

УДК 541.138

КОРРОЗИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ. 1. ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ И ТЕОРИЯ КОРРОЗИОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

И.К. Маршаков

Воронежский государственный университет

Связь коррозионных и электрохимических свойств сплавов с фазовой диаграммой постоянно интересовала ученых, занимающихся как электрохимической коррозией, так и физико-химическим анализом. Однако и в настоящее время о характере этой связи существуют разноречивые мнения. Одна из причин такой ситуации заключается в том, что электрохимики не всегда точно толкуют положения физико-химического анализа и не определяют границ их применимости.

Основу фазовых диаграмм составляют термодинамические равновесия, имеющие место в рассматриваемых системах. А при построении диаграмм состав-свойство используются принципы непрерывности и соответствия, сущность которых была определена Н.С. Курнаковым [1, 2], а затем была развита в работах его учеников. Принцип непрерывности состоит в том, что между переменными, характеризующими равновесие, и измеряемыми свойствами существуют непрерывные соотношения в функциях, определяющих состояние системы. При постоянном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз изменяются непрерывно. Одновременно свойства системы в целом изменяются непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы, и не исчезают старые. Принцип соответствия (корреляции) заключается в том, что каждой совокупности фаз системы, находящейся в равновесии, соответствует на диаграмме состав – свойство определенный геометрический образ.

Идеи, положенные в основу физико-химического анализа, являются фундаментальными и широко используются научными направлениями естествознания. Принцип соответствия лежит в основе любого физического измерения. Однако применение принципов непрерывности и соответствия в электрохимии встречает определенные трудности. В частности, наличие связи между электродным потенциалом, коррозионной стойкостью сплава и термодинамической диаграммой состояния далеко не всегда очевидно. В настоящей работе предпри-

нята попытка выяснить условия, в которых возможно установление подобных корреляций.

Прежде всего, следует подчеркнуть, что фазовая диаграмма отражает свойства системы в условиях равновесия. Любое же измерение свойств системы состоит в воздействии на систему и приводит в той или иной степени к выводу ее из этого состояния. Например, измерение электропроводности практически не нарушает равновесия, но иное дело, когда исследуется коррозионное поведение. Коррозионный процесс по своей природе крайне необратим. Он состоит из ряда необратимо протекающих реакций, из которых, по крайней мере, одна приводит к разрушению металла. При этом обычно происходит необратимое изменение химического состава поверхностных слоев фаз, появление или исчезновение исходных фаз и т.д. В этом случае рассматриваемую систему следует квалифицировать как неравновесную, когда ее металлическая часть (ее объемная часть) находится в равновесии, а на границе металл – раствор электролита протекают неравновесные процессы. Следовательно, при погружении равновесного сплава в коррозионную среду необратимые явления приводят к неизмеримо большим последствиям, чем при измерении, например, электропроводности. С принципиальной точки зрения системы в обоих случаях оказываются неравновесными. При изучении отдельных электрохимических реакций, особенно не связанных с растворением или осаждением металла, необратимые изменения на электроде более ограничены, чем при коррозии. Но в тех или иных случаях последствия необратимых процессов часто удается, хотя бы качественно,

© И.К. Маршаков, 2006

учесть. Поэтому коррозионные и электрохимические свойства должны коррелировать с фазовым составом сплавов и особенно при условии знания общих электрохимических закономерностей, присущих тому или иному типу фазовых диаграмм.

Нужно также иметь в виду, что плотность, электропроводность и ряд других свойств, обычно используемых для характеристики систем в физико-химическом анализе, связаны с фазовым составом достаточно простыми соотношениями, чего нельзя сказать о коррозионных свойствах. Например, плотность и электропроводность двухфазного сплава являются суммой двух соответствующих свойств объемных фаз. Коррозионные и электрохимические свойства имеют весьма сложную функциональную зависимость от фазового состава, что будет показано позже. Но прежде рассмотрим, как обычно изменяется свойство в зависимости от фазового состава системы; всегда ли при появлении новой фазы происходит скачкообразное изменение свойства. Постановка такого вопроса связана с тем, что некоторые исследователи, однажды не найдя резкого скачка свойства при появлении новой фазы, делают общий вывод об отсутствии связи между диаграммой состояния и свойством.

Обратимся к хорошо изученной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_3$ [2]. В ней обнаружено пять соединений, но резкое изменение электропроводности при переменном составе наблюдается только в одном случае, изменение плотности – также в одном, вязкости – в двух или трех в зависимости от температуры. Очень часто эти скачки смещены в сторону от составов, при которых появляются новые фазы. Следовательно, резкое изменение свойства системы при появлении новой фазы может быть обнаружено далеко не всегда. Для того чтобы наблюдать такой скачок свойства, необходимо создать определенные условия, при которых свойства фаз будут существенно различаться. Поэтому не правы исследователи, всякий раз ищущие изменение скорости коррозии или потенциала сплава при образовании новой фазы. В некоторых случаях скачок коррозионной стойкости и потенциала коррозии наблюдается в области гомогенности металлической системы.

Ограничимся рассмотрением двухкомпонентных систем, так как в настоящее время достаточный экспериментальный материал по систематическому коррозионному поведению накоплен только для них. Сплавы, получившие широкое применение, обычно являются представителями шести термодинамических диаграмм, схемы которых даны на рис. 1. Здесь же показано, как должны

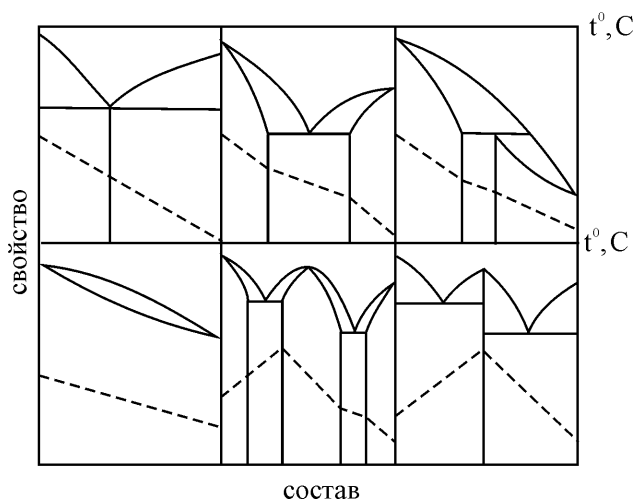
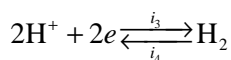


Рис. 1. Диаграммы состояния систем, сплавы которых наиболее широко используются в практике, и изменение свойств в этих системах (штриховые линии)

изменяться классические свойства систем – плотность, электропроводность и т.п. При обсуждении коррозионных свойств сначала следует классифицировать сплавы как однофазные и двухфазные, а затем рассмотреть изменение свойств в целом по диаграмме и особенно внимательно те участки, где происходит исчезновение одних фаз и появление новых. В сложных системах выделим более простые участки и проведем их обсуждение как двухкомпонентных систем.

Коррозионный процесс на металлическом сплаве представляет собой совокупность нескольких химических, физических и электрохимических реакций. Последние являются либо катодными, либо анодными процессами. Те и другие сопряжены между собой через электроны. Количество электричества, пошедшее на анодное окисление металла, должно быть равно количеству электричества, затраченному на катодное восстановление окислителей (кислород, H_3O^+ , H_2O и т.д.). Парциальные коррозионные процессы могут быть равномерно распределены по поверхности металла (гомогенный механизм) или же локализованы на отдельных фазах или на некоторых участках одной фазы (гетерогенный механизм). Наиболее общее решение задачи для расчета скорости электрохимической коррозии для стационарных условий состоит в том, чтобы из равенства суммы скоростей катодных процессов сумме скоростей анодных процессов найти скорость анодного процесса, определяющего коррозионное разрушение. Это весьма сложная задача, редко поддающаяся решению. Рассмотрим простейший случай коррозии металла в кислом деаэрированном растворе. При

определенном потенциале на металле будут иметь место следующие реакции



В стационарных условиях скорости реакций катодного направления равны скоростям анодного:

$$i_1 + i_4 = i_3 + i_2$$

Если скорости этих реакций контролируются стадиями переноса электронов, то при значительном перенапряжении этих стадий зависимости токов от потенциала имеют экспоненциальный характер, и тогда уравнение приобретает вид:

$$k_1 \exp\left(\frac{\alpha_{\text{Me}} E_{\text{ei}\delta} F}{RT}\right) - k_2 [\text{Me}^{z+}] \exp\left(-\frac{\beta_{\text{Me}^{z+}} E_{\text{ei}\delta} F}{RT}\right) =$$

$$= k_3 [\text{H}^+] \exp\left(-\frac{\beta_{\text{H}} E_{\text{ei}\delta} F}{RT}\right) - k_4 \exp\left(\frac{\alpha_{\text{H}} E_{\text{ei}\delta} F}{RT}\right), \quad (2)$$

где k_1, k_2, k_3, k_4 – константы скоростей электрохимических реакций; α и β – числа переноса реакций; $E_{\text{кор}}$ – потенциал коррозии.

Уравнение представляет собой наиболее общее условие стационарности для саморастворения металлической системы в деаэрированном кислотном растворе. Каждый член этого уравнения характеризует скорость электрохимической реакции, протекающей на металлической поверхности, в зависимости от природы металла и механизма самой реакции. Решая это уравнение относительно $E_{\text{кор}}$, можно найти зависимость скорости коррозии от природы металлической системы и электрохимических реакций. К сожалению, даже в таком упрощенном случае получить эту зависимость не удастся. Но имеются все основания полагать, что искомые функции будут непрерывными и однозначными, поэтому оба принципа физико-химического анализа могут быть применены к коррозионным исследованиям.

Скорость коррозии двухфазных сплавов можно рассчитать, введя дополнительные упрощения. Так, коррозию сплавов, имеющих заметно отличающиеся по своим электрохимическим свойствам фазы, можно описать и рассчитать по теории коррозионных микроэлементов, допустив, что из реакций анодного направления с заметной скоростью протекает ионизация металла, а из реакций катодного направления – восстановление ионов водорода, причем первый процесс сосредоточен на фазе с отрицательным потенциалом, а второй – на

фазе с положительным. Однако помимо фазовых элементов существует еще целый ряд причин, вызывающих коррозионные разрушения. Например, коррозионные элементы типа граница фазы – центр фазы. При переходе от одной фазы к другой происходит непрерывная перестройка кристаллической решетки, и в этих местах ион-атомы металла обладают повышенной энергией. Эти зоны являются анодами по отношению к остальной поверхности фазы. Кроме того, по границам фаз всегда происходит накопление дислокаций и примесных атомов, что также способствует сосредоточению в этих зонах интенсивной коррозии. Роль коррозионных разрушений такого свойства особенно возрастает, когда фазовые составляющие находятся в мелкодисперсном состоянии, что обычно наблюдается у сплавов эвтектического состава [3, 4].

Несмотря на приближенный характер теории коррозионных микроэлементов, попытаемся воспользоваться ею для получения зависимости скорости коррозии от фазового состава. Возьмем простейший случай. Допустим, что коррозионные потери сплава обуславливаются только работой фазовых элементов, а также что поляризация фаз пропорциональна току коррозии. Тогда скорость коррозии выразится уравнением:

$$I_{\text{ei}\delta} = \frac{E_k^i - E_a^i}{R + p_k + p_a}, \quad (3)$$

где E_k^i и E_a^i – начальные потенциалы катодной и анодной фаз в разомкнутом состоянии; R – омическое сопротивление; p_k и p_a – катодное и анодное поляризационное сопротивления.

Допустим, что поляризационные сопротивления пропорциональны площади фазовых составляющих (s_k и s_a), а $R \rightarrow 0$. Тогда уравнение можно представить в следующем виде:

$$I_{\text{ei}\delta} = \frac{E_k^i - E_a^i}{\frac{p_k}{s_k} + \frac{p_a}{s_a}} = \frac{E_k^i - E_a^i}{\frac{p_k}{s_k} + \frac{p_a}{1 - s_k}},$$

где $s_k + s_a = 1$.

Решение этой задачи может быть достигнуто графическим путем [4]. На рис. 2 показаны результаты такого решения для фазового гальванического элемента Mg – MgZn, что моделирует коррозию сплавов левой части системы Mg – Zn [5]. В случае (а) поляризуемость анодной и катодной фаз была взята такой, какой она имеет место в действительности в растворе ($p_a \ll p_k$). Кроме того, поляризуемость была выбрана произвольно, когда $p_a = p_k$ (б) и $p_a \gg p_k$ (в). На фазовой диаграмме системы Mg – MgZn были выбраны десять то-

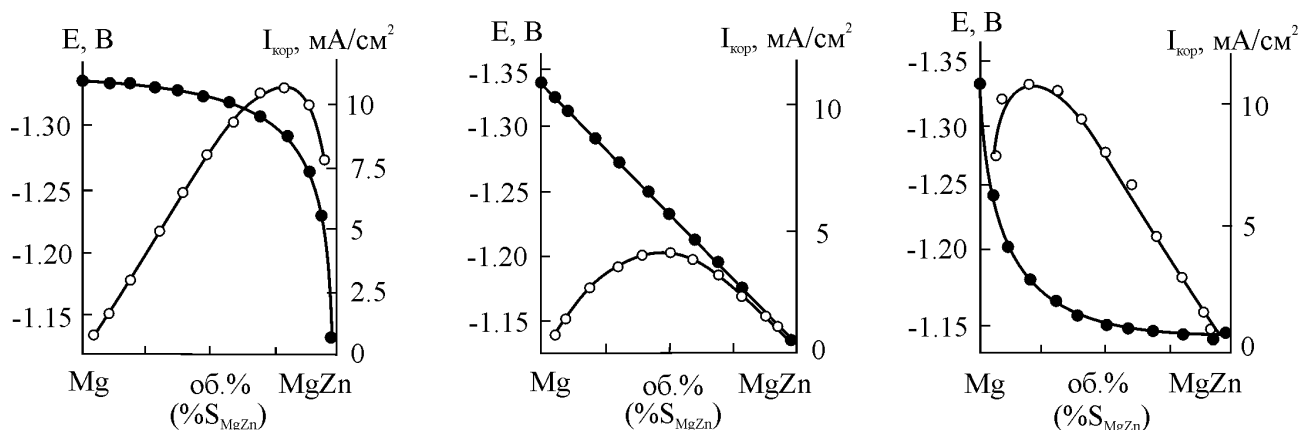


Рис. 2. Графическое решение задачи нахождения зависимости скорости и потенциала коррозии от площади анода

чек, отвечающих разным соотношениям площадей катодных и анодных фаз (нумерация точек – слева направо). Для сплавов этих составов были построены коррозионные диаграммы и по ним определены скорость $i_{кор}$ и потенциал коррозии. Зависимость $I_{кор}$ от соотношения площадей анодной и катодной фаз проходит через максимум: при равной поляризуемости анодной и катодной фаз он наблюдается при равенстве площадей анода и катода; при уменьшении поляризуемости анодной фазы максимум смещается в сторону катодной фазы и наоборот. Потенциал коррозии при $p_a = p_k$ линейно изменяется от начального потенциала анодной фазы к потенциалу катодной фазы, при $p_a \ll p_k$ он отклоняется в отрицательную сторону от прямой, соединяющей начальные потенциалы анода и катода, а при $p_a \gg p_k$ отклонение происходит в положительную сторону. Аналитическое решение показывает, что максимальное значение $I_{кор}$ будет при

$$s_k = \left(1 + \sqrt{p_a/p_k}\right)^{-1} \quad (4)$$

Рассмотрим теперь более общий случай. Пусть поляризация электродов коррозионного элемента определяется полулогарифмической зависимостью. Условие стационарности для саморастворения металлической системы, когда на анодной фазе протекает только реакция растворения металла, а на катодной – реакция восстановления водорода, получается как частный случай уравнения:

$$\begin{aligned} (1 - s_k) k_1 \exp\left(\frac{\alpha_{Me^{z+}} z F E_{ei\delta}}{RT}\right) &= \\ &= s_k k_3 [H^+] \exp\left(-\frac{\beta_H F E_{ei\delta}}{RT}\right). \end{aligned}$$

Решая это уравнение относительно $E_{кор}$, получим:

$$E_{ei\delta} = \frac{RT}{(\alpha_{Me} \cdot z + \beta_H)} \ln \frac{(1 - s_a) k_3 a_{H^+}}{s_k k_1}.$$

Или, если $(1 - s_a)/s_k = \text{const}$ и $z = 1$, имеем

$$E_{ei\delta} = \text{const} + 0.059 \text{pH}.$$

Затем подставим $E_{кор}$ в кинетическое уравнение анодного или катодного тока, будем иметь:

$$\lg I_{ei\delta} = \lg I_0 - \frac{\alpha_{Me} z}{\alpha_{Me^{z+}} \beta_H \text{pH}}.$$

Условием экстремальности для коррозионного тока в этом случае будет

$$s_k = \frac{b_k}{b_k + b_a}, \quad (5)$$

где $b_a = RT/\alpha_{Me^{z+}} z F$ и $b_k = -RT/\beta_H F$ – наклоны тафелевских зависимостей потенциала анода и катода от плотности тока.

Можно рассмотреть еще несколько случаев соотношения поляризационных характеристик фазовых составляющих. Например, у моделей фазовых элементов, у которых анодом является магний, при средних соотношениях $s_a : s_k$ анодная поляризация очень мала, и можно считать, что она описывается линейной зависимостью. Катодный же процесс выделения водорода, естественно, имеет тафелевскую зависимость. С увеличением площади катода коррозионный ток такой пары должен монотонно возрастать, но так как $s_a + s_k = 1$, зависимость потенциала анода от плотности тока становится полулогарифмической, и на кривой $I_{ei\delta} = f(s_k)$ появляется максимум, правда размытый. Аналогичная ситуация будет складываться при наличии малой катодной поляризуемости (избыток сильного катодного деполаризатора). Когда же скорость катодного процесса лимитируется диффузией кислорода, то $I_{кор}$ вначале будет возрастать по линейному закону, а затем резко замедлится.

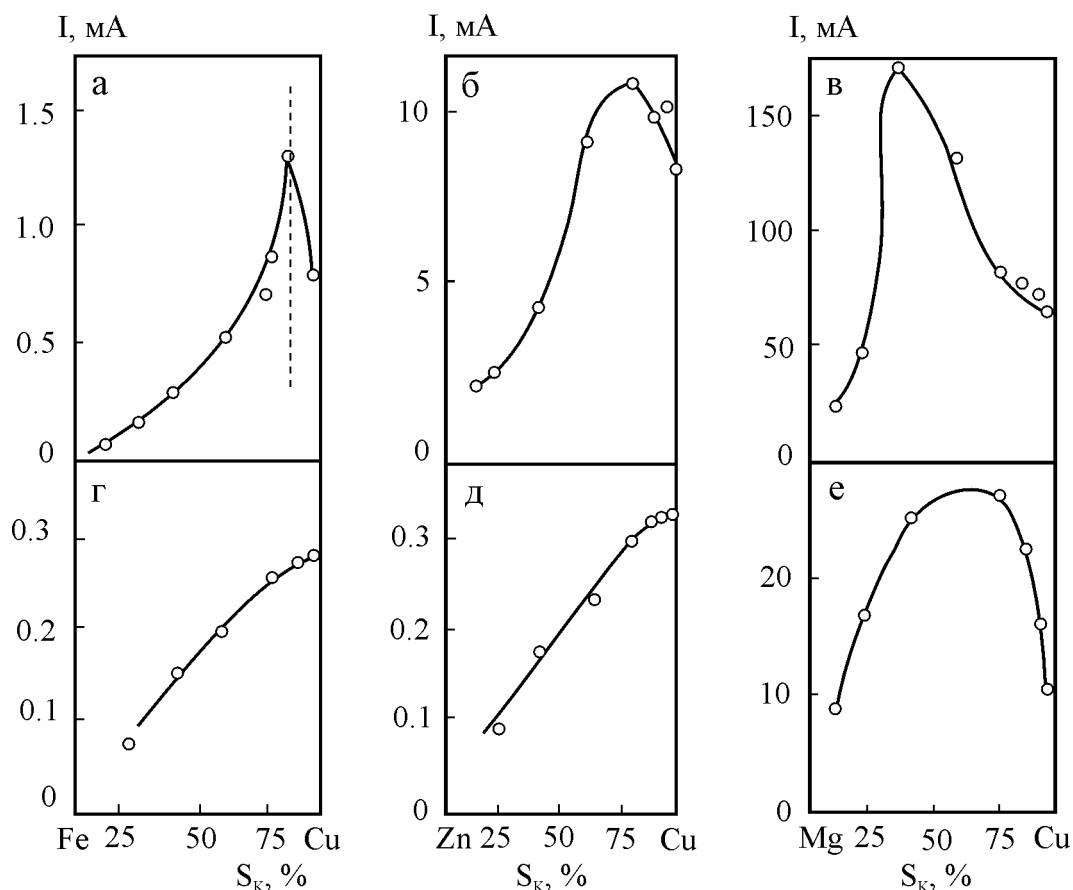


Рис. 3. Зависимость силы тока коррозионных элементов Fe-Cu, Zn-Cu и Mg-Cu от соотношения площадей анода и катода: а, б, в – 0.1н. H_2SO_4 + 0.9н. Na_2SO_4 ; г, д, е – в 1н. Na_2SO_4 . Штрихи – положение максимума по уравнению (5); $b_{Fe} = 0.015$ В; $b_{Cu} = 0.12$ В; $s_a + s_k = 9$ см²

На рис. 3 приведены результаты исследования моделей некоторых типов коррозионных элементов, когда анод и катод расположены друг против друга. Пара железо – медь в 1н. H_2SO_4 дает максимальный коррозионный ток практически при расчетных соотношениях площадей катода и анода (рис. 3, а). Соответствующие зависимости $I_{ei0} = f(s_k)$ для пар магний – медь и цинк – медь тоже имеют максимум, но они, как и следовало ожидать, размыты из-за малой поляризуемости анодов (см. рис. 3, б, в). В нейтральной среде (1н. Na_2SO_4) у элементов железо – медь и цинк – медь коррозионный ток с увеличением площади катода растет до определенного предела из-за ограниченной диффузии растворенного кислорода (см. рис. 3, г, д). Ток пары магний – медь и в 1н. Na_2SO_4 проходит через максимум, ибо на катоде выделение водорода остается основным процессом, в кислых же растворах максимум смещается в сторону анодной фазы (см. рис. 3, в, е).

Обратимся теперь к концентрационным зависимостям скоростей коррозии сплавов. Фазовые

составляющие систем Mg и Mg_2Cu [5], Mg и MgZn [6], Mg и Mg_3Sb_2 [7] имеют отличающиеся друг от друга электрохимические свойства. В 0.5 н. $NaCl \Delta E = E_k^i - E_a^i$ для этих фазовых элементов достигает соответственно 0.6, 0.3 и 0.4 В. Отрицательный потенциал сплава (от -1.1 до -1.3 В) делает возможным деполяризацию катодных участков за счет восстановления водорода. Поэтому катодный процесс не испытывает диффузионных ограничений, и коррозионные потери этих сплавов весьма велики по своим абсолютным значениям. Анодная поляризация магния невелика, и она линейно зависит от плотности тока, а катодная выражается обычной тафелевской зависимостью. Если в первом приближении ограничиться последней частью катодной кривой (линейной), то по уравнению площадь катодной зоны для максимального значения $I_{кор}$ элемента Mg – MgZn должна составлять 0.8 части общей площади электрода. Если еще пренебречь реакцией восстановления ионов магния и считать, что при высоких плотностях тока поляризация магния подчиняется тафе-

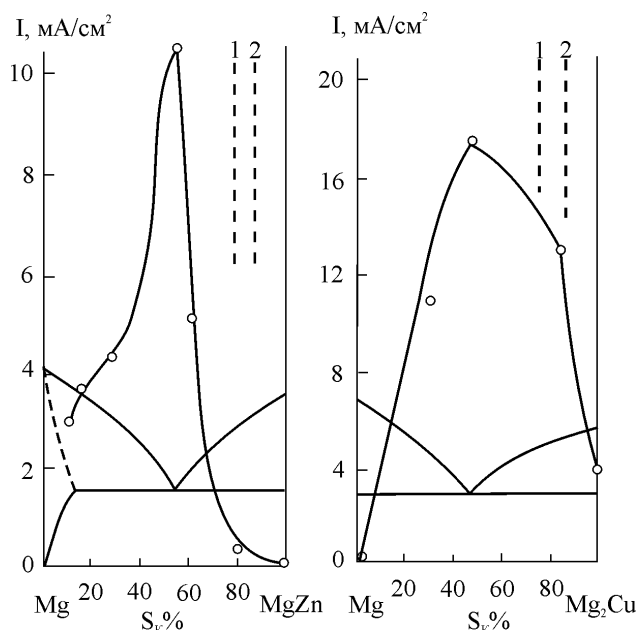


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии (по количеству магния в растворе) Mg, MgZn- и Mg, Mg₂Cu-сплавов от площади катодной фазы в 0.5 н. NaCl: 1 – положение максимума при расчете по уравнению (4); 2 – по уравнению (5)

левскому уравнению с предлогарифмическим коэффициентом 0.02, а b_{MgZn} по экспериментальным измерениям равен 0.21, то максимальным будет ток при $s_a = 0.89$.

Чтобы сравнить полученные величины с положением максимума на концентрационной зависимости скорости коррозии, необходимо перейти от концентрации компонентов в сплаве к площади фаз на его поверхности. Допустим, что площади фаз относятся как объемы фаз. Последние находятся из весовых процентов фаз, полученных из диаграммы состояния по правилу отрезков.

На рис. 4 указано положение максимумов функции $I_{\text{свд}} = f(s_k)$, наблюдаемых экспериментально и полученных расчетным путем. Максимум экспериментальной кривой оказался смещенным в сторону анодной фазы. Объясняется это двумя причинами: во-первых, смещение произошло в сторону эвтектики, специфическое влияние которой не учитывается в расчетах; во-вторых, накоплением катодной фазы на поверхности образца и, следовательно, уменьшением величины катодного контроля, а также увеличением во времени степени анодного контроля в связи с уходом фронта разрушения в глубь металла по границам кристаллитов или фаз.

Итак, в случае двухфазных сплавов при определенных условиях (коррозия с водородной депо-

ляризацией, отсутствие пассивности) концентрационная зависимость скорости коррозии представляет собой сложную кривую с максимумом, положение которого определяется поляризационными характеристиками фазовых составляющих. Эта зависимость сложна, и в настоящее время невозможно дать ее точное аналитическое выражение.

Обратимся теперь к двухфазным сплавам тех же систем, но более богатым благородным компонентом. Фазовые составляющие этих сплавов имеют еще большую разность начальных потенциалов ($E_{\text{Zn}} - E_{\text{MgZn}} = 0.4\text{В}$, $E_{\text{Cu}} - E_{\text{MgCu}_2} = 0.7\text{В}$), чем фазы сплавов, богатых магнием. Но потенциал коррозии этих сплавов значительно положительнее, поэтому реакция восстановления ионов водорода здесь практически невозможна. Коррозия сплавов происходит с кислородной деполяризацией, скорость которой контролируется доставкой растворенного кислорода. В таком случае скорость коррозии сплава с увеличением катодной фазы вначале будет возрастать, а затем останется постоянной, так как при мелкой раздробленности катодных участков скорость диффузии кислорода не зависит от общей площади катодной фазы.

Работа фазовых элементов далеко не всегда определяет общую скорость разрушения сплава. Уже отмечалось, что присутствие эвтектики приводит к возникновению новых коррозионных микроэлементов, работа которых существенно изменяет общую концентрационную зависимость скорости коррозии (смещение максимума в сторону эвтектики). Кроме того, иногда скорость саморазрушения одной из фаз по тем или иным причинам оказывается очень высокой, поэтому роль фазовых элементов в общих коррозионных потерях резко снижается и предлагаемые уравнения не описывают коррозионного поведения сплавов.

Если коррозионное поведение сплава определяется нестойкой фазой, то на диаграмме состав – скорость коррозии максимум придется на эту фазу. Это можно иллюстрировать на примере сплавов систем Mg – Sn [8] и Al – Sb [9], рассматривая частные системы Mg – Mg₂Sn, Mg₂Sn – Sn, Al – AlSb и AlSb – Sb. Интерметаллические соединения Mg₂Sn и AlSb являются очень нестойкими. Вероятно, интенсивная коррозия Mg₂Sn и AlSb вызывается работой структурных элементов, появление которых связано с наличием границ кристаллов, дислокаций и особенно примесей, располагающихся по границам кристаллитов. Так как потенциалы коррозии интерметаллидов Mg₂Sn и AlSb заметно положительнее потенциалов соответ-

ственно магния и алюминия, то можно ожидать, что при изготовлении этих интерметаллидов из достаточно чистых компонентов и принятии мер против появления дислокаций коррозионная стойкость их будет относительно высокой, во всяком случае, более высокой, чем у магния. Но тогда диаграмма состав – скорость коррозии должна радикально измениться. Для системы Mg – Sn в интервале Mg – Mg₂Sn скорость коррозии будет проходить через максимум, как в системах Mg – Mg₂Cu, Mg – Mg₃Sb₂ и Mg – MgZn, а в интервале MgSn – Sn коррозия будет контролироваться диффузией кислорода и скорость разрушения будет постоянной, как в системах MgZn – Zn и MgCu₂ – Cu. Таким образом, при коррозии сплавов систем Mg – Sn и Al – Sb фазовые элементы играют подчиненную роль, а структурные особенности строения сплава оказываются решающими, что и приводит к изменению вида диаграммы состав – скорость коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. ОНТИ – химтеорет., 1936
2. Аносов Б.Я., Погдин С.А. Основные положения физико-химического анализа. Изд. АН СССР, 1947.
3. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 592 с.
4. Маршаков И.К. Термодинамика и коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1981. – 204 с.
5. Маршаков И.К., Угай Я.А., Вигдорович В.И. / Защита металлов. 1965. Т.1. №2. С. 190-194.
6. Маршаков И.К., Угай Я.А., Вигдорович В.И. / Защита металлов. 1965. Т.1. №4. С. 406-409.
7. Вигдорович В.И., Маршаков И.К., Угай Я.А. / Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1966. Т. 9. №9. – С. 396-400.
8. Маршаков И.К., Угай Я.А., Вигдорович В.И. / Журн. прикл. химии. 1965. Т. 38. №5. С. 1026-1082.
9. Маршаков И.К., Угай Я.А., Вигдорович В.И. / Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1967. Т. 10. №1. С. 48-52.