

# Растворение сплавов

**Сплавы** могут быть твердыми растворами, интерметаллидами и механическими смесями (эвтектические). Растворение технических сплавов, большинство которых представляет собой твёрдые растворы, отличается от процессов на чистых металлах **селективностью** и почти обязательным *нарушением* принципа независимости электрохимических реакций.

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

$$Z_A = \frac{([A] : [B])_{\text{раствор}}}{([A_0] : [B_0])_{\text{сплав}}} \quad (1)$$

$$Z_A = \frac{i_{pA} A_A n_B [B]_0}{i_{pB} A_B n_A [A_0]} \quad (2)$$

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

Селективное растворение обычно имеет место для сплавов, компоненты которых имеют существенно различные  $E_{M^{n+}/M}^p$ . Характеризуется последовательной сменой во времени следующих замедленных стадий: ионизации А, нестационарной и стационарной диффузии  $A^{n+}$  в растворе, твердофазной нестационарной взаимодиффузии компонентов и завершается равномерным, пропорциональным ( $Z_A=1$ ) растворением сплава, если при данном  $E$  могут растворяться оба компонента.

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

$$i_{pA} = n_A F[A]_0 \sqrt{D_a / \pi \tau} \quad (3)$$

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

- Для сплавов с высокой  $[A]_0$ , наряду с растворением А, возможна фазовая перегруппировка В(ФП), а, начиная с некоторого критического Е, происходит разрушение неравновесного поверхностного слоя и развитие поверхности, т.е. образование пор и трещин.
- Для некоторых сплавов (латуней) накопление В на поверхности сплава происходит по механизму растворения - обратного осаждения или псевдоселективного растворения (ПСР), когда за процессом селективного растворения А следует осаждение В.
- ПСР и ФП свидетельствует о более высокой активности В в сплаве, чем в чистом виде.

# Равномерное растворение

При РР сплава, когда его поверхность практически состоит из В, уравнение Тафеля имеет вид:

$$\eta_B = a_B + b_B \lg i_{pB} \quad (4)$$

При этом  $Z_A = 1$ , из (1) следует  $i_{pA} = k_A i_{pB}$  ( $k_A = A_B n_B [B]_o / A_A n_A [A]_o$ ) и уравнение (4) примет вид:

$$\eta_B = a_B + b_B \lg i_A - b_B \lg k_A \quad (5)$$

или с учётом выражения для скорости растворения сплава

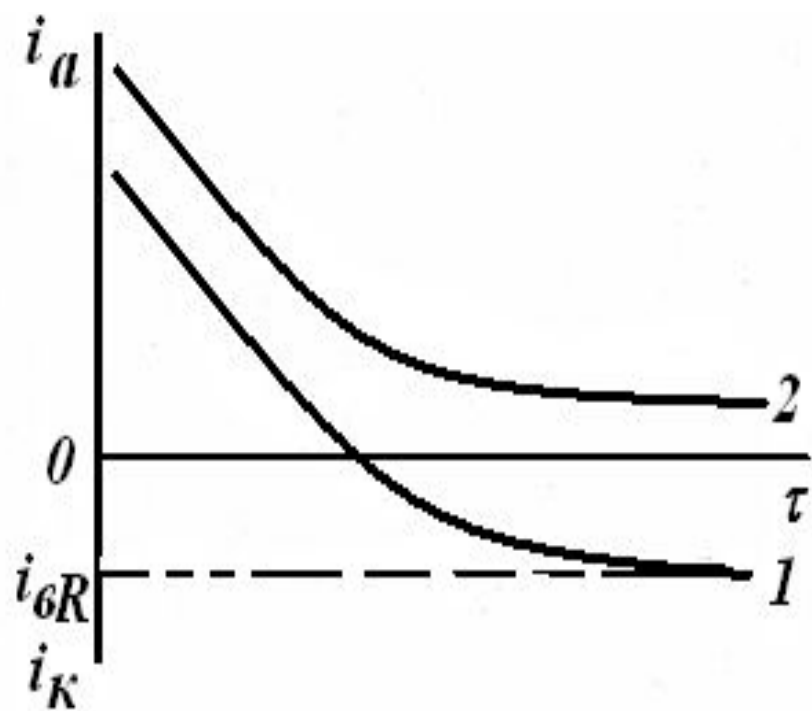
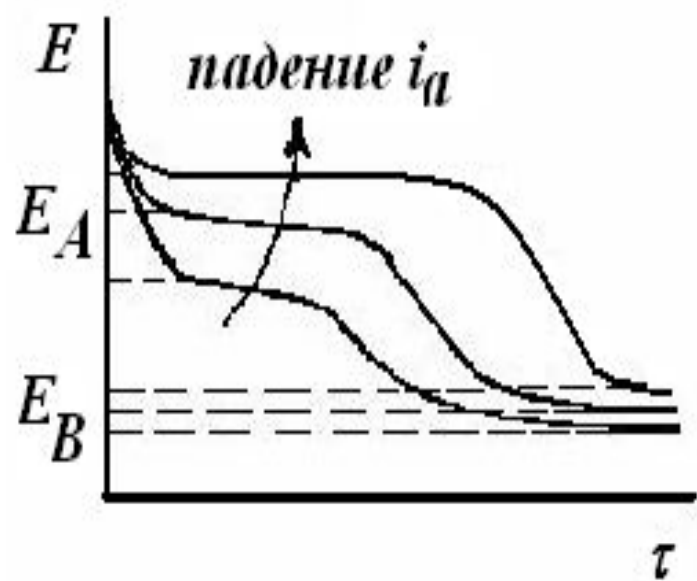
$$i_{p.спл} = i_{pA} + i_{pB} = i_{pB} (1 + k_A)$$

$$\eta_B = a_B + b_B \lg i_{p.спл} - b_B \lg (1 + k_A) \quad (6)$$

РР сплава и растворение компонента А протекает с кинетическими характеристиками компонента В.

Нарушается ПНЭР за счёт изменения состава поверхности сплава.





Для анодной хронопотенциограммы при  $i_a = \text{const}$  характерна область задержки  $E$ , отвечающая растворению  $A$ . В общем случае выражение для  $i_a$  имеет вид:

$$i_a = i_{pA} + i_{pB} - i_{BR} + i_3 \quad (7)$$

В отсутствие растворения  $A$  и  $B$  плотность тока заряжения  $i_3 = i_a + i_{BR}$  велика. С началом растворения  $A$  при  $E_A$   $i_3 = i_a + i_{BR} - i_{pA}$  резко падает и на  $E$ , т - кривой реализуется задержка  $E$ . По мере растворения  $A$  из поверхностного слоя  $i_{pA}$  снижается,  $i_3$  растёт и  $E$  смещается до  $E_B$ , при котором происходит  $PP$   $A$  и  $B$ , сопровождаемое падением  $i_3$  и вторичной задержкой  $E$  при  $E_B$ . При  $E_A$   $Z_A = \infty$ , а при  $E_B$   $Z_A = 1$ .

Хроноамперограммы ( $E = \text{const}$ ,  $i_3 = 0$ ) имеют вид 1 при  $E_B > E > E_A$  и вид 2 при  $E > E_B$ . Кривая 1 для малых  $t$  при  $i_{pA} > i_{BR}$  характеризует снижение  $i_{pA}$  во времени. При  $i_{pA} = i_{BR}$ ,  $i_a = i_k = 0$ , что отвечает  $E_{\text{кор}}$ . С ростом  $t$  по мере того, как  $i_{pA} \rightarrow 0$ , увеличивается  $i_k$  и стремится к  $i_{BR}$ . Зная  $i_{pA}$  и зависимость  $i_a$  от  $t$ , можно получить зависимость  $i_k$  от  $t$  и проанализировать её (уравнение 3). Кривая 2, для которой  $i_a = i_{pA} + i_{pB} - i_{BR}$ , при малых  $t$  характеризует снижение скорости селективного растворения сплава, а при достаточно большом  $t$  величина  $i_a$  не зависит от  $t$  и указывает на равномерное растворение сплава.

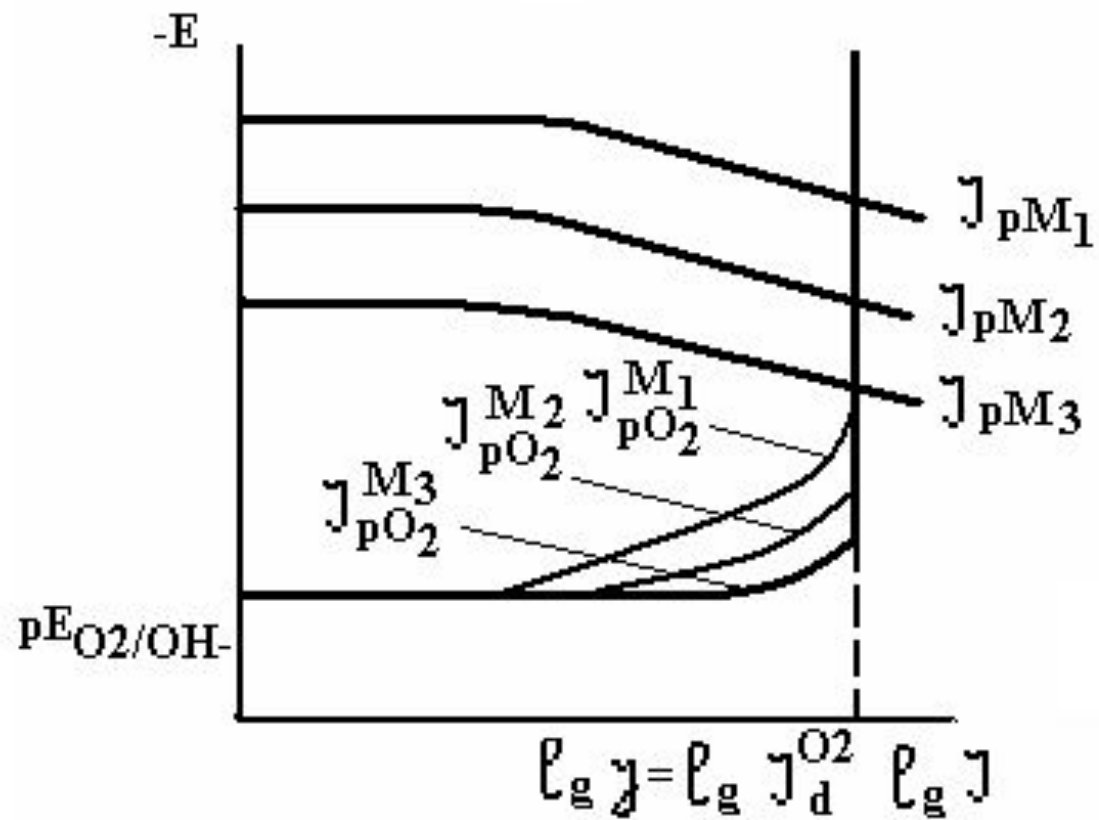
# ВАЖНЕЙШИЕ ВИДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Различия процессов, протекающих с кислородной и водородной деполяризацией. Кислородная деполяризация встречается значительно чаще, а именно при атмосферной, подземной коррозии, а также в морской и пресной воде. Кислотная коррозия с преимущественной водородной деполяризацией протекает в технологических средах, кислых грунтах и в загрязнённых почве и воде (кислотные дожди).

# Кислородная деполяризация

Кислородная деполяризация при коррозии большинства технически важных металлов чаще всего протекает с диффузионным контролем и  $j = i_{dO_2} \neq f(E_{кор})$  или  $J = J_{dO_2} \neq f(E_{кор})$ , что определяет различия в характере зависимости  $j$  от ряда факторов при коррозии в нейтральных и кислых средах.

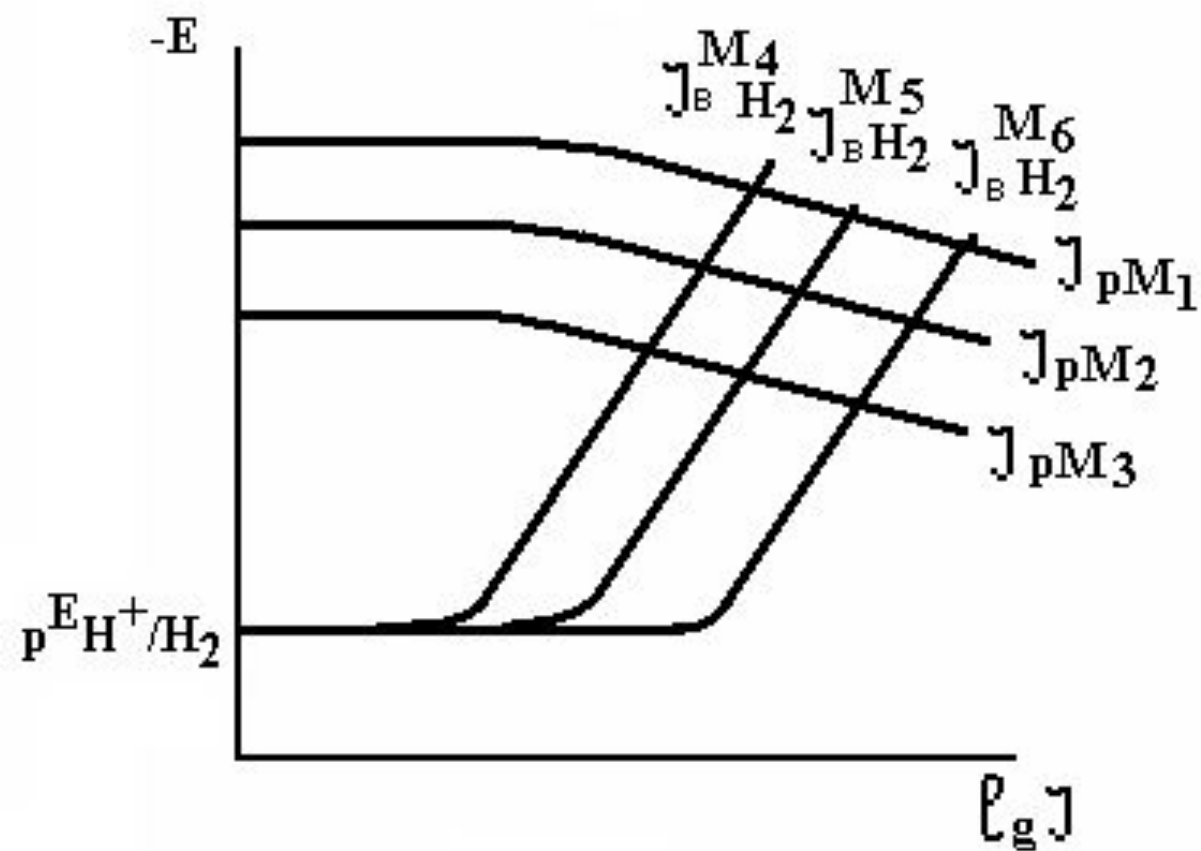
Скорость коррозии в нейтральных средах практически не зависит от природы основного металла, катодных, от площади анодных участков и микрокатодов, от омического фактора и pH, относительно слабо и сложно зависит от  $t$ , существенно зависит от площади макрокатодов, перемешивания, а также от возникновения на поверхности новых фаз, обладающих свойствами диффузионного барьера. Последний фактор является осложняющим и может менять рассмотренные зависимости.



# Водородная деполяризация

Протекает с кинетическим контролем,  $j$  существенно зависит от  $E_{кор}$ . Скорость коррозии в кислотах существенно зависит от природы и  $S_a$  и  $S_k$ ,  $t$ ,  $pH$ , природы и концентраций аниона и не должна зависеть от  $\omega$ , хотя в аэрированном растворе возможен рост  $j$  за счет кислородной поляризации. Процесс протекает преимущественно с катодным контролем, растворы электропроводны и омический фактор практически отсутствует. Не образуются защитные пленки, но возможны наводороживание и водородная хрупкость. Коррозия равномерная.





# Атмосферная коррозия

Самый распространенный вид и протекает под тонкими пленками электролита. Ее скорость определяется влажностью воздуха, наличием в нем загрязнения и температурой.

С ростом толщины пленки электролита облегчается анодная реакция и затрудняется кислородная деполяризация, величина  $j$  проходит через максимум.

При замерзании пленки коррозия практически прекращается.

При высыхании пленки электрохимическая коррозия сменяется химической, которая протекает при обычной температуре с очень низкой  $j$ .

Под пленкой коррозия протекает с КАО- контролем. Соотношение между его составляющими зависит от толщины пленки, наличия продуктов коррозии и способности  $M$  пассивироваться.

# Подземная коррозия

Вызывается окислителями ( $O_2$ ,  $H_3O^+$ ) и бывает грунтовой или блуждающими токами. Большую роль играет омический фактор и наличие пар неравномерной аэрации. Участки, находящиеся в сухих аэрируемых грунтах, являются катодами, а расположенные во влажных грунтах или на большой глубине – анодами. КП поверхности часто носят язвенный характер.

Биокоррозия вызывается продуктами жизнедеятельности микроорганизмов:

Анаэробные  $SO_4^{2-}$ -редуцирующие бактерии развиваются в тяжелых грунтах и в воде. Они восстанавливают  $SO_4^{2-}$  до  $S^{2-}$ , которые ускоряют катодную и анодную реакции и вызывают наводороживание.

Аэробные серобактерии окисляют  $S^{2-}$  и S до  $SO_4^{2-}$  и резко ускоряют коррозию.

# Коррозия в морской и пресной воде

Особенности процесса - высокая агрессивность морской воды, действие механического фактора (эрозия, кавитация, усталость), а также сильное влияние контакта разнородных металлов, обрастания водорослями и наличие ватерлинии (щелевая коррозия). Контроль обычно катодный, диффузионно-кинетический, который переходит в диффузионный при наличии слоя продуктов коррозии в неподвижной воде, или в кинетический при быстром перемещении воды или судна. Катодная реакция чаще протекает на защитной окисной пленке, а анодная – в ее дефектах. Наличие окарины, обрастания или плохого окрашивания вызывает язвы.

# Коррозия в водно-органических средах

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

# Коррозия в двухфазных системах углеводород-электролит

Подразделяются на эмульсионные и с протяженной границей раздела фаз. Агрессивность первых падает с ростом содержания углеводорода. В последних  $j$  выше за счет образования тонких пленок электролита между М и углеводородом и особенно у границы раздела УВ-Э, где у гидрофильной окисленной поверхности М образуется вогнутый мениск. С другой стороны, повышенная растворимость кислорода в углеводороде по сравнению с водой (примерно в 10 раз) и интенсивная конвективная диффузия в пленке электролита приводят к существенному облегчению катодной реакции и росту скорости коррозии.

Таким образом, фаза углеводорода является аккумулятором кислорода и сероводорода. Поэтому коррозия протекает преимущественно (90%) на поверхности, контактирующей с углеводородной фазой через тонкую пленку электролита. В такой системе реализуются зоны неравномерной аэрации, где катодом служит поверхность металла под пленкой электролита и частично контактирующая с углеводородом, а анодный процесс протекает на металле, погруженном в электролит преимущественно вблизи границы раздела жидких фаз.