

СЕЛЕКТИВНАЯ КОРРОЗИЯ СПЛАВОВ

И. К. МАРШАКОВ

Воронежский государственный университет

SELECTIVE CORROSION OF ALLOYS

I. K. MARSHAKOV

Thermodynamic and kinetic prerequisites of selective dissolution of homogeneous alloys are discussed. It is shown how the initial selective dissolution by using an electronegative component brings about the formation of a surface layer, enriched by an electropositive component and vacancies. This layer hereinafter defines alloy corrosion behaviour. Mechanisms of anode dissolution of different alloys are described.

Рассмотрены термодинамические и кинетические предпосылки селективного растворения гомогенных сплавов. Показано, что начальное селективное растворение за счет электроотрицательного компонента приводит к образованию поверхностного слоя, обогащенного электроположительным компонентом и вакансиями. Этот слой в дальнейшем определяет коррозионное поведение сплава. Описаны механизмы анодного растворения разных сплавов.

www.issep.rssi.ru

Абсолютно чистых металлов, как, впрочем, и любых других веществ, не существует. Растворение веществ друг в друге до определенных пределов термодинамически выгодно, поэтому оно идет самопроизвольно. Человек в своей технологической деятельности часто сознательно сплавляет различные металлы, чтобы получить материалы с заданными функциональными свойствами. При сплавообразовании возникают твердые растворы и интерметаллические соединения, которые представляют собой фазы с индивидуальными свойствами. Поэтому можно было ожидать, что при коррозии эти интерметаллические фазы (гомогенные сплавы) будут вести себя как индивидуальные вещества и анодный процесс будет состоять в равномерном окислении компонентов, пропорциональном химическому составу сплава. Однако опыт показывает, что это не так. Еще в Древнем Египте было замечено, что латунные изделия (сплав меди и цинка) со временем покрываются слоем губчатой меди, а цинк окисляется. В средние века было распространено отбеливание монет из сплава меди с серебром в растворе винного камня, при этом медь растворялась, а на поверхности монеты оставалось серебро. И наконец, с конца XIX века до настоящего времени остро стоит проблема обесцинкования латуней конденсаторных трубок теплообменных установок.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ

Возникает вопрос: почему растворение из интерметаллической фазы одного из компонентов происходит с большей скоростью, чем второго, а иногда второй компонент вовсе не растворяется? Действительно, гомогенный сплав обладает одинаковыми свойствами по всем направлениям, но это относится к макросвойствам. Химическая или электрохимическая реакция представляет собой результат взаимодействия атомов, ионов или молекул, то есть это взаимодействие на микроуровне. Поэтому для термодинамической характеристики реакций в случае протекания их на сплавах должны использоваться парциальные свойства, которые относятся к совокупности атомов данного компонента. Так как процесс образования сплава самопроизвольный, то

и парциальные свободные энергии Гиббса при этом убывают [1]. В случае образования идеального твердого раствора величина убыли для 1 моля i -го компонента равна $G_i^M = RT \ln N_i$, где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура и N_i – молярная (или атомная) доля i -го компонента. Эта величина связана с электрической работой $z_i F E_i^M$ соотношением $G_i^M = z_i F E_i^M$, где z_i – число электронов, участвующих в реакции $A \rightleftharpoons A^{z+} + z_i e^-$; F – число Фарадея и $E_i^M = \tilde{E}_p - E_p$ есть разность равновесного электродного потенциала i -го компонента в сплаве и соответствующего потенциала чистого i -го компонента. Отсюда следует

$$E_i^M = -\frac{RT}{z_i F} \ln N_i. \quad (1)$$

Так как молярная доля $N_i < 1$, то $E_i^M > 0$, то есть парциальные потенциалы компонентов всегда более положительны, чем соответствующие потенциалы для чистых металлов. А это означает, что окисление металлов из сплавов будет начинаться при более положительных потенциалах. Зависимость (1) означает также, что темпы изменения парциальных потенциалов сильно зависят от концентрации компонента: при малых N_i изменение велико, а при больших N_i мало.

Теперь выясним, как меняется различие электрохимических свойств (различие равновесных электродных потенциалов) металлов при образовании сплавов. Ограничимся рассмотрением двухкомпонентной системы А–В, где А – электроотрицательный, а В – электроположительный компонент (то есть $E_{A^{z+/A}^0} < E_{B^{z+/B}^0}$). Судить об изменении разности парциальных потенциалов металлов при образовании сплава с учетом уравнения (1) можно по величине

$$\Delta E_{A,B}^M = E_B^M - E_A^M = -\frac{RT}{F} \ln \frac{N_B}{N_A}, \quad (2)$$

если считать, что $z_A = z_B = 1$.

Из уравнения (2) следует, что при $N_A = N_B = 0,5$ (эквимолекулярный состав) $\Delta E_{A,B}^M = 0$, то есть разность парциальных потенциалов компонентов сплава такая же, как и у чистых компонентов. Сами же значения парциальных потенциалов сдвинуты в положительную сторону. Если $N_A \gg N_B$ (примесь компонента В), то $\Delta E_{A,B}^M > 0$, то есть различие в свойствах компонентов сплава возрастает. В случае примеси компонента А ($N_A \ll N_B$) $\Delta E_{A,B}^M$ уменьшается и можно при определенной концентрации N_A достичь одинаковых значений пар-

циальных потенциалов компонентов. Ориентировочно оценить эту концентрацию можно следующим образом. Так как $N_B \cong 1$, а $N_A \ll 1$, то изменений электродного потенциала компонента В в соответствии с уравнением (1) практически не будет, а выравнивание произойдет только за счет E_A^M . Поэтому $\Delta E_{A,B}^{0,0} = -RT/F \cdot \ln N_A$ или после подстановки значений R , T , F и перехода к десятичным логарифмам $\Delta E_{A,B}^{0,0} = -0,06 \lg N_A$. Теперь примем, что разность электродных потенциалов чистых металлов $\Delta E_{A,B}^{0,0} = E_{B^0} - E_{A^0}$ равна 0,60 В, тогда из последнего уравнения следует $N_A = 10^{-10}$. Эта весьма низкая концентрация примеси, которая достаточно редко встречается. Таким образом, практически всегда парциальные электрохимические свойства компонентов сплава различаются, поэтому постоянно существует термодинамическая вероятность селективного растворения составляющих сплава.

Переход к реальным системам принципиально не изменяет этого вывода [1].

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Поддерживая на сплаве определенный потенциал можно добиться такого состояния, что будет растворяться только электроотрицательный компонент А, а электроположительный компонент В будет термодинамически устойчив. В этом случае с поверхности сплава будут удалены все атомы А, а атомы В останутся. Процесс растворения сплава должен прекратиться. Однако этого не наблюдается. Компонент А продолжает растворяться, хотя во времени скорость процесса заметно уменьшается. Дело заключается в том, что поверхность сплава, даже в случае самой лучшей шлифовки, является шероховатой из-за совокупности различных кристаллических дефектов. В простейшем случае дефектом такого рода является терраса-ступенька (рис. 1). Атомы на изломе обладают большей энергией, так как со стороны излома не имеется соседей. Еще большей энергией обладает крайний атом ступеньки. При растворении этот атом легко отрывается от своего соседа по ступеньке и переходит из первого положения во второе, а затем, передвигаясь по плоскости, попадает в позицию 3, из которой и происходит переход атома А в раствор. Если крайним в ступеньке был атом А и чередование атомов было таким, как показано на рис. 1, то после ухода атома А крайним станет атом В, который в данных условиях устойчив. Но он имеет возможность уйти на плоскость, и это повлечет передвижение и ионизацию следующего атома А. Оставшиеся на поверхности атомы В образуют вначале двухмерные (положение б), а затем и трехмерные зародыши новой фазы В⁰, и растворение сплава будет продолжаться.

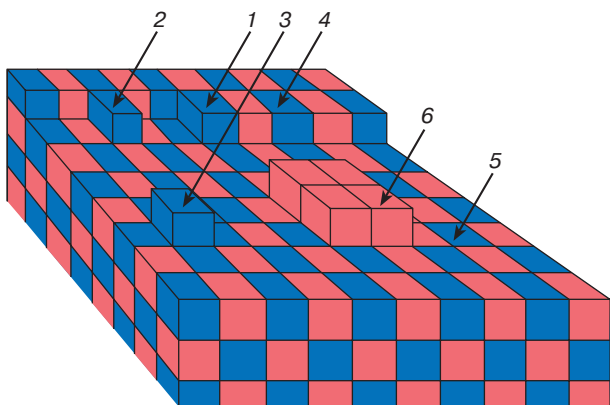


Рис. 1. Схема фрагмента поверхности гомогенного сплава системы А–В: синий цвет – компонент А, красный цвет – компонент В

При более высоких анодных потенциалах растворение атома А может быть не только из позиции 3, но и из мест 1 и 2, а также даже из положений 4 и 5. При ионизации атома А из последних положений образуются поверхностные вакансии. Они могут закрываться передвижением атомов. В одних случаях это ведет к гибели вакансий, а в других – к их диффузии в поверхностные слои атомов. Вследствие этого поверхностный слой сплава обогащается компонентом В, возникает градиент концентраций компонентов и начинается их взаимная диффузия.

Итак, основной вывод наших рассуждений состоит в том, что селективное растворение одного из компонентов сплава приводит к инжекции вакансий в поверхностные слои, что и обуславливает повышенную диффузию компонентов в этих слоях. Так как компонент В устойчив, скорость диффузии окисленного компонента А оказывается равна силе анодного тока на сплаве.

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ, У КОТОРЫХ ЭЛЕКТРОПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ УСТОЙЧИВ

Такое растворение можно наблюдать на сплавах систем Ag–Au, Cu–Au и им подобных. Компоненты этих систем различны по термодинамическим свойствам: разности их стандартных электродных потенциалов соответственно равны $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ В}$; $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,98$. Следовательно, существуют термодинамические предпосылки начального селективного растворения сплавов за счет серебра и меди. Второй компонент (золото) даже при значительной анодной поляризации в большинстве сред остается нерастворимым (конечно, если это не царская водка). Важным обстоятельством является также то, что в этих системах компоненты об-

разуют непрерывный ряд твердых растворов и их атомные радиусы имеют близкие значения (особенно для серебра и золота). Эти обстоятельства позволяют длительно существовать поверхностному слою сплава при высокой концентрации дефектов и облегчают взаимную диффузию компонентов в этом слое.

В случае рассмотренных сплавов необходимый потенциал устанавливается самопроизвольно вследствие протекания парциальных коррозионных процессов. На других сплавах необходимо поддерживать соответствующий потенциал, когда растворение одного из компонентов возможно, а другого исключается. Например, если на латуни Cu30Zn (30 ат. % Zn) в хлоридном растворе поддерживать электродный потенциал, равный $-0,40 \text{ В}$, то из латуни растворяется только цинк [2].

Характерной особенностью селективного растворения сплавов такого типа является возникновение поверхностного слоя, обогащенного электроположительным компонентом и имеющего высокую концентрацию вакансий. Кристаллическая структура этого слоя сохраняется, хотя из-за дефектности становится нестабильной. Толщина диффузионного слоя во времени непрерывно растет, поэтому скорость диффузии компонентов уменьшается. Анодный ток на сплаве, связанный только с окислением электроотрицательного компонента, определяется диффузией этого компонента в поверхностном слое сплава. Подчиняются эти процессы закону нестационарной диффузии (второй закон Фика), из которого при ряде упрощений [2] можно получить зависимость скорости ионизации компонента А от времени τ :

$$I_A = N_A^{06} \frac{F}{v_m} \sqrt{\frac{D_A}{\pi \tau}}, \quad (3)$$

где D_A – эффективный коэффициент диффузии компонента А; v_m – мольный объем сплава и N_A^{06} – мольная доля компонента А в объеме сплава.

Уравнение (3) свидетельствует о том, что в случае нестационарной диффузии компонента А в поверхностном слое сплава зависимость $I_A - 1/\sqrt{\tau}$ должна иметь линейный вид и проходить через начало координат. Интересно отметить, что, используя эти результаты, можно рассчитать значения коэффициентов диффузии компонента А в поверхностном слое. Значения этих коэффициентов зависят от температуры плавления и химического состава сплавов. Самым необычным оказалось то, что они зависят от природы раствора электролита и величины электродного потенциала сплава. И наконец, величины этих коэффициентов значительно (часто на несколько порядков) превосходят значения коэффициентов диффузии соответствующих

компонентов, рассчитанных экстраполяцией высокотемпературных измерений. Такое сочетание свойств коэффициентов диффузии можно объяснить только тем, что диффузия идет по вакансионному механизму, поэтому ее скорость зависит от концентрации вакансий, которая высока и определяется скоростью ионизации компонента А. Наличие диффузионной зоны установлено экспериментально методом Оже-электронной спектроскопии. Изучено распределение меди и цинка в поверхностном слое латуни Cu_{30}Zn , подвергнутой потенциостатическому травлению. В пределах слоя толщиной ~ 30 нм концентрация компонентов менялась в полном соответствии с расчетом. Был зарегистрирован непрерывный концентрационный профиль палладия при растворении некоторых сплавов систем Cu-Pd и Ag-Pd . Толщина диффузионной зоны в этих случаях невелика и составляет 10–15 нм.

Какова же судьба этого поверхностного слоя? Когда потенциал сплава не слишком сдвинут в положительную сторону от значения равновесного потенциала компонента А, то селективное растворение невелико и концентрация вакансий в поверхностном слое мала. После прекращения анодной поляризации сплав возвращается к первоначальному состоянию. Если же сдвиг электродного потенциала велик и скорость селективного растворения значительна, то диффузионные процессы в поверхностном слое приводят к необратимым изменениям, стабильность его возрастает и сплав становится устойчивым. Однако при еще более высокой концентрации вакансий начинаются их коллесаждения, образование пор и трещин. Это приводит к обнажению нижележащих слоев сплава, и растворение сплава уже не замедляется, а даже ускоряется [3]. Так как концентрация вакансий в поверхностном слое зависит от концентрации электроотрицательного компонента и электродного потенциала сплава, то такое увеличение скорости разрушения сплава наблюдается при определенном химическом составе сплава и соответствующем значении электродного потенциала. Для сплавов системы Ag-Au и Cu-Au такая граница находится при содержании Au, равном 50 ат. %. Именно по этой причине сплавы с более высокой концентрацией золота устойчивы и находят применение в ювелирной промышленности.

РАВНОМЕРНОЕ И ПСЕВДОСЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ

Некоторые сплавы, несмотря на то, что у них существуют термодинамические и кинетические предпосылки для селективного растворения, в стационарных условиях окисляются равномерно. Так, при анодном растворении α -латуни Cu_{30}Zn в 0,1 М НСl происходит ионизация как цинка, так меди, и соотношение окисленных

цинка и меди такое же, как в сплаве. Из рассуждений, сделанных нами вначале, следует, что окисление цинка и меди должно быть при потенциалах, более положительных, чем равновесные потенциалы для чистой меди и чистой меди. Однако эксперименты дали неожиданный результат. Из рис. 2 видно, что медь из латуни (кривая 2) ионизируется при более отрицательных потенциалах, чем чистая медь (кривая 1). Но в то же время анодные кривые для чистой меди, меди в латуни и самой латуни (кривая 4) имеют одинаковые наклоны, что свидетельствует о контроле анодных процессов одной и той же стадией. Растворение цинка из латуни (кривая 3) подчиняется кинетике растворения меди.

Следующая неожиданность заключается в том, что при повышении температуры опыта или увеличении его длительности на той же самой латуни образуется слой мелкодисперсной меди. Такой процесс называется обесцинкованием латуней. Прежде всего возникает мысль, что такое высаливание меди из латуни термодинамически невозможно, так как медь из сплава, где ее свободная энергия Гиббса понижена, не может самопроизвольно перейти в собственную фазу. Однако не следует спешить с выводами.

Прежде чем растворение сплава Cu_{30}Zn становится равномерным и стационарным, всегда наблюдается начальное нестационарное селективное растворение за счет цинка и оно приводит к образованию поверхностного слоя с повышенной концентрацией вакансий. Последнее ведет к увеличению энергии и нестабильности поверхностного слоя сплава, вследствие этого появляется возможность растворения меди из этого слоя при потенциалах более отрицательных, чем равновесный потенциал чистой меди. Можно сказать, что происходит передача энергии от реакции ионизации цинка

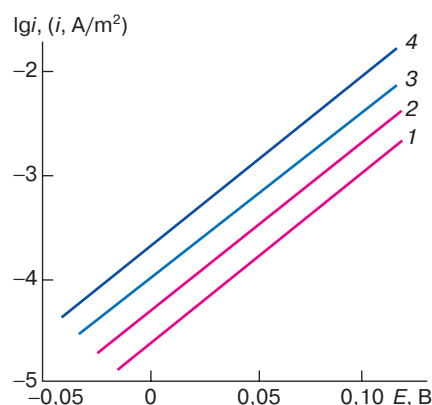


Рис. 2. Зависимость от потенциала скорости анодного растворения чистой меди (1) и сплава Cu_{30}Zn (4); меди (2) и цинка (3) из сплава в 1 М NaCl

к реакции растворения меди. С этого момента начинается стационарное равномерное растворение сплава. Толщина диффузионного слоя в этом случае становится постоянной. При высоких плотностях тока она уменьшается. Перенос цинка через нее осуществляется в предельном режиме, и его концентрация на поверхности сплава стремится к нулю. Растворение меди с поверхности сплава, где она занимает практически всю площадь, как и растворение сплава в целом, контролирует та же стадия, что и в анодном процессе на чистой меди.

Растворение меди из латуни происходит при потенциалах, которые более отрицательны, чем равновесные потенциалы электрода чистая медь/продукты окисления меди. Поэтому при потенциалах коррозии латуней происходит восстановление продуктов окисления меди до меди в собственной фазе. Следовательно, металлическая медь на поверхности латуни возникает опять-таки за счет растворения электроотрицательного компонента – цинка. Конечным результатом такого разрушения латуни является растворение цинковой составляющей и накопление на поверхности сплава меди. Создается впечатление селективного растворения латуни, хотя анодное растворение состоит в ионизации обоих составляющих, и только потом происходит восстановление меди. Такое растворение получило название псевдоселективного.

Такой механизм растворения наблюдается на сплавах систем Ag–Zn, Sb–Cd и др. Во всех этих случаях окисленные формы электроположительного компонента легко восстанавливаются. Если же восстановление протекает трудно, то образование металлической фазы чистого электроположительного компонента маловероятно. Так, при растворении в кислотах интерметаллидов NiZn и NiAl образовавшиеся ионы электроположительного компонента Ni²⁺ очень трудно восстанавливаются, поэтому растворение этих интерметаллидов равномерное.

Общая картина анодного процесса при растворении сплава типа A_mB_n показана на схеме 1. Стадия 1 соответствуетначальному селективному растворению сплава (A_mB_n) за счет ионизации А и образованию на сплаве нестабильного слоя (A_{m-x}B_n)*, обогащенного компонентом В; стадия 2 – стационарное равномерное растворение сплава с поверхностным слоем (A_{m-x}B_n)*. Стадия 3 – электровосстановление ионов В⁺ до металлического состояния В⁰ (процесс отсутствует при высоких перенапряжениях реакции восстановления В⁺):

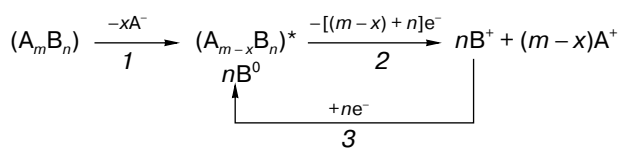


Схема 1

РАСТВОРЕНИЕ С ФАЗОВЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ И ПСЕВДОРАВНОМЕРНОЕ РАСТВОРЕНИЕ

При высоком содержании электроотрицательного компонента в сплаве начальное селективное растворение сразу же приводит к значительной концентрации вакансий в поверхностном слое и как следствие – к существенной нестабильности последнего. Появляется возможность реорганизации кристаллической структуры этого слоя с образованием новых фаз, обогащенных электроположительным компонентом, или сразу собственной фазы компонента В⁰. При таких превращениях непрерывно обнажаются нижележащие слои сплава, и его растворение идет с высокой скоростью. Так, анодное растворение в хлоридном растворе ε-фазы системы Cu–Zn, содержащей ~83 ат.% Zn, можно представить схемой 2. Стадия 1 опять соответствуетначальному селективному обезцинкованию ε-фазы и образованию на ней поверхностного слоя (ε-фазы)* с высокой концентрацией вакансий. Фазовые превращения в этом слое приводят к образованию промежуточной γ-фазы (~62 ат.% Zn) и меди в собственной фазе Cu⁰ (процессы 2 и 3). На γ-фазе вновь возникает нестабильный поверхностный слой (γ-фаза)* (процесс 4), который разрушается с образованием уже только кристаллической меди (процесс 5):

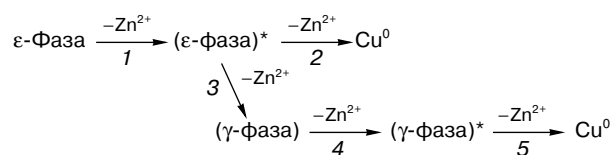


Схема 2

Примеров подобных разрушений интерметаллических фаз можно привести много, но наиболее важным технологическим процессом, в котором наблюдается подобное превращение, является получение никелевого катализатора Ренея путем выщелачивания алюминия или цинка из интерметаллидов NiAl₃ и NiZn₃. Процесс растворения NiZn₃ можно представить схемой 3. Начальное селективное растворение (стадия 1), как и в предыдущем случае, обуславливают появление нестабильного поверхностного слоя (NiZn₃)*, который

разрушается с образованием промежуточной фазы NiZn (стадия 2) и никеля в собственной фазе Ni⁰ (стадия 5). В щелочном растворе обе эти фазы устойчивы, и последняя представляет собой никелевый катализатор реакций гидрирования непредельных углеводородов и других реакций. В кислой среде интерметаллид NiZn неустойчив. Он вновь испытывает начальное селективное растворение (стадия 3) и затем равномерное растворение (стадия 4). Металлический никель Ni⁰ из-за своей мелкодисперсности способен взаимодействовать с ионами водорода и вследствие этого окисляется по стадии 6. В конечном итоге в кислом растворе после разрушения интерметаллида NiZn₃ оказываются никель и цинк в таком же соотношении, в каком они были в интерметаллиде. Реально процесс шел через селективное растворение, поэтому в этом случае говорят о псевдоравномерном растворении:

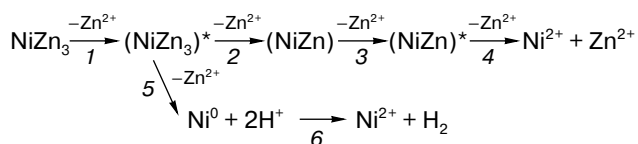


Схема 3

В заключение следует отметить, что знание механизма процессов анодного растворения и коррозии интерметаллических фаз (твердых растворов и интерметаллических соединений) необходимо для развития

методов противокоррозионной защиты металлических конструкционных материалов, создания рационального режима работы анодов гальванических ванн, химических источников тока и ванн рафинирования металлов, а также для получения наиболее эффективных катализаторов типа скелетного никеля Ренея и совершенствования процессов анодной обработки металлических материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Маршаков И.К.* Термодинамика и коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1983. 167 с.
2. *Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А.* Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1988. 205 с.
3. *Кеше Г.* Коррозия металлов: Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. 400 с.

Рецензент статьи Б.Д. Сумм

* * *

Игорь Кириллович Маршаков, профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой физической химии Воронежского государственного университета, заслуженный деятель науки РФ, академик Международной академии наук высшей школы. Область научных интересов – электрохимия и коррозия металлов и сплавов. Автор более 350 публикаций, трех монографий и трех учебных пособий.