

ЛЕКЦІЯ 7

Тема: «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 побудовано 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 сильноокислих 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. Труднорозчинні 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: йодиди, броміди, хлориди, фториди.

Вплив солей, що схильні 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 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 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 перехідних 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 уповільнюється. 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 гомогенних 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 елементу 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 підтверджено 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 розупорядочення.

Правило $n/8$ Таммана дозволяє раціонально коректувати вміст легуючого елементу 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 нестабільність 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 хромисті 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.