

УДК 541.138

## КОРРОЗИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ. 2. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ ГОМОГЕННОЙ ОБЛАСТИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

И.К. Маршаков

*Воронежский государственный университет*

Рассмотрена на примере сплавов систем Cu-Au, Ag-Au, Cu-Pd и других связь электрохимических и коррозионных свойств с фазовой диаграммой этих систем. Показано, что монотонное изменение электрохимических свойств сплавов в гомогенной области фазовой диаграммы может привести к скачкообразному повышению или понижению коррозионной стойкости. Дана критика представлений Таммана о причинах появления скачка коррозионной стойкости гомогенных сплавов. Развита представления о кинетической природе возникновения таких скачков коррозионной устойчивости сплавов, как при активном, так и при пассивном растворении. Показано, что только в присутствии определенных окислителей наблюдается скачок коррозионной стойкости сплавов переменного химического состава.

Свойства сплавов систем, в которых образуются непрерывный ряд твердых растворов, обычно изменяются плавно, коррозионные же свойства могут повышаться или уменьшаться скачком при достижении определенного химического состава. Но для этого необходимы определенные условия. Одно из первых исследований по коррозионной стойкости твердых растворов металлов было выполнено Г. Тамманом [1-3]. Общий вывод этих широко известных работ состоит в том, что коррозионная среда, способная взаимодействовать только с одним из компонентов, разрушает твердый раствор в том случае, если содержание стойкого компонента будет ниже определенного предела. Следует отметить, что эти выводы относятся к упорядоченным твердым растворам. Появление предела стойкости при достижении некоторого соотношения (выраженного в атомных процентах) компонентов сплава возможно только при определенном расположении атомов обоих сортов, когда растворение нестойкого компонента ведет к появлению барьерного слоя. Это соотношение по известному правилу Г. Таммана почти всегда выполняется при доле благородных атомов, равной  $n/8$ , где  $n = 1, 2, 3...$  В работах [4, 5] это правило было распространено также на статистически однородные растворы. Авторы работ этого периода исходили лишь из вероятностного фактора окружения нестойкого атома соответствующим числом стойких атомов, но они

не учитывали электрохимических свойств компонентов, особенностей границы твердое тело – коррозионная среда и не рассматривали механизм разрушения твердых растворов.

В работах [6, 7] положения Таммана получили дальнейшее развитие. При изучении коррозионных и электрохимических свойств твердых растворов систем Mg-Cd, Cu-Ni, Pb-Mg, Fe-Cr и др. было подтверждено возникновение границ коррозионной стойкости при концентрации благородного компонента, кратной  $n/8$ . Из этих исследований по прежнему следует, что необходимым условием появления границы коррозионной стойкости является отсутствие оживленной диффузии компонентов. Помимо основной границы стойкости были обнаружены дополнительные, которые также подчиняются правилу  $n/8$ . Так, сплавы системы Cu-Ni имеют границы стойкости при  $1/8, 2/8$  и  $4/8$  M Ni в растворах аммиака или щелочи. Но эти же твердые растворы в  $S_2Cl_2$  (неэлектролит) не имеют границ коррозионной стойкости. Эти эксперименты показали, что для возникновения границ стойкости необходимо иметь коррозионную среду, которая является раствором электролита.

Исходя из необходимости ионного обмена между поверхностью сплава и коррозионной средой при возникновении границ коррозионной стойкости, авторы дают следующую картину разрушения твердого раствора и образования на его поверхности защитного барьерного слоя: в случае бинарного твердого раствора окисляются оба компонен-

© И.К. Маршаков, 2006

та, но затем более благородный в результате электрохимического обмена осаждается и дает барьерный слой. В растворе неэлектролита электрохимический обмен между поверхностью сплава и раствором невозможен, и, следовательно, обогащение поверхностного слоя возможно лишь через избирательное действие неэлектролита.

В [7] изучено коррозионное поведение твердых растворов II бинарных систем. По мнению авторов, существование границ коррозионной стойкости неоспоримо, но предложенный Г. Тамманом механизм возникновения этих границ не всегда справедлив. Отсутствие оживленной диффузии не является необходимым условием для появления границ коррозионной стойкости – такой вывод следует из этих исследований. Было показано, что возникновение границы стойкости определяется соотношением скорости коррозии и скорости диффузии атомов нестойкого компонента. Если первая значительно больше, то атомы нестойкого компонента не успевают подводиться к поверхности, она обогащается благородным компонентом, и становится возможным появление границы коррозионной стойкости. При обратном соотношении скоростей коррозии и диффузии скачкообразное изменение скорости с составом невозможно. Возникновение границ коррозионной стойкости также допускается в результате образования промежуточных интерметаллических фаз, обладающих повышенной коррозионной устойчивостью. Возможность перегруппировки в поверхностном слое связывается с появлением избыточной энергии при разрыхлении поверхностного слоя. Но, видимо, эта энергия очень мала и она не может быть ответственна за такие изменения в кристаллической решетке. Несколько неожиданно, что в этих работах не рассматривается возможность образования слоя благородного компонента на поверхности твердого раствора вследствие восстановления его ионов из раствора электролита.

Таким образом, в последних исследованиях [6, 7] по сравнению с работами Г. Таммана широко применяются электрохимические представления, что позволяет авторам делать более определенные выводы о механизме разрушения твердых растворов. Но все же основной задачей этих исследований было утверждение и развитие таммановского правила  $n/8$  о границах коррозионной стойкости, а не сами электрохимические свойства и механизм коррозии твердых растворов. И только при исследовании коррозионного поведения сплавов системы медь-цинк и в частности латуни (до 50% цин-

ка) вопрос о механизме разрушения твердых растворов приобретает иное звучание.

По коррозионному поведению сплавов системы Cu-Zn выполнено большое количество работ, что объясняется широким применением латуни в промышленности и технике [8-11]. Правда, в подавляющем большинстве они носят сугубо практический характер. Их цель обычно заключается в определении коррозионных потерь весовым методом и установлении обесцинкования визуальным путем, но, тем не менее, авторы всегда стремятся высказать свои суждения о механизме обесцинкования. В одних работах считалось, что при обесцинковании происходит селективное растворение цинка, а медь остается в кристаллической решетке сплава, а в более поздних исследованиях [11] говорится о перегруппировке оставшихся атомов и возникновении новой фазы. И лишь в работе [12] был подробно изучен механизм коррозии латуни и рассмотрены причины возникновения резкого изменения электрохимических и коррозионных свойств при появлении новой фазы.

Исследования, проведенные на сплавах систем Cu-Au, Ag-Au, Cu-Pd, Ag-Pd и других [12-15], показали, что причина появления порогов коррозионной стойкости вовсе не связана с типом кристаллической структуры сплавов, а обусловлена кинетикой анодного растворения сплавов различного химического состава. Было найдено, что гомогенные сплавы в неактивных средах растворяются селективно за счет более электроотрицательного металла (медь, серебро). В результате этого в поверхностных слоях сплава возникает повышенная концентрация сверхравновесных вакансий, что обуславливает заметную нестационарную диффузию электроотрицательного компонента из объема к поверхности сплава. Концентрация вакансий в поверхностных слоях тем выше, чем больше объемная концентрация электроотрицательного компонента. Но сверхравновесная концентрация вакансий также зависит от величины наложенного анодного потенциала. Чем положительнее потенциал, тем выше начальный анодный ток, тем быстрее повышается эта концентрация. При определенных потенциалах концентрация вакансий достигает столь значительных величин, что поверхностный слой становится нестабильным. Вакансии «конденсируются», появляются поры, каналы и т.п. Одним словом, этот слой разрушается, обнажаются нижележащие слои сплава и вследствие этого скорость анодного процесса возрастает. Электродный потенциал сплава, при котором

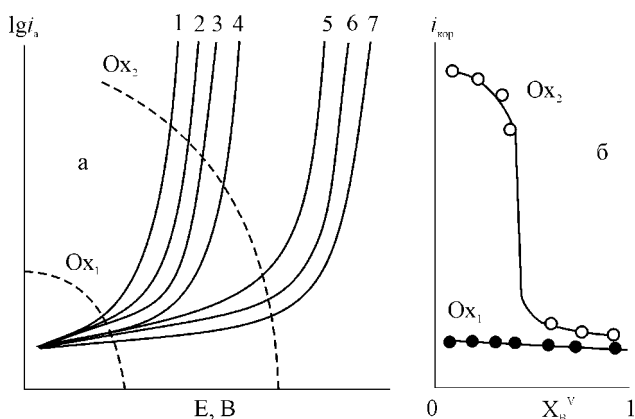


Рис. 1. Схема возникновения скачка коррозионной стойкости сплавов в гомогенной области системы А-В.

а) 1-4 – анодные поляризационные кривые сплавов с повышающимся содержанием более стойкого компонента В.  $Ox_1, Ox_2$  – катодные поляризационные кривые для окислителей  $Ox_1$  и  $Ox_2$ .

б) Скорость коррозии сплавов в присутствии окислителей  $Ox_1$  и  $Ox_2$  в зависимости от содержания компонента В в сплаве

происходит такое облегчение анодного процесса, в [13] был назван критическим.

Значение потенциала коррозии определяется соотношением скоростей катодной и анодной реакции и соответственно будет изменяться скорость коррозии. На рис. 1а приведены две катодные кривые, одна из них  $Ox_1$  – для сильного окислителя, для более слабого –  $Ox_2$ . Также показаны анодные кривые 1-7 для сплавов с возрастающим содержанием электроположительного компонента. Форма и положение этих кривых не зависят от присутствия того или иного окислителя, но с увеличением содержания в сплаве электроположительного компонента значения критического потенциала, при котором происходит разрушение неравновесного поверхностного слоя и увеличение анодного тока, смещаются в положительном направлении. Пересечение соответствующих анодных и катодных поляризационных кривых дает ток коррозии для сплавов. На рис. 1б показаны изменения коррозионного тока в зависимости от химического состава сплавов. В присутствии сильного окислителя  $Ox_1$  при определенных составах наблюдается скачек коррозионной стойкости, а если окислитель  $Ox_2$  слабый, такого скачка нет.

В пассивирующих средах скачки коррозионной стойкости на сплавах гомогенной области фазовой диаграммы могут быть вызваны другими причинами. Это особенно касается сплавов систем Fe-Ni, Fe-Cr и различных нержавеющих сталей [16-18]. В этом случае даже при непрерывном изменении ки-

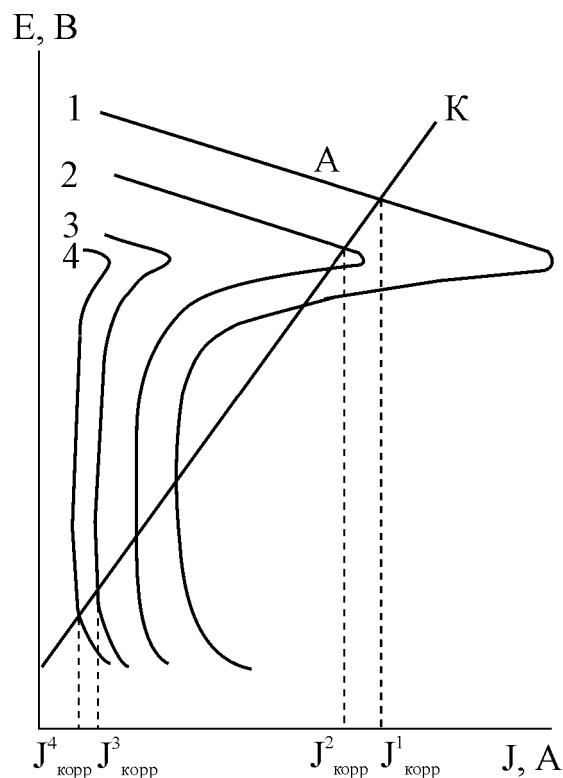


Рис. 2. Схема появления скачка коррозионной стойкости сплавов в гомогенной области системы А-В. 1-4 – анодные поляризационные кривые сплавов с повышающимся содержанием более стойкого компонента В. К – катодная поляризационная кривая для окислителя

нетики анодного растворения твердых растворов может происходить скачкообразное увеличение коррозионной стойкости сплава (рис.2, кривые 1-4) при неизменной кинетике катодного процесса.

Такое поведение гомогенного сплава связано с тем, что с увеличением содержания в сплаве благородного (электроположительного) компонента увеличивается его способность к торможению анодного растворения и пассивации при меньших токах (кривые 1-4). Поэтому даже при неизменной скорости катодного процесса (кривая К остается на прежнем месте), катодная поляризационная кривая пересечет анодные кривые 1 и 2 в области активного растворения, и это обусловит большие коррозионные токи  $J_{корр}^1$  и  $J_{корр}^2$ . Начиная с определенной концентрации благородного компонента, когда анодный процесс еще более затормозится, катодная поляризационная кривая К пересечет анодные кривые 3 и 4 в области пассивации, и токи коррозии будут малы ( $J_{корр}^3$  и  $J_{корр}^4$ ). Следовательно, при повышении концентрации одного из компонентов коррозионная стойкость при переходе от сплавов 1 и 2 к сплавам 3 и 4 будет изменяться скачком.

Таким образом, коррозионное поведение твердых растворов в средах, где проявляется порог коррозионной стойкости, можно описать исходя из постепенно изменяющихся электрохимических свойств. Однако получить аналитическое выражение скорости коррозии интерметаллической фазы переменного состава невозможно из-за сложного вида анодной поляризационной кривой, но совершенно очевидно что функциональная связь между электрохимическими свойствами и коррозионной стойкостью существует. В одних случаях она такова, что возникает скачок коррозионной стойкости, а в других она приводит к монотонному изменению. То и другое представляет закономерный результат, обусловленный изменением электрохимических свойств сплавов гомогенной области фазовой диаграммы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tamman G.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1915. Bd. 90. S. 297.
2. *Tamman G.* // *Ann. Phys.* 1929. Bd. 5. S. 309.
3. *Tamman G., Brannas E.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1931. Bd. 200. S. 209.
4. *Masing G.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1921. Bd. 118. S. 293.
5. *Graf L.* // *Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechirick.* 1932. Bd. 11. S. 77, 81.
6. *Скорчеллетти В.В., Идельчик Б.М.* // *Металлург.* 1934. №2. С. 30. №3. С. 27.
7. *Грацианский Н.Н. и др.* // *Журн. физ. Химии.* 1956. Т.30. № 3 С. 651, №6. С. 1267, 1957. Т.31. № 2. С. 418. № 4. С. 887. № 8. С. 1740. № 11. С.2458.
8. *Piatti Z., Graker R.* // *Werkstoff and Korrosion.* 1963. № 14. S. 551.
9. *Kemnorthy L., O'Driscoll W.G.* // *Corros. Technical.* 1955. V.2. S. 247.
10. *Lussey V.F.* // *But. Corrosion J.* 1965. V. 1. №1. S. 9.
11. *Скорчеллетти В.В., Степанов А.И., Куксенко Е.Т.* *Журн. прикл. химии.* 1958. Т. 31. С. 1823.
12. *Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А.* Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 208 с.
13. *Pickering H. W., Byrne P.J.* // *Electrochem. Soc.* 1971. V. 118. №2. P. 209-215.
14. *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
15. *Маршаков И.К.* // *Защита металлов.* 2005. Т. 41. № 3. С. 227-233.
16. *Колотыркин Я.М., Новаковский В.М. Флорианович Г.М.* // *Защита металлов.* 1968. Т. 4. № 6. С. 619.
17. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Пассивность и защита металлов от коррозии. М.: Наука, 1965. 208 с.
18. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионностойкие концентрационные материалы. М.: Металлургия, 1993. 413 с.