

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 ${}_P E_M^{n+/M}$. 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 $i_{pA} = k_A i_{pB}$ ($k_A = A_B \pi_B [B]_o / A_A \pi_A [A]_o$) и уравнение (4) примет вид:

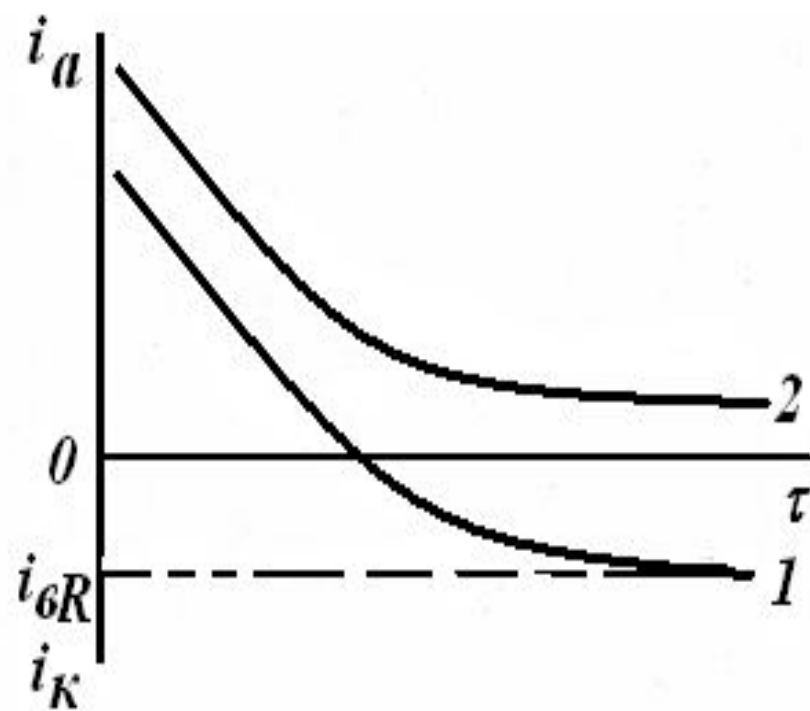
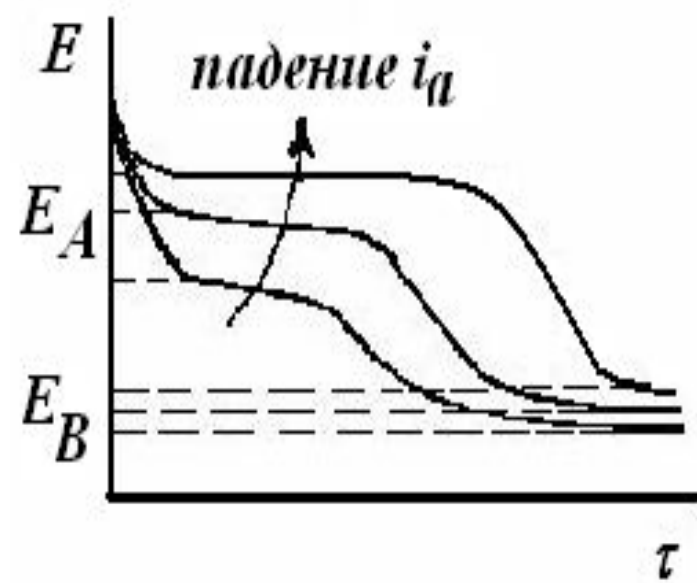
$$\eta_B = a_B + b_B \lg i_A - b_B \lg k_A \quad (5)$$

или с учётом выражения для скорости растворения сплава

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

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. е. 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_{pA} 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.

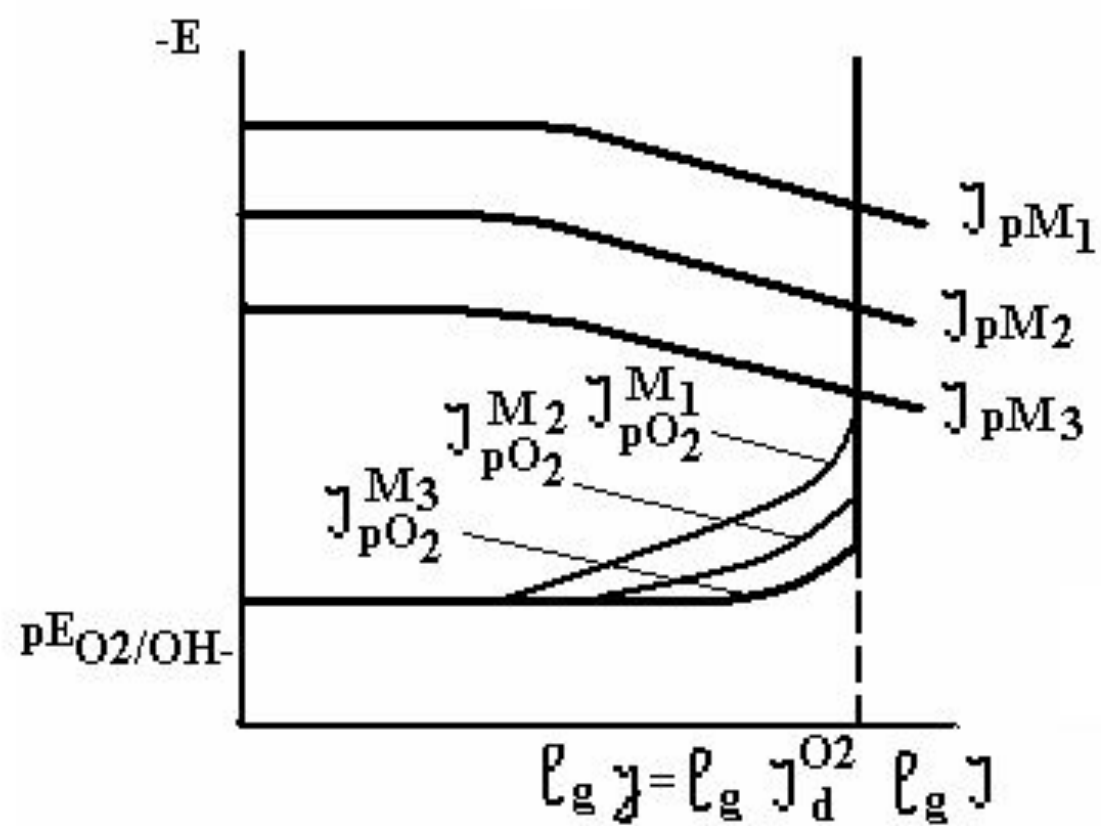
ВАЖНЕЙШИЕ ВИДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

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

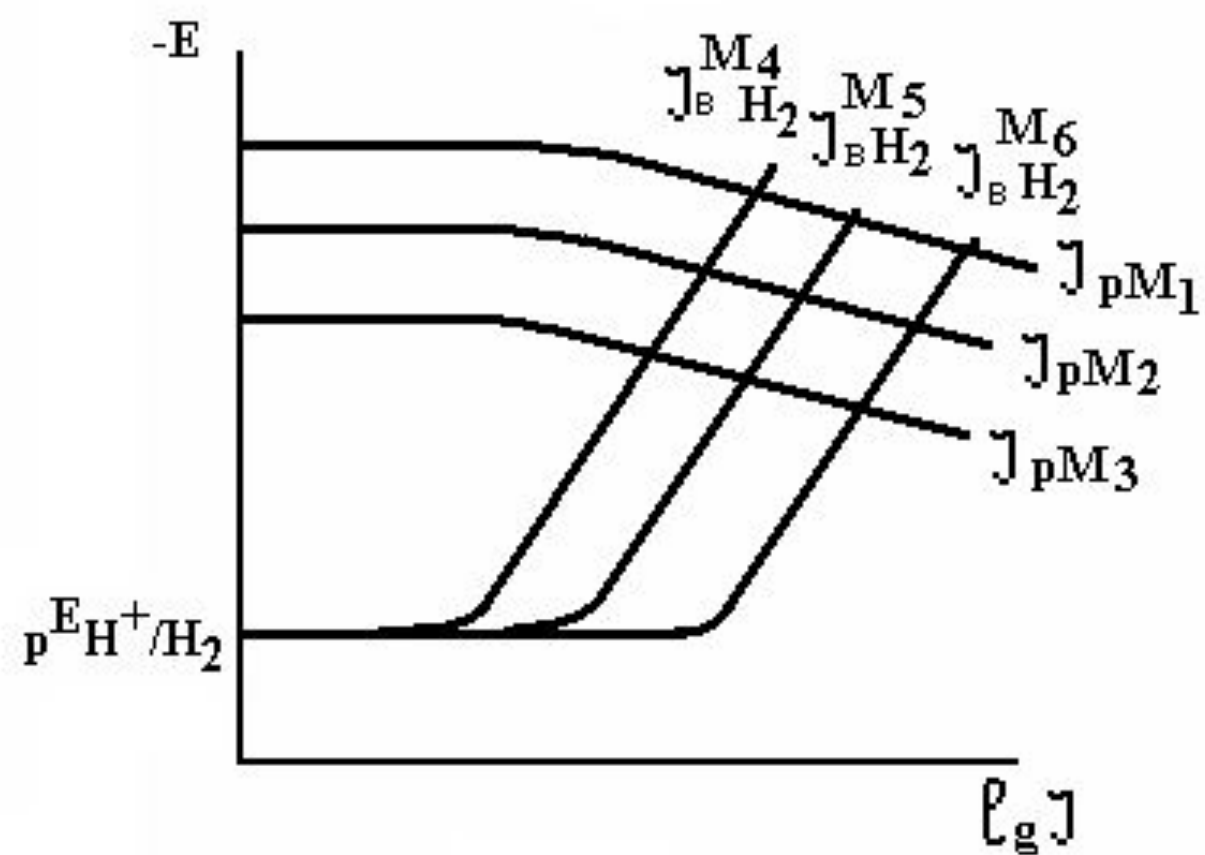
Кислородная деполяризация при коррозии большинства технически важных металлов чаще всего протекает с диффузионным контролем и $j = i_{dO_2} \neq f(E_{кор})$ или $J = J_{dO_2} \neq f(E_{кор})$, что определяет различия в характере зависимости j от ряда факторов при коррозии в нейтральных и кислых средах.

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 $E_{\text{кор}}$. 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 ω , 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_2O^+) 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.