

**КОРРОЗИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ.**

**3. ИЗМЕНЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ СПЛАВОВ ПРИ ПОЯВЛЕНИИ НОВОЙ ФАЗЫ**

И. К. Маршаков

Воронежский государственный университет

Рассмотрено коррозионное поведение сплавов ряда металлических систем. Найдено, что скачки коррозионной стойкости сплавов при изменении химического состава наблюдаются при коррозии с водородной деполяризацией. В условиях кислородной деполяризации они отсутствуют. Электрохимические свойства (анодная и катодная поляризуемости, окислирование и т.п.) при появлении в сплаве новой фазы изменяются более существенно, чем коррозионная стойкость. Выявлены наиболее типичные концентрационные зависимости скорости и потенциала коррозии для шести фазовых диаграмм.

Образование новой фазы приводит к скачкообразному изменению свойств сплава, если, конечно, исследуемое свойство появившейся фазы резко отличается от соответствующего свойства существовавших ранее фаз. Например, возникновение фазы, обладающей высокой электропроводностью на фоне фазы с плохой проводимостью, обуславливает резкое снижение сопротивления сплава в целом. В то же время появление такой фазы на фоне фаз, имеющих электропроводность того же порядка, естественно, не вызовет существенных изменений электропроводности сплава.

Намного сложнее обстоит дело с изменением коррозионных свойств при появлении у сплава новых фаз. Даже в том случае, если новая фаза обладает резко отличающимися коррозионными свойствами, ее образование далеко не всегда сразу скажется на общих коррозионных свойствах сплава. Например, коррозия **Bi-Cd сплавов** (рис. 1) монотонно изменяется с момента появления Cd-фазы до чистого кадмия, но потенциал сплава резко сдвигается в отрицательную сторону сразу же после появления в сплаве кадмия, а затем остается практически постоянным [1]. В системах **Mg-Mg₂Cu**, **Mg-MgZn**, **Mg-Mg₃Sb₂**, **Mg-Sn**, **Al-Sb**, **In-InSb** и др. [2, 3] (рис. 2) образование катодной фазы (**Mg₂Cu**, **MgZn**, **Mg₃Sb₂** и т.д.) не изменяет потенциала коррозии сплава, но вызывает увеличение ее скорости. Можно привести и такие примеры, когда появление новой фазы не изменяет ни скорости коррозии, ни

потенциала сплава (**Cu-MgCu₂**, **Zn-Mg₂Zn₁₁**, **Ag-Zn**, **Ag-Cd**, **Cu-Zn**, **Cu-Cd** и т.д.) [4].

Несмотря на различное влияние новых фаз на потенциал и скорость коррозии сплава, во всех случаях образование новой фазы приводит к установлению нового механизма коррозии. Так, при коррозии магния основными коррозионными микроэлементами были пары типа пленка — пора, а при возникновении фазы **Mg₂Cu** в системе магний — медь основные потери обуславливаются фазовыми элементами **Mg-Mg₂Cu**; при дальнейшем увеличении концентрации меди действуют пары **Mg₂Cu-MgCu₂**, **MgCu₂-Cu**, т.е. с появлением новой фазы изменяется тип коррозионных микроэлементов.

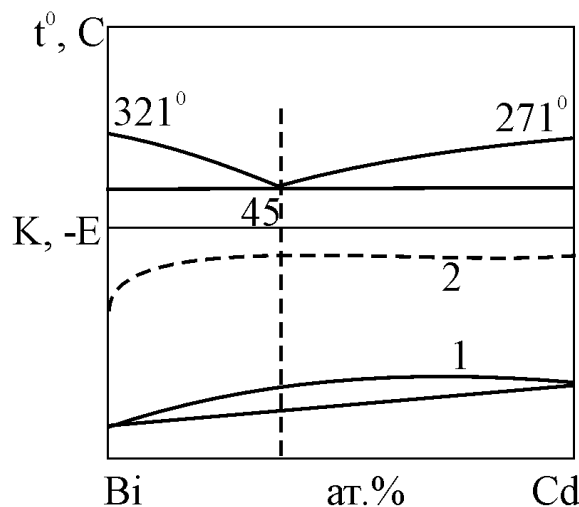


Рис. 1. Скорость (1) и потенциал (2) коррозии сплавов системы **Bi-Cd** в 1 н. **H₂SO₄**

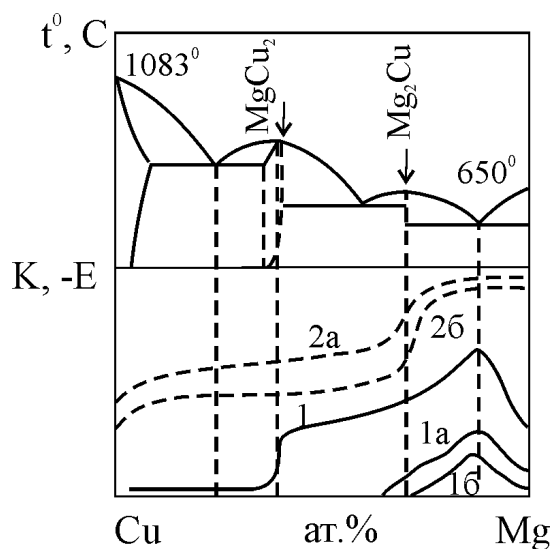


Рис. 2. Скорость (1) и потенциал (2) коррозии сплавов системы Cu-Mg: 1 — 0.1 н. HCl; 1а, 2а — 0.5 н. NaCl; 1б, 2б — 0.5 н. NaBr

тов, которые определяют основные коррозионные потери. В общем случае появление как анодной, так и катодной фазы приводит к увеличению скорости коррозии, но потенциал коррозии будет резко (заметно) изменяться только при низкой удельной поляризуемости появляющейся фазы или при равной удельной поляризуемости анодной и катодной фаз. При положительных потенциалах работа коррозионных элементов будет ограничиваться диффузией кислорода, поэтому, как было ранее показано, скорость коррозии останется постоянной, а потенциал существенно изменится только в начале образования новой фазы.

Следовательно, рассматривая концентрационные зависимости скорости разрушения и потенциала коррозии, можно в определенной степени предсказать механизм разрушения сплава, а следовательно, и его фазовый состав. Особенно это относится к тем сплавам, потенциалы которых достаточно отрицательны для того, чтобы протекала коррозия с водородной деполяризацией. При коррозии с кислородной деполяризацией необходимы дополнительные исследования. В системе Mg-Cu (см. рис. 2) можно сделать вывод об образовании фазы Mg_2Cu , если идти от магния, и о возникновении фазы $MgCu_2$ — при движении от меди. В системе Mg-Zn четко устанавливается возникновение катодной фазы MgZn, но ничего нельзя сказать о наличии других фаз (рис. 3а); в системе Mg-Sb (рис. 3б) можно указать на наличие двух типов коррозионных фазовых элементов: $Mg-Mg_3Sb_2$ и Mg_3Sb_2-Sb . Аналогичные заключения можно сделать, рассматривая системы Mg-Sn, Al-Sb, In-Sb, Zn-Sb, Cd-Sb и т.д.

Однако в системах Ag-Zn, Ag-Cd, Cu-Zn, Cu-Sn и т.п. (рис. 3в) сделать определенные выводы о наличии в них ряда твердых растворов на основе только коррозионных свойств не представляется возможным. Как в нейтральных, так и в кислых растворах коррозия почти всех этих сплавов идет с кислородной деполяризацией. Поэтому, независимо от природы фазовых элементов, она всегда будет ограничиваться диффузией кислорода. Только сплавы, богатые неблагородным компонентом (например, цинком), начинают корродировать с некоторой долей водородной деполяризации, и скорость коррозии их возрастает [3—6].

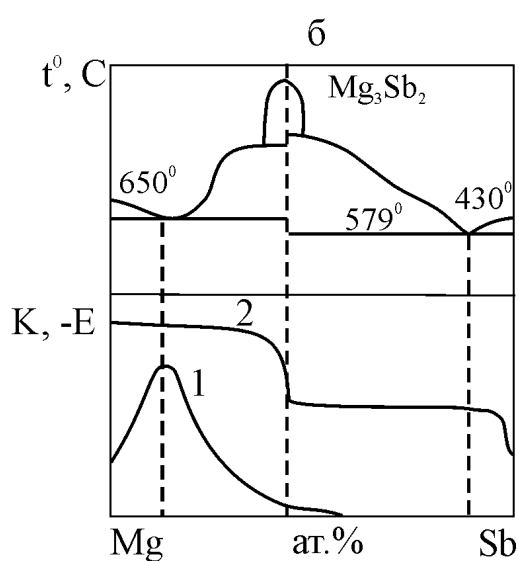
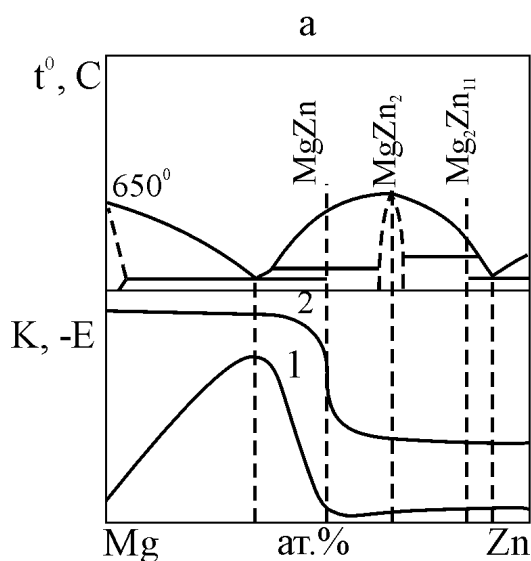


Рис. 3. Скорость (1) и потенциал (2) коррозии сплавов системы Mg-Zn в 1 н. HCl (а), Mg-Sb в 0.1 н. HCl (б) и Ag-Zn в 0.1 н. KNO_3 (в)

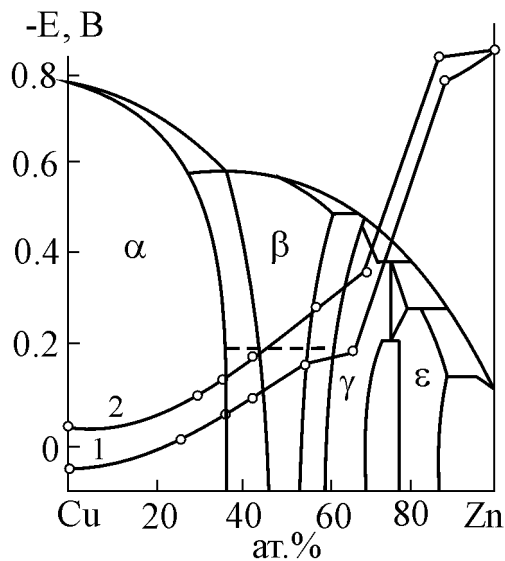


Рис. 4. Потенциалы коррозии сплавов системы Cu-Zn в 0.5 н. NaCl: 1 — 20 °С; 2 — 90 °С

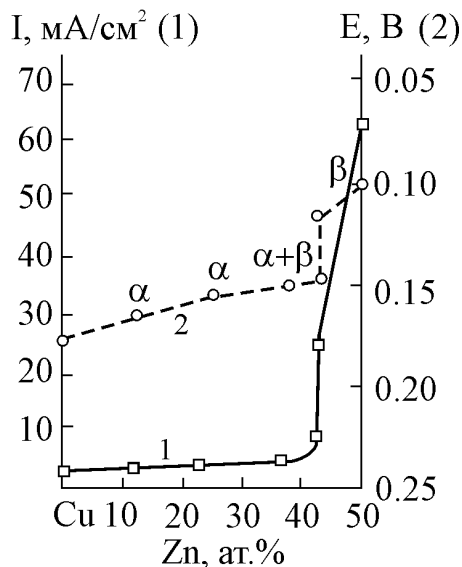


Рис. 5. Зависимость критического токов пассивации (1), потенциалов пассивации (2) от состава сплава в 0.5 н. NaCl

Некоторые сведения о фазовом составе подобных сплавов можно получить, исследуя электрохимические свойства — анодную, катодную поляризацию, скорость оксидирования и т.д. Действительно, в условиях наложения внешнего тока такой величины, при которой деятельность фазовых элементов подавляется, с появлением новой фазы можно ожидать заметного изменения кинетики электрохимических реакций. Так, для характеристики сплавов на основе меди было рассмотрено анодное поведение. На рис. 4, 5 показано изменение потенциалов коррозии и анодных потенциалов от фазового состава сплавов. Первая зависимость не имеет резких изломов при появлении новых фаз,

но вторая при возникновении новой фазы резко изменяет свой ход. Еще более яркая картина наблюдается, если рассматривать критические токи пассивации (кривая 1).

Скачкообразное изменение электрохимических свойств при появлении новой фазы наблюдается в процессе оксидирования сплавов систем In-Sb и Cd-Sb. О фазовом составе сплавов левой части этих систем можно сделать вывод, если рассмотреть коррозионное поведение сплавов в кислых средах. Скорость их разрушения определяется работой фазовых элементов типа In-InSb, Cd-Cd₄Sb₃, и с изменением соотношения фаз она проходит через максимум (рис. 6). Сплавы же правой части системы

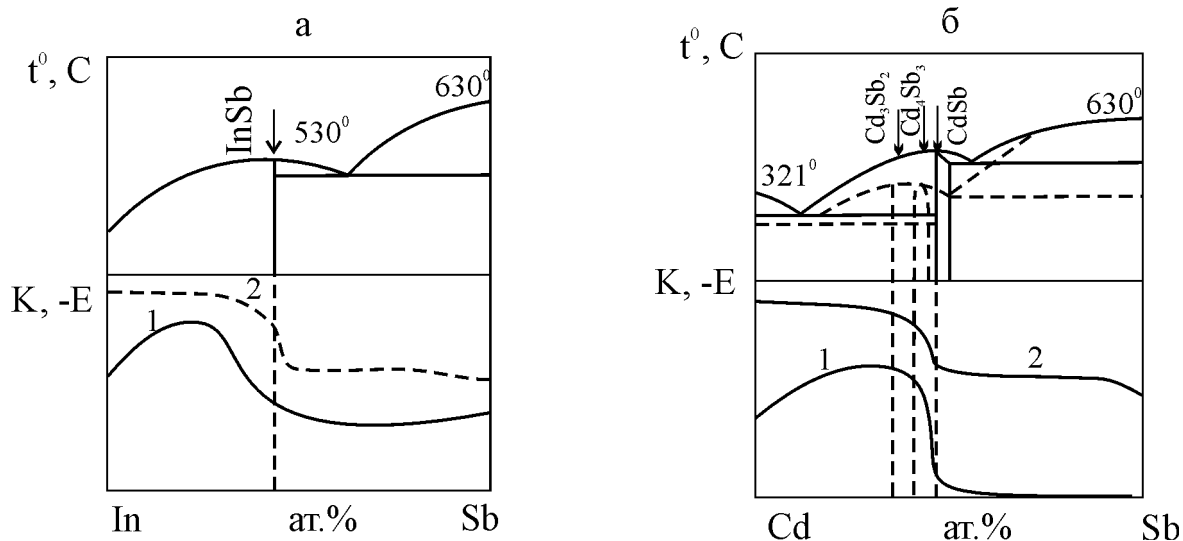


Рис. 6. Скорость (1) и потенциал (2) коррозии сплавов системы In-Sb в 1 н. H₂SO₄ (а) и Cd-Sb в 1 н. H₂SO₄ (б)

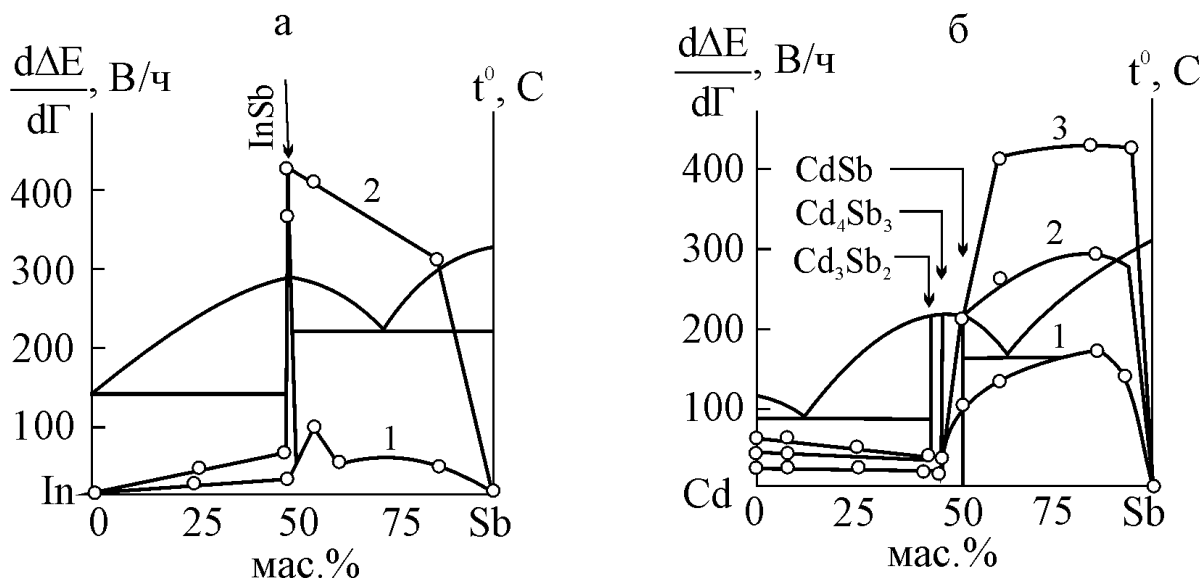


Рис. 7. Зависимость скорости оксидирования от состава сплавов: *a* — системы In-Sb при $i_a = 1 \cdot 10^{-4}$ (1) и $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² (2) в 0.1 н. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; *б* — системы Cd-Sb в буферной смеси с pH = 8 (1), 9 (2) и 11 (3)

корродируют с кислородным контролем, поэтому скорость коррозии и потенциал не зависят от фазового состава. Однако было найдено, что интерметаллид InSb хорошо оксидируется в растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, а индий — плохо, в связи с чем резко падает скорость оксидирования у сплавов левой части системы In-Sb, где появляется неоксидирующаяся фаза металлического индия. Скорость оксидирования сплавов правой части системы понижается в меньшей степени, так как фаза InSb, способная к оксидированию, замещается сурьмой, которая оксидируется с низкой скоростью. Если бы в интервале InSb-Sb существовали промежуточные фазы, то скорость оксидирования резко упала бы не у чистой сурьмы, а у той фазы, где исчезло соединение InSb. Выказанные предположения хорошо подтверждаются экспериментальным материалом, представленным на рис. 7а. Аналогичная картина наблюдается в системе Cd-Sb, где оксидированию подвергается интерметаллическое соединение CdSb. Рассматривая зависимость скорости оксидирования сплавов этой системы (рис. 7б), можно сделать определенные выводы о фазовом составе сплавов в интервале CdSb-Sb, которые корродируют с кислородной деполяризацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, основная мысль состоит в том, что скорость разрушения и потенциал коррозии сплавов определяются фазовым составом и структурой сплавов: между фазовым составом и структурой сплавов, с одной стороны, и коррозионными

свойствами — с другой существует вполне определенная функциональная зависимость. В одних условиях эта связь приводит к экстремальным значениям скорости коррозии, в других — она остается постоянной, но во всех случаях коррозионное поведение определяется фазовым составом и структурой сплавов, и каждому сплаву, естественно, отвечает соответствующая точка на концентрационной зависимости коррозионных свойств, т.е. оба основных принципа физико-химического анализа при изучении определенных свойств полностью справедливы. Все сказанное в равной степени относится и к исследованию электрохимических свойств от состава сплава. Только эти зависимости здесь выражены более ярко, что позволяет использовать их для установления фазового состава. Надо, однако, иметь в виду, что исследование коррозионных и электрохимических свойств сопровождается целым рядом побочных явлений, которые часто существенно усложняют функциональную связь между составом сплава и его свойствами. Характерные точки на диаграммах *состав — свойство* вследствие этого могут заметно менять свое положение.

Для шести основных фазовых диаграмм металлических двухкомпонентных систем можно определить типичные концентрационные зависимости скорости и потенциала коррозии сплавов, которые могут использоваться как при изучении фазового состава сплавов по их коррозионным свойствам, так и при прогнозировании коррозионного поведения сплавов по их фазовому составу (рис. 8). Так

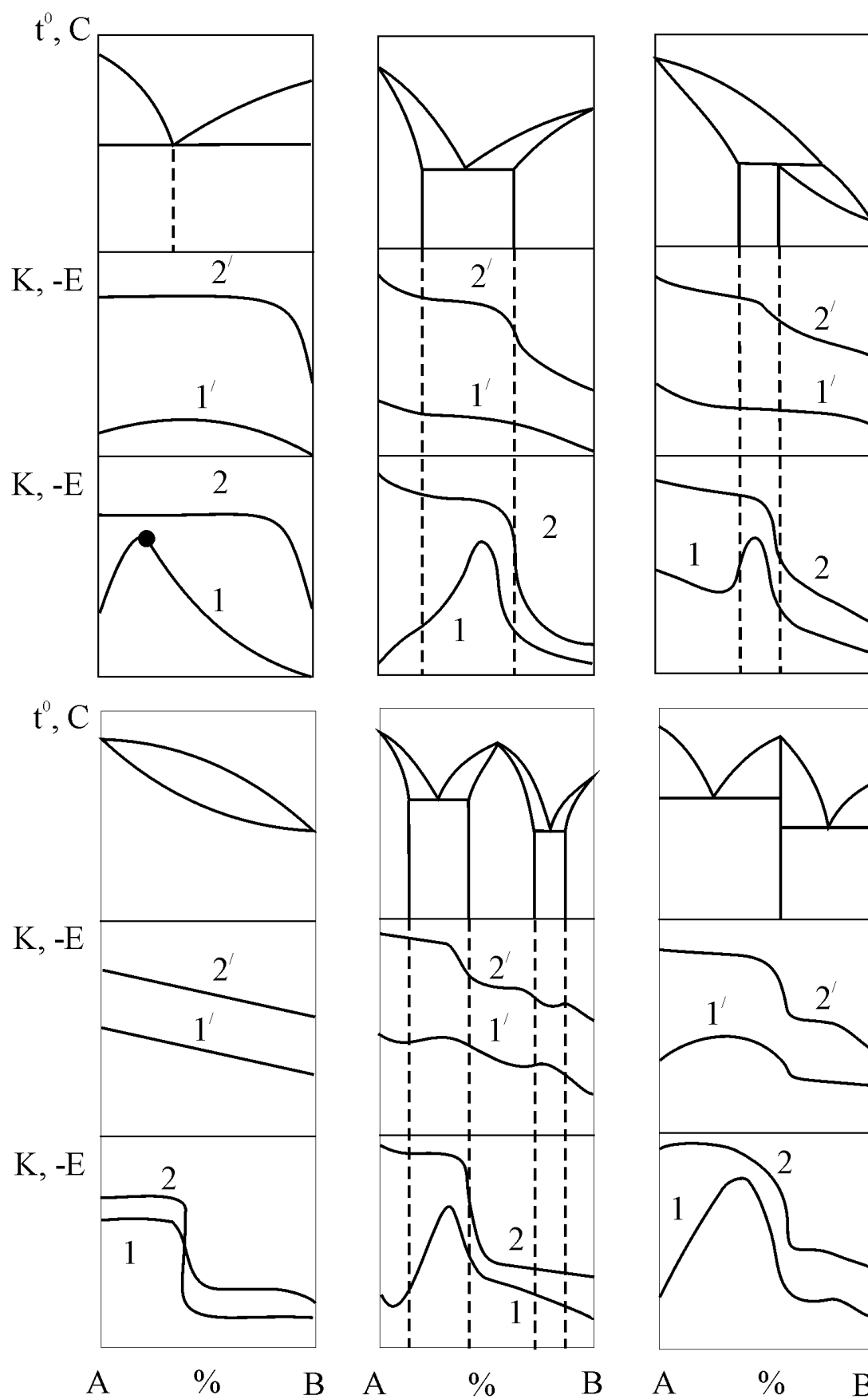


Рис. 8. Типичные зависимости скорости (1) и потенциала (2) коррозии в кислых (1') и нейтральных (2') средах

как коррозия сплавов в нейтральных (с кислородной деполяризацией) и в кислых (с водородной деполяризацией) средах контролируется принципиально различающимися стадиями (диффузионной и кинетической), для этих сред даются разные зависимости скорости и потенциала коррозии от химического и фазового состава сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цыганкова Л.Е.* // Дисс. ... канд. хим. наук. — Воронеж: Изд-во Воронежского госуниверситета, 1966.
2. *Маршаков И.К. Угай Я.А., Вигдорович В.И.* // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 4. С. 406—409.
3. *Маршаков И.К.* Термодинамика и коррозия сплавов. — Воронеж: Изд-во Воронежского госуниверситета, 1983. 167 с.
4. *Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А.* Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. — Воронеж: Изд-во Воронежского госуниверситета, 1988. 204 с.
5. *Горбунов Н.С.* // ДАН СССР. 1940. Т. 27. С. 226.
6. *Маршаков И.К. Угай Я.А., Вигдорович В.И.* // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 2. С. 190—194.