчить лише про можливість протікання газової корозії в окислювальному середовищі. Визначальними в розвитку газової корозії є властивості виникаючих захисних плівок, головними з яких є суцільність, однорідність і ступінь їх опіру корозії.

Якщо захисна плівка, що утворилася, суцільна, безпориста, то вона гальмує подальше окислення металу і, навпаки, несучільна, пориста плівка не створює міцного захисту металу від подальшого окислення.

Пілінг і Бедворте вперше встановили наступну закономірність. Метали, для яких відношення об'єму виникаючого оксиду $V_{ок}$ (см³), до об'єму металу V_{Me} (см³), що створює цей оксид, більше одиниці, стійкі в умовах високотемпературного окислення, тобто на них утворюються плівки, що володіють хорошими захисними властивостями.

Наведену закономірність можна представити у вигляді наступного співвідношення:

$$\frac{V_{ок}}{V_{Me}} = \frac{Md_{Me}}{nD_{ок}A} > 1$$

де A – атомна вага металу; d_{Me} – щільність металу, г/см³; M – молекулярна вага оксиду; n – число атомів металу в молекулі оксиду; D – щільність оксиду, г/см³. Це рівняння отримало назву **умови суцільності плівок**.

Внаслідок того, що стійкість металу проти окислення залежить не тільки від суцільності, але й від ряду інших властивостей плівки, рівняння в такому вигляді дозволяє тільки приблизно судити про хімічну стійкість металів в умовах газової корозії.

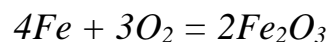
В реальних умовах росту плівки у неї можуть виникати такі внутрішні напруження, що починають руйнувати її і тим самим значно зменшувати її захисні властивості. Отже плівки, для яких $\frac{V_{ок}}{V_{Me}} \gg 1$ не можуть бути захисними, наприклад MoO_3 або WO_3 . Таким чином, приблизно можна вважати, що захисними можуть бути плівки при дотриманні умови

$$2,5 > \frac{V_{ок}}{V_{Me}} > 1$$

Хоча умова суцільності виведена для оксидних плівок, її також можна використовувати і до інших плівок продуктів корозії на металах.

4.1. Газова корозія та її кількісні показники

Газова корозія зустрічається досить часто. З нею ми стикаємося при корозії металів у печах, вихлопних трубах та ін. Найбільш небезпечними для металів компонентами газового середовища є кисень O_2 , пари води H_2O , оксид вуглецю (IV) CO_2 , оксид сірки (IV) SO_2 . Корозійне руйнування заліза і його сплавів на повітрі обумовлено окисленням його киснем:



З підвищенням температури швидкість газової корозії збільшується.

Корозія металу при його нагріванні в печах – це чисто хімічний процес. В результаті хімічної взаємодії заліза з киснем повітря на його поверхні утворюється шар оксидів – окалина. Відношення об'єму оксиду, що утворюється до об'єму вихідного металу (заліза) більше за одиницю, або, іншими словами, шар продуктів корозії (оксидів) виявляється суцільним. Тому кінетика росту плівки оксидів визначається швидкістю дифузії молекул кисню в шарі оксиду (при

більш точному розрахунку необхідно враховувати швидкість дифузії атомів металу, що рухаються назустріч молекулам кисню).

Залежно від місця взаємодії атомів металу з киснем утворюються різноманітні оксиди заліза. На зовнішній стороні плівки оксиду, де є велика кількість кисню, утворюються вищі оксиди Fe_2O_3 , на внутрішній стороні оксидного шару, де кисню менше, утворюється FeO . Відповідно з цими особливостями окалина уявляє собою багат шарове покриття, яке складається з шару FeO , що безпосередньо примикає до металу, шару Fe_3O_4 і зовнішнього шару окалини, що складається з α і γ - Fe_2O_3 . Властивості цих оксидів найвищою мірою залежать від температури. Так, наприклад, FeO (вюстит) стійкий вище $570^\circ C$, а при більш низьких температурах він розпадається на Fe і Fe_3O_4 ($4 FeO = Fe + Fe_3O_4$). Полуторний оксид Fe_3O_4 (магнетит), що утворюється при розпаді FeO , стійкий в окислювальному середовищі, починаючи від кімнатної температури і до $220^\circ C$. При $220^\circ C$ спостерігається перехід магнетиту в γ - Fe_2O_3 , а при підвищенні температури до $550^\circ C$ γ - Fe_2O_3 переходить в α - Fe_2O_3 (гематит). Гематит або немагнітний оксид заліза стійкий до температури плавлення ($1565^\circ C$).

Кількість окалини, що утворюється на поверхні заліза, залежить не тільки від часу, але й від температури.

Масу окалини m ($г/м^2$) можна розрахувати за наступною формулою Марковича:

$$m = 4,3623 - 0,0075\tau^{0,25}(1500 - t),$$

де τ – час, мін; t - температура, $^\circ C$.

Швидкість корозії може бути визначена в результаті вивчення залежності змінення якогось показника процесу в часі. Частіше за все на практиці визначають середню інтегральну швидкість процесу за якийсь час τ :

$$V_{cp} = \Delta y / \Delta \tau$$

де y - характеристика властивостей матеріалу, що змінюється в часі.

Найбільш часто користуються наступними показниками процесу корозії:

1.Глибинний показник корозії:

$$K_n = \Delta\Pi/\Delta\tau,$$

де $\Delta\Pi$ - глибина (середня або максимальна) корозійного руйнування;

$\Delta\tau$ - час корозії.

2. Показник змінення товщини плівки продуктів корозії, що утворюється на металі:

$$K_n = \Delta h/\Delta t,$$

де Δh - змінення товщини плівки продуктів корозії, що утворюється на металі;

Δt - час корозії.

3. Показник змінення маси:

$$K_m = \Delta m/S*\Delta\tau,$$

де Δm – змінення маси кородуючого металу;

S – поверхня корозії;

$\Delta\tau$ – час корозії.

4. Об`ємний показник корозії:

$$K_v = \Delta V/S*\Delta\tau,$$

де ΔV – об`єм газу, що виділяється або поглинається в процесі корозії,

зведений до нормальних умов;

$\Delta\tau$ - час корозії;

S - поверхня корозії.

5. Механічний показник корозії:

$$K_\sigma = (\Delta\sigma/\Delta\tau)*100\%,$$

де $\Delta\sigma$ - відносне змінення характеристики механічної властивості;

$\Delta\tau$ – час корозії.

6. Показник змінення електричного опору:

$$K_R = (\Delta R / \Delta \tau) * 100\%,$$

де ΔR – відносне змінення електроопору зразку;

$\Delta \tau$ - час корозії.

4.2. Вплив зовнішніх і внутрішніх чинників на хімічну корозію

Швидкість і характер процесу хімічної корозії металів залежать від багатьох чинників. **Зовнішніми** називають чинники, пов'язані зі складом корозійного середовища і умовами корозії (температура, тиск, швидкість руху середовища та ін.). **Внутрішніми** називають чинники, пов'язані зі складом і структурою сплаву, внутрішньою напругою в металі, характером обробки поверхні та ін. Розглянемо докладніше головні з них.

1. Температура. Температура дуже сильно впливає на швидкість процесів хімічної корозії металів. З підвищенням температури процеси окислення металів протікають значно швидше, не дивлячись на зменшення їх термодинамічної можливості. Коливання температури, особливо поперемінні нагрівання і охолодження, збільшують швидкість окислення металів, наприклад, заліза і сталей, оскільки в захисній окисній плівці внаслідок виникнення в ній термічної напруги утворюються тріщини і вона може відшаровуватися від металу.

2. Склад газового середовища. Вплив складу газового середовища на швидкість корозії металів великий, специфічний для різних металів і змінюється з температурою. Склад газового середовища має великий вплив на швидкість окислення заліза і сталі. Особливо сильно впливають кисень, з'єднання сірки і водяні пари. Насичення повітря парами води збільшує швидкість корозії сталі в два-три рази. За наявності в газовому середовищі з'єднань сірки залізо і сталь часто піддаються міжкристалітній корозії, особливо при температурах вище 1000 °С. Якщо газовим середовищем є продукти горіння палива, то газова ко-

розія вуглецевих і низьколегованих сталей тим сильніша, чим вище коефіцієнт витрати повітря, з яким згоряє паливо. Присутність в газовому середовищі SO_2 значно збільшує корозію вуглецевих сталей. Значний вплив на корозію сталей і сплавів мають продукти горіння палива, що містять ванадій.

3. Тиск газів. При зниженні парціального тиску окислювального компоненту нижче за тиск дисоціації сполуки, що утворюється, метал стає термодинамічно стійким і його окислення припиняється. Якщо швидкість окислення металу визначається швидкістю поверхневої реакції, то швидкість окислення пропорційна корню квадратному з величини тиску газу. Така закономірність спостерігається, якщо газ впливає на незахищену поверхню металу, тобто у відсутності захисної плівки. Якщо швидкість загальної реакції взаємодії металу з газовою фазою визначається швидкістю процесу дифузії в шарі створеного продукту корозії, то залежність швидкості окислення від тиску окислювального газу може бути абсолютно іншою і різною для різних поверхневих сполук. Швидкість дифузії реагентів в захисних плівках залежить від концентрації в них дефектів. Вплив тиску окислювального газу на концентрацію дефектів також позначається на швидкості дифузії реагентів.

4. Високотемпературна пасивація. По Вагнеру, метал або сплав можна назвати пасивним, коли кількість, принаймні, одного компонента, що витрачається в хімічній або електрохімічній реакції за один і той же час, значно менше при його більшій спорідненості до кисню, чим при меншій. Явище високотемпературної пасивації (тобто значного уповільнення корозійного процесу при тиску вище за критичний) характерне для цілого ряду металів (*Ti, Ni, Cr* і ін.).

5. Швидкість руху газового середовища. Експериментальні дані про вплив швидкості руху газового середовища на швидкість окислення металів, згідно з яким вже при невеликих швидкостях газового потоку досягаються граничні значення швидкості окислення металів при даній температурі, вказують на те, що окислення металів, які створюють при окисленні напівпровідникові

оксиди *p-типу*, контролюється не тільки дифузією реагентів через шар окалини, але й перенесенням окислювача до поверхні розділу окалини - газ, тобто зовнішньою масопередачею. Таким чином, збільшення швидкості руху газового середовища якоюсь мірою еквівалентно підвищенню парціального тиску окислювача.

6. Режим нагріву. Коливання температури при нагріві або експлуатації металів при високих температурах, особливо змінні нагрівання і охолодження, збільшують швидкість окислення металів, наприклад, заліза і сталей, оскільки в захисній окисній плівці унаслідок виникнення в ній термічної напружки утворюються тріщини, і вона може відшаровуватися від металу, тобто порушується збереження захисної плівки у зв'язку з низькою її термостійкістю. У ряді випадків термостійкість може бути підвищена за рахунок внутрішнього окислення сплаву, що сприяє вrostанню окалини в метал.

7. Склад сплаву. Захисні властивості плівки продуктів корозії і, отже, корозійна стійкість сплаву залежать від його складу. Стосовно найбільш важливого і поширеного матеріалу - сплавів на залізній основі і найбільш поширеного процесу хімічної корозії металів - газової корозії - можна відзначити наступне. При високих температурах (від 800°C і вище) зі збільшенням вмісту вуглецю в сталі швидкість її окислення і зневуглецювання зменшується внаслідок більш активного утворення CO , що знижує окислювальний потенціал газової фази. Сірка, фосфор, нікель, марганець практично не впливають на швидкість окислення заліза. Титан, мідь, кобальт, берилій помітно знижують швидкість окислення заліза. А такі елементи, як хром, алюміній, кремній сильно уповільнюють окислення заліза.

8. Структура металу. Характер зміни структурної залежності швидкості окислення заліза в області алотропічного перетворення вказує на те, що при високих температурах більш жаростійкою є аустенітна структура, при якій спостерігається повільніше зростання швидкості окислення із збільшенням температури. Менша жаростійкість двофазних сталей пов'язана з більшою неод-

норідністю захисної окисної плівки, по складу і розподілу в ній внутрішньої напруги, що виникає в процесі її зростання, що приводить до великої неоднорідності захисних властивостей і часткового саморуїнування цієї плівки.

9. Деформація металу. Попередня деформація може впливати на окислення сталі при температурах, що не перевершують температуру возврату або рекристалізації. Встановлено, що попередня деформація металу дещо прискорює окислення в його початковій стадії унаслідок підвищеної енергії металу і впливу на структуру первинної окисної плівки, що утворюється, а розтягуюча напруга збільшує можливість протікання місцевої, зокрема, міжкристалітної, корозії.

10. Характер обробки поверхні металу. Чим ретельніше оброблена поверхня сталі, тим менше швидкість її окислення. Це обумовлено не тільки відмінністю дійсних початкових поверхонь металу, що окислюється, але і гіршим збереженням захисних плівок на нерівних поверхнях, а також збільшенням мікротетерогенності окисної плівки на цих поверхнях, що погіршує її захисні властивості.

4.3. Методи захисту металів від газової корозії

Для захисту металів від найбільш поширеного і шкідливого виду хімічної корозії - газової корозії - існують наступні методи:

1) *жаростійке легування*, тобто введення до складу сплаву компонентів, що підвищують жаростійкість;

2) *захисні покриття*, тобто нанесення на поверхню металевих конструкцій захисного металевого або неметалічного шару;

3) *захисні або контрольовані атмосфери*, тобто штучно створені газові атмосфери. Цей метод застосовують головним чином при термообробці металів;

4) зменшення окислення металів, що досягається різними шляхами, - спалювання палива з недоліком повітря, нагрів в печах з герметичними муфелями, нагрів в рідких середовищах, індукційний нагрів, застосування захисних покриттів і обмазок.

5. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ

5.1. Сутність електрохімічної корозії

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

Прагнення металів переходити з металевого стану в іонне для різних металів різне. Вірогідність такого роду переходи залежать також від природи корозійного середовища. Таку вірогідність можна виразити зменшенням вільної енергії при протіканні реакції переходу в заданому середовищі за певних умов. Але прямого зв'язку між термодинамічним рядом і корозією металів немає. Це пояснюється тим, що термодинамічні дані отримані для ідеально чистої поверхні металу, тоді як в реальних умовах метал укрито шаром (плівкою) продуктів взаємодії металу з середовищем.

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

полягає в їх асиміляції відповідним окислювачем, що створює стійке сполучення.

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

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

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

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

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

$$(V_k)_{обр} = (V_k)^0_{обр} + (RT/nF) 2,303 \lg (a^p_{ок}/a^g_{в})$$

де $(V_k)_{обр} = (V_k)^0_{обр}$ стандартний окислювально-відновлювальний потенціал при $a^p_{ок}/a^g_{в} = 1$;

$a^p_{ок}$, $a^g_{в}$ - активність (приблизно концентрація окиснику і відновнику).

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

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

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

Гомогенні і гетерогенні шляхи електрохімічної корозії.

Причину корозії металів в розчинах, що не містять однойменних іонів, пояснює теорія необоротних потенціалів. Ця теорія розглядає поверхню металів як однорідну, гомогенну. Основною і єдиною причиною розчинення (корозії) таких металів є термодинамічна можливість протікання анодного і катодного актів. Швидкість розчинення (корозії) визначатиметься кінетичними чинниками. Але гомогенну поверхню металів можна розглядати як граничний випадок, який може бути реалізований, наприклад, в рідких металах (ртуть і амальгама металів). Для твердих металів таке допущення буде помилковим, хоч би тому що різні атоми сплаву (і чистого металу) займають різне положення в кристалічній решітці. Найбільш сильне відхилення від гомогенної конструкції спостерігатиметься за наявності в металі чужорідних включень, інтерметаллідів, меж

зерен і так далі В цьому випадку, зрозуміло, поверхня є гетерогенною. Встановлено, що навіть за наявності на поверхні металу неоднорідностей в цілому поверхня залишається екіпотенціальною.

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

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

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

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

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

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

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

5.2. Схема і характерні особливості електрохімічного корозійного процесу

Електрохімічне розчинення металу, що протікає за гетерогенно-електрохімічним шляхом можна представити таким, що складається з трьох основних процесів (рис.5.1):

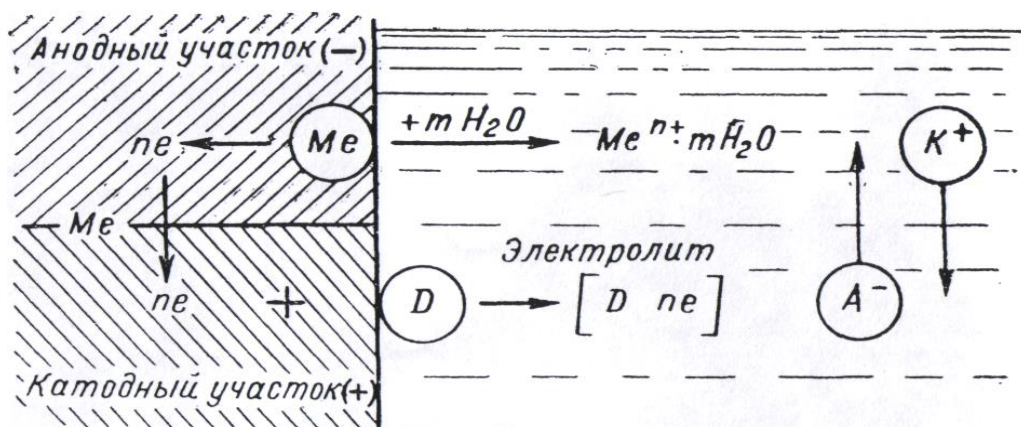


Рис. 5.1 – Схема процесу електрохімічної корозії

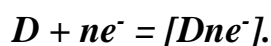
а) анодного процесу – утворення гідратованих іонів металу в електроліті і некомпенсованих електронів на анодних ділянках:



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



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



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

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

Характерними особливостями електрохімічного корозійного процесу є наступні:

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

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

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

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

5.3. Рівняння Нернста для рівноважних потенціалів електродів

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

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

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

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

де F – стала Фарадея;

n – валентність іонів металу, що переходять у розчин;

R – газова стала, дорівнює $8,314 \text{ Дж/}^\circ\text{К}\cdot\text{моль}$.

Для температури 25°C при переході від натуральних логарифмів до десяткових:

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

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

На електродний потенціал сильно впливає склад електроліту, особливо коли на поверхні металу утворюється плівка нерозчинних сполук або якщо розчин містить комплексоутворювач. Так, наприклад, стандартний потенціал алюмінію дорівнює $-1,66 \text{ В}$, в 3%-ному розчині хлористого натрію потенціал алюмінію підвищується до значення $-0,63 \text{ В}$, а в тому ж розчині з добавкою $0,1\% \text{ H}_2\text{O}$ потенціал ще більш зростає до значення $-0,52 \text{ В}$.

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

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

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

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

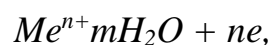
До електролітів другого роду відносяться каломельний, срібний, ртутний лужний та ін.

До рівноважних потенціалів відносяться також так звані окислювально-відновлювальні потенціали (red-ox), які виникають на інертному електроді в результаті усталеної рівноваги якогось окисника з його відновленою формою, наприклад, при протіканні на інертному платиновому електроді оборотної окислювально (ox)-відновлювальної (red) реакції типу $Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$. На електроді устанавлюється рівноважний red-ox – потенціал, значення якого визначається рівнянням (в загальному вигляді):

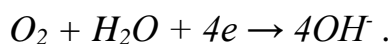
$$V_{redox} = V_{redox}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

де n – валентність окисника.

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



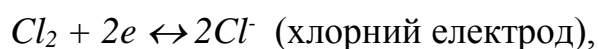
а сприймання їх – іншим процесом, наприклад:



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

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

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



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

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

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

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

$$V_x = ЕДС + V_{cm} (В).$$

5.4. Короткозамкнута гальванічна пара і причини її виникнення

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

У більшості практичних випадків протікання електрохімічної корозії звичайно характеризується локалізацією анодного і катодного процесів на різних ділянках кородуючої поверхні металу, що призводить до нерівномірного або місцевого характеру корозійного руйнування. Ці відмітні за своїми властивостями ділянки корозії на поверхні металу, залежно від своїх розмірів, є короткозамкнутими макрогальванічними (що добре розпізнаються неозброєним оком) або мікрогальванічними (що виявляються лише за допомогою мікроскопу) елементами. Причинами їх виникнення на поверхні розділу фаз «метал–електроліт» можуть бути наступні:

а) неоднорідність металевої фази (макро- і мікрровключення, вихід дислокацій на поверхню металу, анізотропність металевого кристалу, неоднорідність внутрішніх напружень у металі, нерівномірний розподіл на поверхні вторинних продуктів корозії та ін.);

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

в) неоднорідність фізичних умов (різниця в температурі, нерівномірність розподілу променевої енергії, нерівномірність накладення зовнішнього елект-



ричного поля).

Рис 5.2 -

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

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

5.5. Вплив зовнішніх і внутрішніх факторів на швидкість електрохімічної корозії

Швидкість і характер процесу ЕКХ металу залежать від багатьох факторів, що діють одночасно.

Із зовнішніх факторів найбільш вагомий вплив мають рН та температура корозійного середовища, склад і концентрація нейтральних розчинів, концентрація розчиненого кисню, швидкість відносного руху середовища.

1. Вплив рН корозійного середовища. В кожному конкретному випадку за вірогідною корозійною поведінкою того чи іншого металу в залежності від рН середовища можна прослідкувати за відповідною діаграмою, яку побудова-

но в координатах «рівноважний потенціал – рН середовища» при звичайній температурі (*діаграми Пурбе*). Діаграма Пурбе дозволяє однозначно визначити межі корозійної стійкості (або імунітету), в яких окислення металу термодинамічно неможливе, а також прогнозувати межі його пасивного і корозійно-активного стану. Діаграма не завжди може дати однозначну відповідь про корозійну поведінку металу, оскільки вона характеризує його рівноважний стан, а корозійний процес є завжди нерівноважним і таким, що піддається впливу багатьох кінетичних факторів.

Вплив рН на швидкість корозії в значній мірі залежить від природи металу. Залежно від цього для звичайної температури метали можна розділити на п'ять груп.

Група I – благородні метали (*Pt, Au, Ag* та ін.) і, в значній мірі, титан. На корозію цих металів рН не має впливу.

Група II – амфотерні метали, які достатньо стійкі в нейтральному середовищі, але нестійкі в кислих і лужних середовищах. До них відносяться *Zn, Al, Pb, Sn, Bi*.

Група III – метали, що повністю стійкі в кислих і нейтральних, але сильно кородують в лужних середовищах. Такими металами є *Mo, W* і *Ta*.

Група IV – метали, які слабо кородують в нейтральному і лужному середовищах, але швидкість їх корозії підвищується в сильнокислих середовищах. В цю групу входять *Ni, Co, Cd*.

Група V – метали, що нестійкі в кислих середовищах і помірно кородують в нейтральній галузі; в лужному середовищі їх стійкість підвищується, і досягає максимуму при *pH 12 – 14*. До цієї групи відносяться *Mn, Mg, Cr, Cu* і *Fe*.

2. Вплив складу і концентрації нейтральних розчинів солей. В нейтральних середовищах корозія протікає переважно з кисневою деполяризацією. Ступінь впливу нейтральних розчинів солей на швидкість корозії залежить від властивостей продуктів корозії, що утворюються на металі. Трудно-

розчинні сполуки екранують поверхню металу, в результаті чого швидкість корозії зменшується.

Нітрати, хлориди, а часто і сульфати утворюють з металами розчинні сполуки, які не екранують поверхню металу, що сприяє підвищенню швидкості корозії. Активізуюча дія зростає в ряду: іодиди, броміди, хлориди, фториди.

Вплив солей, що схлонні до гідролізу, таких, як хлорид алюмінію і ацетат натрію, залежить від того, наскільки змінився рН середовища після гідролізу.

При підвищенні концентрації нейтральних солей до певних значень звичайно збільшується і швидкість корозії внаслідок підвищення електропровідності розчину, а у випадку хлоридів – також із-за активуючого впливу іонів хлору. При подальшому збільшенні концентрації розчинність кисню, що приймає участь в катодній реакції, падає і швидкість корозії зменшується.

3. Вплив кисню. Швидкість корозії металів в нейтральних розчинах суттєво залежить від концентрації розчиненого в корозійному середовищі кисню, який забезпечує протікання катодної реакції. В більшості випадків кисень поступає з атмосфери, і швидкість корозії, відповідно до механізму дифузійної кінетики електрохімічного процесу, прямо пропорційна його концентрації. Лінійна залежність спостерігається до тих пір, поки не буде досягнуто достатньо високу концентрацію кисню, після чого поверхня металу починає пасивуватися. Вміст кисню в корозійному середовищі залежить як від складу і концентрації солей, так і від температури, умов перемішування та інших факторів, що визначають його розчинність в даному середовищі.

Нерівномірний перенос кисню до поверхні металу викликає місцеву корозію, швидкість якої залежить від ступеню нерівномірності аерації.

4. Вплив температури. Якщо корозійний процес йде з водневою деполяризацією, то при збільшенні температури одночасно підвищується і швидкість корозії. Основною причиною цього є зниження перенапруження катодного процесу, прискорення дифузії і зменшення електричного опору середовища.

Швидкість корозійних процесів, що протікають з кисневою деполяризацією, при значному підвищенні температури знижується внаслідок зменшення розчинності кисню. Підвищення температури іноді призводить до пасивування металу.

5. Вплив швидкості відносного руху корозійного середовища. Швидкість корозії не залежить від того, що знаходиться в русі – метал чи корозійне середовище. Швидкість відносного руху суттєво впливає на корозійні процеси, що йдуть з кисневою деполяризацією, тому що завдяки руху концентрація кисню в приелектродному шарі збільшується. Продукти корозії, що пасивують поверхню металу, внаслідок руху відшаровуються, що призводить до підвищення швидкості корозії. При великих швидкостях відносного руху підвищення концентрації кисню може призвести до пасивації поверхні металу. При дуже великій швидкості спостерігається корозійна ерозія, т. є. комбіноване електрохімічне та ерозійне руйнування металу.

Внутрішніми факторами, що мають суттєвий вплив на швидкість корозії металу, є його термодинамічна стійкість і положення в періодичній системі Менделєєва, тип і структура сплаву і механічний фактор.

6. Термодинамічна стійкість металу. Термодинамічно стійкий метал не кородує. Для оцінки можливості самочинного корозійного руйнування металу необхідно визначити знак змінення ізобарно-ізотермічного потенціалу цього процесу і порівняти значення оборотних потенціалів катодного і анодного процесів $(V_K)_{обр}$ і $(V_A)_{обр}$. Відповідні розрахунки показують, що в атмосфері повітря і водних розчинів електролітів більшість металів термодинамічно нестійкі. Так, якщо *Ag*, *Cu*, *Pb* і *Hg* не схильні до корозії з водневою деполяризацією, то в присутності кисню усі вони термодинамічно нестійкі, оскільки можлива їх корозія внаслідок кисневої деполяризації.

Термодинамічна стійкість металів залежить від їх рівноважних потенціалів, але ця залежність не визначає однозначно швидкість їх корозії. Це можна пояснити відмінностями в протіканні реального та ідеального процесів корозії.

Більш точну характеристику стійкості металів дають діаграми Пурбе, які відображають термодинамічну стійкість металу при визначених величинах pH і концентрації корозійного середовища.

Вплив кінетичних факторів і забруднюючих домішок також перешкоджає однозначному термодинамічному прогнозуванню корозійної поведінки металів в конкретному корозійному середовищі.

7. Положення металу в періодичній системі. Положення металу в періодичній системі дає можливість зробити лише загальну оцінку його корозійної поведінки, але не дозволяє точно охарактеризувати корозійний процес.

Найбільш нестійкі до корозії метали підгруп *A I* і *II* груп періодичної системи – лужні та лужноземельні метали.

Метали підгруп *A*, починаючи з другої, схильні утворювати пасивні плівки або плівки труднорозчинних вторинних продуктів корозії. Здатність пасивуватися у цих металів зменшується з підвищенням порядкового номеру.

Корозійна стійкість металів підгруп *B* в значній мірі визначається їх термодинамічною стійкістю (яка зростає в кожній підгрупі зверху донизу, тобто зі збільшенням їх атомного номеру) і більш рідко – захисними плівками, що утворюються на металі (наприклад, $AgCl$, $Zn(OH)_2$, $PbSO_4$).

Найбільш корозійностійкі метали знаходяться внизу групи переходних елементів (*Os*, *Ir*, *Pt*) і в групі *IB* (*Au*).

8. Тип сплаву. Для багатофазних сплавів, що уявляють собою механічну суміш, швидкість корозії залежить від масового співвідношення фаз, які виступають в ролі катоду і аноду, а також від їх взаємного розташування. Якщо фази розподілені нерівномірно, а вміст компоненту, що служить анодом, незначний, то в цьому випадку переважає загальна корозія, яка з плином часу уповільню-

ється. При нерівномірному розподіленні анодної фази спостерігається локальна корозія, і за тривалий час з`являються глибокі і небезпечні каверни. Дрібнозерниста структура евтектичної і евтектоїдної сумішей більш сприятлива для корозії і призводить до її пришвидшення.

Для однофазних сплавів типу твердих розчинів швидкість корозії змінюється скачкоподібно і монотонна залежність від складу сплаву не спостерігається.

Механізм порогової стійкості складається в блокуванні атомів металу, що кородує, атомами більш благородного металу за умови, що атоми захисного металу не дифундують, як це буває при нагріванні сплаву.

9. Межі стійкості твердих розчинів. Тамман встановив, що корозійна стійкість твердих розчинів, повністю гомогених і за відсутності помітної дифузії, при легуванні менш стійкого металу більш стійкими змінюється не безперервно, а стрибками. Різке змінення корозійної стійкості відбувається, коли концентрація легуючого елемента досягає $1/8$ атомної частки або величини, що кратна цьому числу, тобто $2/8$, $3/8$, $4/8$ і т.д. – *правило $n/8$ Таммана*. Правило $n/8$ Таммана було підтвержено великою кількістю прикладів, у тому числі і на технічних сплавах, що мають схильність до пасивації - $Fe + Si$, $Fe + Cr$, $Cu + Au$, $Zn + Au$, $Mg + Cd$ та ін.

За умови помітної дифузії в сплаві різких меж стійкості не спостерігається, що можна пояснити явищем разупорядочення.

Правило $n/8$ Таммана дозволяє раціонально коректувати вміст легуючого елемента твердого розчину, що вводять з метою підвищення корозійної стійкості сплаву.

10. Механічний фактор. Під цим терміном мають на увазі вплив на метал механічних навантажень – постійних або періодичних, внутрішніх або зовнішніх напружень. Механічний фактор збільшує термодинамічну нестабіль-

ність металу і може призвести до зламання цілісності захисних плівок на його поверхні.

Корозія під напруженням виникає при комбінованому впливі на метал постійного розтягуючого зусилля і корозійного середовища і викликає корозійне розтріскування. Цьому виду корозії підлягають високолеговані хромісті сталі і нікель в розчинах їдкого натру. Розтягуючі напруження можуть виникати в результаті холодної обробки, наприклад, при глибокому витяганні металу, або при зварюванні в зоні термічного впливу на відстані декількох міліметрів від зварного шву.

Корозійна стомленість, що виникає при комбінованому впливі корозійного середовища і періодичного або знакоперемінного механічного діяння, різко погіршує механічні характеристики металу. Стійкість металів проти корозії під напруженням і корозійна стомленість залежать від ряду технологічних і конструктивних факторів, таких, як температура, перемішування корозійного середовища, аерація і конструкційні особливості деталей і вузлів.

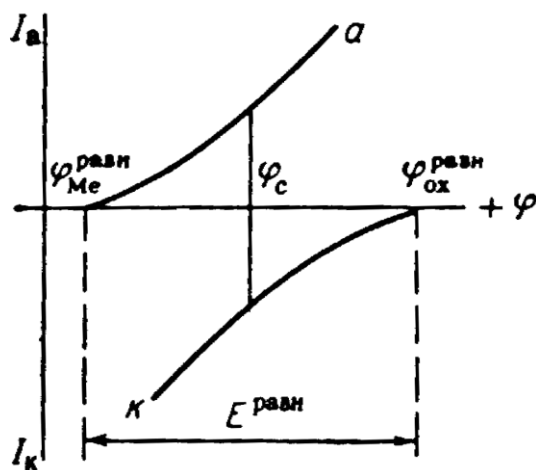
5.6. Полярізаційні діаграми

Розглянемо схему корозійного процесу. Його складність полягає в тому, що на однієї й тієї ж поверхні відбуваються одночасно два процеси, протилежні за своїм хімічним змістом: окислення металу і відновлення окиснику. Ці два процеси повинні протікати поєднано, щоб зберігалася рівність числа електронів, що віддає метал і тих, що приєднуються до окиснику в одиницю часу. Тільки в цьому випадку може наступити стаціонарний стан.

Електрохімічний механізм протікання процесу передбачає, що окислення і відновлення підпорядковуються властивим їм залежностям між потенціалом і струмом, де струм виражає швидкість процесу. Кінетика корозії визначається кінетикою окислення металу і відновлення окиснику. Необов'язково, щоб ці два процеси відбувалися на одній точці поверхні металу. Електрон, що звільнено з металу в одній точці, може переміщатися в сусідню і там приєднуватися до окисника. Переміщення електрону в межах металу на малі відстані відбувається

практично безперешкодно, внаслідок високої електронної провідності. Точки, в яких здійснюються елементарні акти окислення і відновлення, можуть мігрувати на поверхні металу, мінятися місцями та ін., підпорядковуючись законам випадковості. Під впливом різноманітних причин вони можуть бути залишені на поверхні, і призводити до місцевої корозії. Це особливо властиво поліфазним сплавам.

Незалежне, але сумісне протікання процесів окислення і відновлення дозволяє розглядати корозію за допомогою анодних і катодних поляризаційних кривих. На рис.1 показана корозійна діаграма для металу і окисника. Щоб окислення металу окисником було можливим, $\varphi_{Me}^{рівн}$ повинен бути більш негативним, ніж $\varphi_{Ox}^{рівн}$.



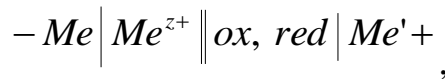
а – анодна крива; к – катодна крива;

$\varphi_{Me}^{рівн}$, $\varphi_{Ox}^{рівн}$ – рівноважні потенціали металу і окисника;

φ_c – стаціонарний потенціал металу, що кородує.

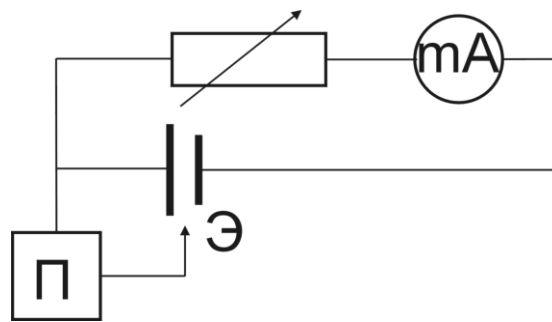
Рис. 5.3 - Найпростіша корозійна діаграма

Спробуємо відокремити просторово метал від окиснику. Для цього побудуємо, наприклад, гальванічний елемент виду:



де Me - активний метал, який може окислюватися; ox і red – окислена і відновлена форма окиснику; Me' - деякий “гіпотетичний” інертний метал, який не може окислюватися даним окисником, але на якому кінетика процесу $ox \rightarrow red$ така ж, як і на активному металі Me .

Для одержання корозійної діаграми необхідно побудувати електричне коло, що зображено на рис. 5.4. Для побудови залежності $I = f(\varphi)$ проводять декілька вимірювань, міняючи величину опору, і відповідно, спостерігаючи за зміненням сили струму, а також потенціалу в колі. Графік подібної залежності зображено на рис. 5.3.



Э – електрод порівняння, mA – міліамперметр, П – потенціометр

Рис. 5.4- Схема електричного кола з можливістю регулювання опору, що використовується для отримання даних для побудови поляризаційної діаграми

При розімкненому колі ми виміряли би ЕДС $E = \varphi_{Ox}^{pien} - \varphi_{Me}^{pien}$, що є мірою максимальної роботи процесу окислення металу $-\Delta G$. Як відомо, що $-\Delta G = EnF$, де nF – кількість електрики, що пов'язана з реакцією на електродах і числом молей компонентів, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам. При цьому сила току $I_k = I_a = 0$ (або має дуже мале значення), і тому забезпечено оборотне протікання процесу, тобто виконання максимальної роботи $-\Delta G$. Причиною протікання реакцій окислення металу і відновлення окиснику є змі-

нення термодинамічного потенціалу. В цьому співвідношенні $E = \varphi_{Ox}^{рієн} - \varphi_{Me}^{рієн}$ має велике значення і визначає термодинамічну можливість корозії.

Якщо не використовувати гальванічний елемент, а просто занурити метал в розчин, що вміщує окисник, то стаціонарний стан буде можливим тільки в тому випадку, якщо швидкість реакції окислення металу (1) буде дорівнювати швидкості відновлення окиснику (2).

Це означає, що при стаціонарному потенціалі φ_c швидкість анодного процесу (окислення) дорівнює швидкості катодного процесу (відновлення). Рівність швидкостей реакцій (1) і (2) виражено на рис.5.3. рівністю ординат (сил струму), що відповідають φ_c . Необхідно підкреслити, що в цьому випадку немає електричного струму, доступного безпосередньо вимірюванню. Термін «струм» означає, що число часток (або грам-часток), що прореагувало на поверхні металу можна виразити в одиницях сили струму. Якщо площа поверхні електроду ω , то $i_a = \frac{I_a}{\omega_a}$ і $i_k = \frac{I_k}{\omega_k}$, де i_a і i_k - щільності анодного і катодного струму, відповідно. Для розглянутого випадку умову стаціонарності можна виразити через $I_a = I_k$ або через $i_a = i_k$, якщо прийняти, що обидві реакції протікають на поверхні однієї і тієї ж величини ω .

На рис. 5.5. зображені анодна a і катодна k поляризаційні криві для даного металу в розчині певного складу і для даного окиснику на поверхні того ж металу. Наклон кривих a і k визначає кінетику процесу. Таким чином, малюнок містить відомості про термодинамічну можливість корозії даного металу деяким окисником і про швидкість цього процесу, що визначається кінетикою реакцій (1) і (2), тобто залежністю їх швидкостей від зміщення відповідних потенціалів від рівноважного значення. Корозія можлива тільки в тому випадку, якщо $-\Delta G > 0 (E > 0)$. Якщо $E < 0$ і $\varphi_{Ox}^{рієн} - \varphi_{Me}^{рієн} < 0$ або $\varphi_{Me}^{рієн} > \varphi_{Ox}^{рієн}$, то окислення металу неможливе (рис.2).

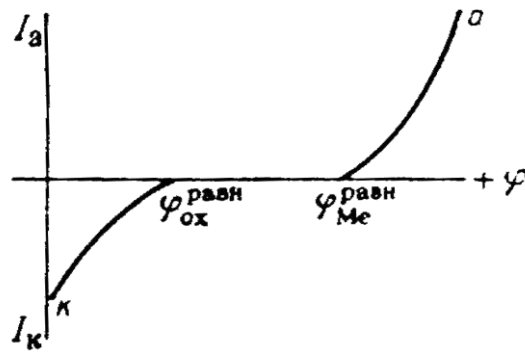


Рис. 5.5 - Поляризаційні криві, що відповідають випадку, коли $\varphi_{Me}^{ривн} > \varphi_{Ox}^{ривн}$; при цьому $E < 0$ і корозія металу даним окисником неможлива

Легко зрозуміти, що при даному $-\Delta G$ швидкість корозії може бути різною, якщо поляризаційні криві a і κ йдуть з різними нахиленнями. Та крива, яка відповідає більш високому перенапруженню (йде більш полого), буде визначати в основному швидкість процесу. Так, при великому перенапруженні реакції (2) отримаємо випадок так званого катодного контролю, коли кінетика визначається швидкістю катодної реакції; при цьому φ_c близький до $\varphi_{Me}^{ривн}$. При великому перенапруженні реакції (1) отримаємо анодний контроль; при цьому φ_c близький до $\varphi_{Ox}^{ривн}$ (рис.5.6).

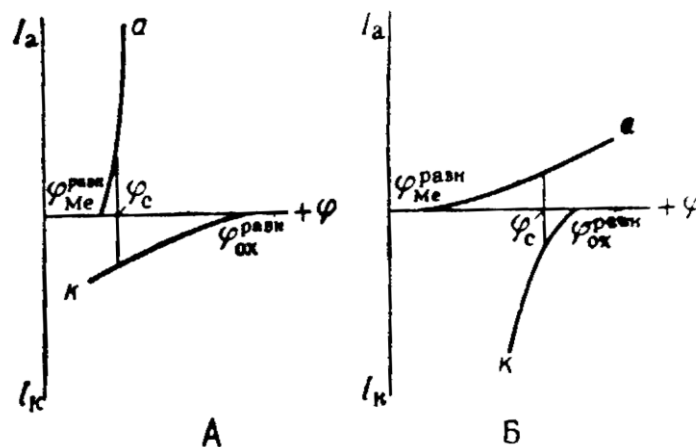


Рис. 5.6 - Корозійні діаграми, що відповідають катодному контролю (А) и анодному контролю (Б)

На рис. 5.3 і 5.5 ми бачимо, що окисник, відновлюючись, примушує потенціал металу здвигатися від рівноважного в сторону більш позитивних значень. Можна сказати, що метал поляризований окисником, якщо під поляризацією розуміти нав'язування електроду потенціала, що відрізняється від рівноважного.

Вельми розповсюджений і інший метод зображення корозійних діаграм, що запропоновано Ю. Р. Евансом. В цьому методі струм, що відображає швидкість окислення і відновлення, відкладається в одному напрямку і приймається за аргумент (абсциса). Потенціал (ордината) відкладається так, що іноді уверх росте позитивне значення, а іноді – негативне. Легко переконатися, що всі способи відображення корозійних діаграм по суті рівноцінні.

5.7. Поляризація і деполяризація ЕХК

В більшості випадків електрохімічної корозії металів основними гальмуючими явищами, які встановлюють їй певну кінцеву швидкість, є явища поляризації. Розглянемо коротко суть цього явища.

Якщо електроди оборотного гальванічного елемента з потенціалами в разомкнутому стані $(V_a)_{обр}$ і $(V_k)_{обр}$ і опір електrolиту між ними в електричному колі R замкнути і виміряти стале значення сили струму I' , то виявиться, що ця сила буде мати значення значно менше за те, що розраховано за законом Ома:

$$I' \neq \frac{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}}{R}$$

Оскільки практично $R = \text{const}$, причину нерівності слід шукати в чисельнику дробу. І, дійсно, вимірювання показують, що потенціали електродів, через які

проходить при їх роботі електричний струм, відрізняються від потенціалів електродів при $I=0$, а саме: потенціал аноду при проходженні через нього струму стає більш позитивним, а потенціал катоду – більш негативним:

$$V_a = (V_a)_{обр} + \Delta V_a$$

$$V_k = (V_k)_{обр} - \Delta V_k$$

де: V_a і V_k – сталі електродні потенціали при даному значенні струму, що називаються ефективними;

ΔV_a і ΔV_k – зміщення потенціалів аноду і катоду.

Це змінення потенціалів, а, отже, і їх різниці, що призводить до зменшення сили струму, називають **поляризацією**.

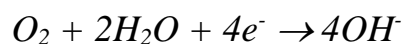
Поляризація є наслідком відставання електродних процесів від перетоку електронів в гальванічному елементі.

Явище поляризації окремих електродів і гальванічного елементу в цілому сильно гальмує роботу елементу, в 100 і в 1000 разів зменшує швидкість електрохімічної корозії, а тому вивчення факторів, що впливають на здатність поляризуватися, має велике значення.

5.8. Корозія металів з кисневою деполяризацією

При наявності в розчині газоподібного кисню і неможливості протікання процесу корозії з водневою деполяризацією основну роль деполяризатора виконує кисень. Корозійні процеси, в яких катодна деполяризація здійснюється розчинним в електроліті киснем, називають процесами *корозії металів з кисневою деполяризацією*.

Загальна схема кисневої деполяризації зводиться до відновлення молекулярного кисня до іону гідроксиду:



Протікання процесу корозії металу з кисневою деполяризацією згідно з рівнянням можливе за умови:

$$V_{(Me)обр} < (V_{O_2})_{обр}$$

де $(V_{O_2})_{обр}$ – оборотний потенціал кисневого електроду, що дорівнює:

$$(V_{O_2})_{обр} = (V_{O_2})_{обр}^0 + (RT/4F)2,303 \lg(P_{O_2}/P_{OH^-})$$

Значення оборотних потенціалів кисневого електроду при 25 °С і різних рН середовища і тиску (P) наведені в табл. 5.1.

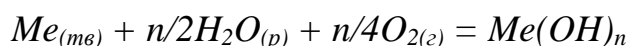
Таблиця 5.1 - Оборотні потенціали кисневого електроду в різних умовах

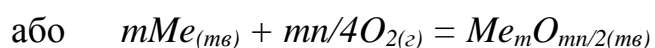
P (атм)	V, В, при рН середовища		
	рН = 0	рН = 7	рН = 14
0,21	+ 1,218	+ 0,805	+ 0,391
1	+ 1,229	+ 0,815	+ 0,400

Корозія металу з кисневою деполяризацією в більшості практичних випадків відбувається в електролитах, що стикаються з атмосферою, парціальний тиск кисню в якій $P=0,21$ атм. Отож, визначення термодинамічної можливості протікання такого процесу слід проводити з урахуванням реального парціального тиску кисню в повітрі. Оскільки значення V дуже позитивні, то умови додержуються в дуже багатьох випадках.

З кисневою деполяризацією протікають атмосферна корозія, корозія в прісній, морській воді і в нейтральних розчинах солей, ґрунтова корозія, в розплавлених солях та ін.

В наступній таблиці 5.2 наведені значення ЕДС і змінення ізобарно-ізотермічних потенціалів корозійних процесів з кисневою деполяризацією:





Таблиця 5.2 - ЕДС і змінення ізобарно-ізотермічних потенціалів корозійних процесів з кисневою деполяризацією при 25 °С і рН=7

Метал	Твердий продукт корозії	$(E)_{\text{обр}} = (V_{\text{O}_2})_{\text{обр}} - (V_{\text{Me}})_{\text{обр}}$	ΔG , кДж/Г·екв Ме
Mg	Mg(OH)	+3,104	-71,6
Mn	MnO ₂	+1,11	-25,6
Zn	Zn(OH) ₂	+1,636	-37,7
Fe	Fe(OH) ₂	+1,268	-29,2
Cu	CuO	+0,648	-14,9
Cu	Cu(OH) ₂	+0,615	-14,2
Ag	Ag ₂ O	+0,047	-1,1

Вивчення відновлення кисню на неблагородних металах (а саме вони викликають найбільшу цікавість з точки зору корозії) утруднюється тим, що при катодній поляризації електроду метал може мати потенціал більш позитивний, ніж рівноважний і, отож, підлягає окисленню (іонізації).

При катодній поляризації в певному інтервалі потенціалів будуть відбуватися одночасно два процеси: відновлення кисню і окислення металу. Окислення металу припиниться тоді, коли потенціал металу буде дорівнювати або стане більш негативним, ніж рівноважний потенціал металу. Ці обставини утруднюють вивчення процесів кисневої деполяризації.

Схема катодного процесу кисневої деполяризації

Катодний процес з кисневою деполяризацією включає наступні послідовні стадії:

- 1) Розчинення кисню повітря в розчині електроліту.

2) Транспортування розчиненого кисню в розчині електроліту (за рахунок дифузії або перемішування) до шару Прандтля.

3) Перенос кисню в частині шару Прандтля $\Pi(\delta)$ в результаті руху електроліту.

4) Перенос кисню в дифузійному шарі електроліту товщиною δ або в плівці продуктів корозії металу до катодних ділянок поверхні.

5) Іонізація кисню:

а) в нейтральних і лужних розчинах $O_2 + 4e + 2 H_2O = 4OH^-$ (водн)

б) в кислих розчинах $O_2 + 4e + 4 H^+$ (водн) = $2H_2O$

6) Дифузійний або конвективний перенос іонів OH^- від катодних ділянок поверхні металу вглиб електроліту.

В реальних умовах корозії металу найбільш утрудненими стадіями процесу є:

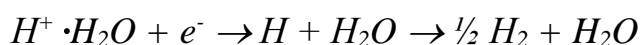
а) реакція іонізації кисню на катоді. Полярізацію, що виникає при цьому, називають перенапруженням кисню. Говорять, що процес йде з кінетичним контролем.

б) дифузія кисню до катоду, або перенапруження дифузії. В цьому випадку, говорять, що процес йде з дифузійним контролем.

Можливі випадки, коли обидві стадії - іонізація кисню і дифузія кисню, впливають на процес. Тоді говорять про кінетично-дифузійний контроль.

5.9. Електрохімічна корозія з водневою деполяризацією

Процеси корозії металів, у яких катодна деполяризація здійснюється іонами водню, прийнято називати *корозією металів з водневою деполяризацією*. В кислих середовищах корозія протікає внаслідок разряду іонів водню з утворенням газоподібного водню на катодних ділянках:



Основною умовою протікання процесів корозії з водневою деполяризацією є те, що потенціал анодної ділянки повинен бути більш негативним, ніж потенціал рівноважного водневого електроду. В зв'язку з більш негативним значенням $(V_{H_2})_{обр}$ корозія металів з водневою деполяризацією є термодинамічно менш вірогідним процесом, ніж корозія металів з кисневою деполяризацією.

Фактори, що впливають на значення рівноважного потенціалу водневого електроду, наступні: концентрація водневих іонів (рН), тиск газоподібного водню і температура.

Зі зменшенням тиску газоподібного водню рівноважний потенціал (ϕ_H) стає більш позитивним.

Таким чином, швидкість корозії металу, що протікає з водневою деполяризацією, визначається:

- а) зовнішніми умовами, що впливають на рівноважний потенціал водневого електроду;
- б) опір в електричному колі мікроелементу;
- в) природою катодних ділянок на поверхні металу;
- г) співвідношенням площі анодів і катодів.

Корозія металів з водневою деполяризацією в більшості випадків має місце в електролітах, що стикаються з атмосферою, парціальний тиск в якій дорівнює $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм}$. З водневою деполяризацією кородують метали, що стикаються з розчинами кислот, наприклад, сталі залізничні цистерни, в яких перевозять кислоти, металеві баки та різноманітні апарати на хімічних заводах, металеве обладнання травильних відділень прокатних цехів і цехів гальванічних покриттів, в яких здійснюється кислотне травлення окалини, металеві вироби, що травлять у кислотах. Із технічних металів в нейтральних і лужних середовищах тільки магній кородує з водневою деполяризацією.

Схема катодного процесу водневої деполяризації

Катодний процес з водневою деполаризацією складається з наступних послідовних стадій:

1) Дифузія гідратованих іонів водню $H^+ \cdot H_2O$ до катодних ділянок поверхні металу.

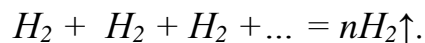


3) Розчинення і дифузія частки Н-атомів в металі.

4) Рекомбінація (молізація) водневих атомів: $H_{адс} + H_{адс} = H_2$ або електрохімічна десорбція: $H_{адс} + H^+ \cdot H_2O + e^- \rightarrow H_2 + H_2O$.

5) Дифузія і перенос конвекцією водню від катодних ділянок в глибоку розчину, а потім його дифузія в повітря.

6) Утворення і відрив пухирців водню від поверхні металу:



5.10. Перенапруження водню

Головними причинами катодної поляризації, тобто відставання процесу асиміляції електронів від надходження їх на катодні ділянки, є наступні:

а) уповільненість катодної реакції, яка призводить до перенапруження водню;

б) *концентраційна поляризація* по молекулярному водню внаслідок уповільненості процесу відводу молекулярного водню, що утворюється, з поверхні металу, яка спостерігається до насичення приелектродного шару воднем, коли стає можливим відділення його в виді пухирків.

Електрохімічну поляризацію внаслідок уповільненості катодного деполаризаційного процесу називають **перенапруженням водню**, абсолютну величину якого позначають грецькою буквою η :

$$(\Delta V_k)_{э-х} = \eta.$$

Перенапруження водню залежить від катодної щільності струму, матеріалу катода, стану його поверхні (враховуючи адсорбцію на катодній поверхні різних речовин), температури та ін.

При дуже малих щільностях катодного струму (орієнтовно при $i_k < 10^{-2}$ a/m^2) перенапруження водню лінійно залежить від нього:

$$\eta = k_3 i_k$$

де k_3 – стала величина, що залежить від матеріалу і стану поверхні катоду, температури та ін.

При невеликих щільностях струму перенапруження водню можна виразити логарифмічним рівнянням (рівняння Тафелю):

$$\eta = a_3 + b_3 \lg i_k$$

де a_3 – стала величина, що залежить від матеріалу і стану поверхні катоду, температури та ін.,

b_3 – стала величина, що зв'язана з механізмом виникнення перенапруження водню.

Характерні особливості корозії металів з водневою деполяризацією наступні:

1. Менша, ніж при корозії з кисневою деполяризацією, залежність від перемішування електроліту (порівнянно незначна іонна, при помітній газовій концентраційній поляризації), особливо в розчинах кислот;
2. Більша залежність від кислотності розчину, оскільки зі зменшенням рН: а) $(V_{H_2})_{обр}$ стає більш позитивним; б) перенапруження водню в кислих розчинах знижується, а в лужних – росте;
3. Більша залежність від природи і вмісту катодних домішок: чим нижче перенапруження водню на катодних домішках і чим вище їх концентрація, тим більше швидкість корозійного процесу;
4. Протікання процесу з прискоренням, що зв'язано з полегшенням разряду водневих іонів в результаті збільшення числа мікрокатодів на поверхні металу за рахунок оголювання нових катодних ділянок по мірі розчинення металу.

У металів з високим перенапруженням водню (наприклад, *Hg*, *Pb*) найбільш уповільненою стадією катодної реакції є разряд водневих іонів, в той час як у металів з низьким перенапруженням водню (наприклад, *Pt*, *Pd*) такою стадією є рекомбінація водневих атомів, а у декотрих металів (наприклад, *Fe*) перенапруження водню обумовлено уповільненістю обох цих стадій.

При значній утрудненості реакції рекомбінації водневих атомів і електрохімічної десорбції зростає можливість розчинення $H_{адс}$ в металі і наступної дифузії водню в глибок металу, що часто призводить до появи водневої крихкості металу.

5.11. Катодні включення в металах та їх роль в розвитку електрохімічної корозії

Катодні включення (наприклад, *Cu*, *Pd*) помітно підвищують корозійну стійкість залізовуглецевих сплавів навіть при незначному їх вмісті (десяті долі %). В процесі корозії медістої сталі в електроліт (зволожені продукти корозії) переходить і залізо, і мідь, але іони міді, які є по відношенню до заліза катодними деполаризаторами, розряджаються і виділяються на його поверхні в виді тонкодисперсної міді. Мідь є вельми ефективним катодом за певних умов (підвищеної концентрації окиснику – кисню у поверхні металу, що має місце при вологій атмосферній корозії і відсутності депасивуючих іонів) сприяє пасивації заліза відповідно до електрохімічного механізму. В умовах атмосферної корозії вплив палладію на корозійну стійкість сталі аналогічно впливу міді.

Гетерогенність складно впливає на корозійну стійкість сплавів. Доволі розповсюджена думка про те, що гетерогенність є першопричиною електрохімічної корозії металів і що будь-які (або тільки катодні) домішки призводять до зменшення корозійної стійкості металів і сплавів, невірнo. Першопричина електрохімічної корозії, як вже було зазначено, - їх термодинамічна несталість

в даних корозійних умовах. Що ж торкається впливу гетерогенності на корозійну стійкість металів, то розглянемо його на прикладі катодних включень.

Вплив катодної структурної складової сплаву на корозійну стійкість залежить від характеру контролю корозійного процесу:

- Якщо корозійний процес контролюється переважно перенапруженням катодної реакції (корозія металів в неокислювальних кислотах або енергично перемішуваних нейтральних розчинах), то катодні включення, наприклад карбідів в сталі, графіт в чавуні, SiAl_2 в дюралюмінії, полегшують протікання катодного процесу за рахунок зменшення його перенапруження, і, тим самим, збільшуючи швидкість корозії сплаву;

- Якщо корозійний процес контролюється переважно дифузією катодного деполяризатора (корозія металів в нерухомих нейтральних розчинах), то введення катодних домішок в особливо чисті метали призводить до збільшення шляхів дифузії деполяризатора, а, отож, і швидкості корозії сплаву; однак, починаючи з декотрого ступеню катодної гетерогенності, що відповідає технічній чистоті металів, спостерігається незначний вплив катодної структурної складової на швидкість процесу;

- Якщо має місце катодний дифузійно-кінетичний контроль протікання корозійного процесу, то катодна структурна складова збільшує швидкість корозії сплаву, але менше, ніж при чисто кінетичному контролі;

- Якщо корозійний процес протікає в умовах можливого пасивування анодної фази, то катодна структурна складова може додатковою анодною поляризацією полегшити настання пасивації анодної фази і тим самим сильно знизити швидкість корозії сплаву.

5.12. Пасивний стан металів

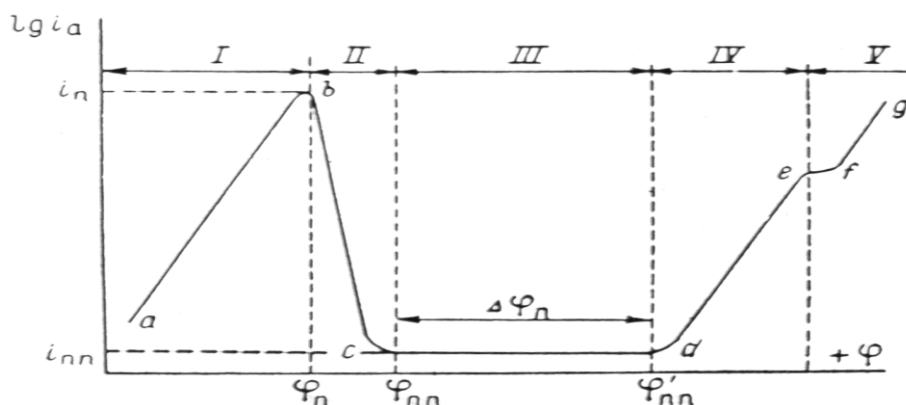
Давно відомо, що швидкість корозії багатьох металів часто значно менше в розчинах сильних окисників, ніж в розчинах окисників більш слабких. До цієї групи металів відносяться такі метали, як залізо, хром, нікель, титан, цирконій, алюміній і багато інших. Різке зменшення швидкості корозії (на декілька порядків) в сильних окисниках, яке, здавалось би, суперечить термодинамічним властивостям металу і окисника, називається **пасивацією**, а стан металу – **пасивним**.

Деякі метали знаходяться в пасивному (або близькому до пасивного) стану навіть в таких слабких окисниках, як вода. Це дає можливість на практиці використовувати як конструкційні матеріали магній, титан, алюміній та ін.

М.В. Ломоносов був, певне, першим дослідником, що звернув увагу на пасивність заліза в концентрованій азотній кислоті. Залізу присвячено також спостереження М.Фарадея і Х.Шенбейна. М.Фарадей зробив дивовижно далекоглядну спробу пояснити пасивність заліза утворенням на поверхні шару (плівки) оксиду або ж існуванням поверхневих атомів металу в такому стані, яке рівноцінно окисленню.

Дуже велике практичне значення пасивності, яке часто визначає можливість отримання сплавів, хімічно стійких в агресивних середовищах, викликало величезну кількість досліджень, присвячених вивченню пасивного стану. Якщо відкинути деякі несуттєві відмінності, що були висловлені на основі порівняння експериментальних даних, і сказати, що пасивний стан обумовлено утворенням дуже тонкої плівки оксиду, що уявляє собою окрему фазу, або шару хемосорбованого кисню, а може бути й інших часток. Обмежимося уявленням про якийсь кисневий «бар'єр», що утворюється на поверхні металу в додатному окиснику і сильно гальмує анодний процес.

На рис.5.6 наведено анодну криву, яку ми докладно розглянемо.



I – активне розчинення; II – переход до пасивного стану; III – пасивність;
IV – перепасивація; V – виділення кисню

Рис. 5.7 - Повна анодна поляризаційна крива

Активне розчинення продовжується до потенціалу, що відповідає точці *b*. При цьому струм дорівнює критичному струму пасивації i_{II} , а потенціал позначено символом φ_I . На ділянці *bc* (в інтервалі потенціалів $\varphi_{II} - \varphi_{III}$) відбувається пасивація. φ_{III} і i_{III} можна назвати потенціалом і струмом повної (найкращої) запасивованості. Ця назва не цілком точна, оскільки на реальних поляризаційних кривих лінія *cd* рідко буває строго горизонтальною; але порівняно невеликими варіаціями струму i_{III} в інтервалі *cd* часто можна зневажати.

Потенціал φ_{II} і струм i_{II} є важливими характеристиками електроду, які показують, наскільки легко метал переходить до пасивного стану. Чим більш негативний φ_{II} і чим менше i_{II} , тим легше настає пасивність. Інтервал потенціалів $\Delta\varphi_{II}$ відповідає умовам, за яких зберігається пасивний стан. Чим більше $\Delta\varphi_{II}$, тим в більш широких межах змінення потенціалу буде зберігати пасивний стан. Вище потенціалу φ'_{III} швидкість окислення знову зростає (ділянка *ce*) і метал опиняється в області перепасивації або в транспасивному стані. Іншими словами, відхилення значення потенціалу від рівноважного значення називається перепасивацією. При ще більш високому потенціалі стає можливим процес окислення іонів гідроксила і виділення кисню:

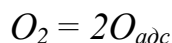
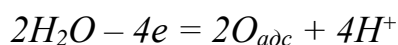


Це відповідає ділянці fg . Якщо цей останній процес визначає кінетику анодної реакції, то кутовий коефіцієнт прямої fg відповідає окисленню іонів OH^- .

При зміні потенціалу в зворотньому напрямку крива, взагалі, має такий же хід. В такому випадку φ_{III} буде потенціалом початку втрати пасивності (**депасації**). Його іноді називають флуде-потенціалом (φ_f) на ім'я вченого, що досліджував депасацію заліза.

За нашого часу питання зводиться до вивчення природи захисних сполук на металі, в яких звичайно є і кисень.

При більш високому потенціалі стає можливим процес виділення кисню:



Між адсорбованим киснем і металом виникають хімічні зв'язки (хемосорбція), інакше кажучи, на поверхні металу виникає хемосорбційна плівка: із-за неоднорідності поверхні плівка може десь утворюватися, а десь - ні. Там, де є плівка, не відбувається окислення металу.

Наставання пасивного стану металів характеризується наступними явищами:

- а) різким зменшенням швидкості корозії металу;
- б) значним зміщенням потенціалу метала в позитивний бік.

Зміщення потенціалу вказує на те, що при наставанні пасивності гальмується протікання анодного процесу електрохімічної корозії.

Речовини або процеси, що викликають в певних умовах наставання пасивного стану металів, називають **пасивуючими факторами**.

Пасиваторами є:

- 1) окисники, наприклад HNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- 2) анодна поляризація (тобто окислення поверхні металу, що стикається з електролітом, постійним електричним струмом) від зовнішнього джерела постійного електричного струму або при роботі металу в якості аноду в парі з

іншим металом, що є катодом, яка в відповідних умовах при досягненні певного значення ефективного потенціалу металу V_{me} і відповідної до нього анодної щільності струму i_a може визвати настання пасивного стану металу.

При зміні зовнішніх умов пасивний метал може знову перейти в активний стан. Цей процес називають **депасивацією** або **активацією**. Речовини або процеси, що порушують пасивний стан металів або утруднюють настання пасивності, називають **депасиваторами** або **активаторами**.

Депасиваторами є:

- 1) відновники, наприклад водень, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$ та ін.;
- 2) катодна поляризація (тобто відновлення поверхні металу, що стикається з електролітом, постійним електричним струмом) від зовнішнього джерела постійного струму або при роботі пасивного металу в якості катода в парі з іншим металом, що є анодом;
- 3) деякі іони, наприклад H^+ , галоїдні іони (Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-}) та ін., що називають іноді активними іонами;
- 4) підвищення температури;
- 5) механічне порушення пасивної поверхні металу.

Запропоновано багато теорій пасивності металів. Це пов'язано з важкістю пояснення всієї складної сукупності явищ, що відбуваються при переході металів з активного стану в пасивний і назад. Найбільш розповсюдженими і визнаними є дві теорії: плівочна і адсорбційна.

Пасивний стан металів викликають окисники або анодна поляризація. Однак сталість пасивного стану часто буває обмежена певною концентрацією окисника або значенням потенціалу металу при його анодній поляризації, перевищення яких призводить до зростання швидкості корозії. Порушення пасивності металів при окислювальній дії корозійного середовища або при сильній анодній поляризації називають **перепасивацією**.

Пасивний стан металів має велике практичне значення. Корозійна стійкість багатьох металів, наприклад алюмінію і магнію в повітрі і воді, титану в багатьох корозійних середовищах, часто буває обумовлена їх пасивністю.