

УДК 620.191/193 : 541.13

**МЕХАНИЗМ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ
В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОГО ДОСТУПА ЭЛЕКТРОЛИТА**

И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	500
2. Особенности электрохимического поведения металлов в узких зазорах и щелях	501
3. Изменение стационарных потенциалов в местах, куда затруднен доступ электролита	503
4. Изменение в зазорах характера коррозионной среды	504
5. Возникновение макроэлементов типа щель — открытая поверхность	506
6. Линейно-избирательное растворение на границе фаз	508
7. Коррозия в зоне ватерлинии	511
8. Питтинговая коррозия	512

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что многие конструкции, химические аппараты и приборы сильнее всего корродируют, как ни странно, в тех местах, куда затруднен доступ агрессивной среды (фланцевые соединения, запорная арматура, гидравлические затворы, конструктивные зазоры и щели и т. д.).

Этот опасный и широко распространенный вид коррозии, который вначале наиболее четко и наглядно проявлялся в конструктивных зазорах и щелях, получил в литературе название «щелевая коррозия». Этот термин в настоящее время уже не отражает то многообразие коррозионных явлений, которые возникают вследствие ограниченного доступа электролита к отдельным частям конструкций и аппаратов. Однако в связи с тем, что этот термин уже глубоко укоренился в литературе, мы его сохраняем в настоящем обзоре, вкладывая в него, однако, более широкий смысл; имеется в виду, что он включает не только коррозию в щелях, но и линейно-избирательное растворение металлов на границе нескольких фаз, коррозию конструкций вдоль ватерлинии, развитие питтинговой коррозии и т. п.

Щелевая коррозия играет существенную роль в разрушении конструкций химических аппаратов, дизелей, атомных реакторов и приборов. Интенсивная коррозия развивается при этом не только в имеющихся конструктивных зазорах и щелях, но и во вновь возникающих в процессе эксплуатации изделий. Весьма ответственные автоматические приборы, например клапаны, часто не срабатывают из-за щелевой коррозии, что влечет за собой серьезные последствия. Работа приборов с калиброванными дозирующими отверстиями со временем нарушается, вызывая чрезмерный расход топлива, реагентов, а порой и нарушение технологических процессов.

Несмотря на то, что щелевой коррозии было уделено большое внимание в исследованиях ряда авторов¹⁻¹⁷, механизм процесса оставался мало изученным. Последнее затрудняло разработку рациональных методов противокоррозионной защиты, а также правильный выбор материалов для изготовления аппаратуры и приборов.

За последнее время, главным образом благодаря потребностям промышленности, интерес к щелевой коррозии снова возрос, и эти процессы начали широко изучаться как у нас, так и за границей.

Наибольшее распространение при объяснении щелевой коррозии получили идеи дифференциальной аэрации, развитые Эвансом и Мирсом^{2, 4}. Дальнейшие исследования показали, однако, что механизм щелевой коррозии не может быть сведен к одной дифференциальной аэрации. Усиленная щелевая коррозия наблюдается часто и в кислых электролитах, а также в электролитах, освобожденных полностью от кислорода. Процессы, развивающиеся в щелях, на самом деле более сложны и обусловлены рядом факторов. Оказалось, что по механизму щелевой коррозии протекает гораздо большее число процессов, чем это ранее предполагалось. В частности, к этому виду коррозии надо отнести коррозию полифазных контактов в кислых электролитах^{9–11}, питтинговую коррозию нержавеющих сталей¹², коррозионные процессы, развивающиеся вдоль ватерлинии^{13, 14}.

Весьма плодотворными оказались электрохимические методы исследования щелевой коррозии^{9, 10, 18}; с их помощью удалось установить ряд общих закономерностей и получить новые результаты, вскрывающие механизм щелевой коррозии. Они убедительно показали, что эти явления не связаны с какими-то особенностями свойствами поверхности раздела, а обусловлены изменением электрохимических свойств металла в тех местах, куда доступ электролита затруднен.

На основе результатов, полученных при систематическом изучении большого числа металлов^{9, 11, 19, 20}, в настоящее время представляется возможным выявить наиболее характерные особенности процесса, свойственные большинству металлов, и на этой основе сформулировать в наиболее общем виде взгляды на механизм щелевой коррозии.

В настоящей статье дается обзор важнейших результатов, достигнутых при изучении щелевой коррозии.

2. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В УЗКИХ ЗАЗОРАХ И ЩЕЛЯХ

Специфика электрохимических реакций, протекающих на металлах в узких зазорах, определяется затруднениями в доступе коррозионных агентов и пассиваторов из объема электролита в зазор и замедленным отводом продуктов электрохимических реакций из него^{19, 21, 22}. Прежде всего, в узкий зазор резко затрудняется доступ кислорода, и это обуславливает ряд особенностей протекания анодных и катодных реакций. Представленные на рис. 1 поляризационные кривые для железа, находящегося в зазорах, показывают, например, что в нейтральных электролитах скорость анодного процесса в зазоре заметно увеличивается, а катодного — тормозится.

Ускорение реакции ионизации металла в зазоре обусловлено тем, что, вследствие снижения концентрации кислорода в щели, анодное растворение происходит при более отрицательных потенциалах. Снижение концентрации кислорода на поверхности металла в зазоре приводит к преимущественному образованию двухвалентных соединений железа, не обладающих защитными свойствами.

Для группы тех металлов, пассивное состояние которых обусловлено наличием кислорода или другого окислителя, затруднения в доступе этих реагентов в щель могут настолько ускорить анодную реакцию, что эти металлы начнут растворяться как активные.

Снижение концентрации кислорода в зазоре влияет на катодный процесс в обратном направлении; затрудняется как кинетическая стадия процесса, так и диффузионная. На это указывает общее смещение катодных поляризационных кривых (рис. 1, б) в область отрицатель-

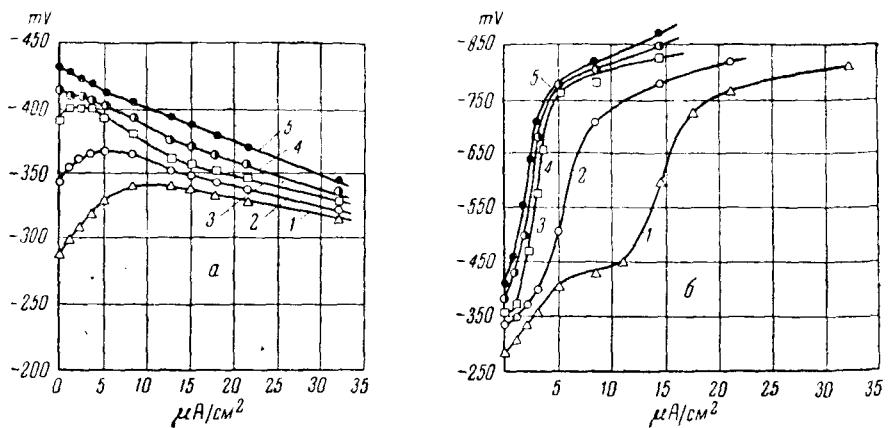


Рис. 1. Кривые анодной (а) и катодной (б) поляризации железа в 0,5 N NaCl в объеме и щелях. 1 — в объеме; 2—5 — в зазорах: 2 — 1 мм; 3 — 0,5 мм; 4 — 0,35 мм; 5 — 0,25—0,05 мм

ных значений потенциалов и падение величины предельного диффузионного тока.

Обращает на себя внимание та особенность, что, начиная с определенной ширины зазора (0,25 мм), предельный диффузионный ток становится практически постоянным. Объясняется это тем, что весь объем электролита в таких зазорах конвективно уже не размешивается и перенос кислорода осуществляется только диффузионным путем.

Учитывая характер изменения кинетики электрохимических реакций, можно заранее предсказать коррозионное поведение металлов в щелях и зазорах. Особенно чувствительными к щелевой коррозии должны оказаться металлы, корродирующие в обычных условиях с анодным контролем. В случаях же, когда скорость коррозионного процесса определяется кинетикой катодной реакции, скорость коррозии в щелях будет ниже, чем на свободно омываемой поверхности, поскольку ускоряется лишь анодная реакция, которая в данном случае не определяет скорости саморастворения. При этом имеется, конечно, в виду, что продолжительность контакта металла с электролитом в щели и вне ее одинакова. Однако на самом деле при атмосферной коррозии или же при коррозии в условиях периодического смачивания, электролит в щелях удерживается значительно дольше, и скорость коррозии в щелях по этой причине всегда выше, чем на открытой поверхности.

Рис. 2. Зависимость скорости анодной реакции ионизации железа от потенциала при различных значениях pH

Ограниченнная доставка электролита в труднодоступные места приводит к относительно быстрому изменению pH среды. При этом, как будет показано ниже, может наблюдаться как защелачивание электролита, так и его подкисление. В связи с этим представляется необходимым рассмотреть, как эти изменения влияют на электрохимическое поведение металлов. Как было показано одним из авторов²³, а также Иофом и Ларином¹⁰, в кислых электролитах ($\text{pH}=1-4$) защелачивание приводит к ускорению анодной реакции ионизации железа. В ней-

тральных электролитах защелачивание вызывает обратный эффект — скорость анодного процесса затрудняется. Эти закономерности хорошо иллюстрируются поляризационными кривыми, представленными на рис. 2.

Изучение коррозии большого числа металлов в зазорах¹⁹ подтверждает предсказания теории о зависимости щелевой коррозии от характера контролирующего фактора. Такие металлы, как железо, цинк и алюминиевые сплавы системы Al—Zn—Mg—Cu (В95) и Al—Cu (Д16), процесс коррозии которых контролируется скоростью катодной реакции, корродируют в щелях с меньшей скоростью, чем вне их*. Такие же сплавы, как Х13, Х17, АМЦ, АМГ, корродирующие с анодным контролем, разрушаются в щелях сильнее, чем на свободно омываемой электролитом поверхности.

3. ИЗМЕНЕНИЕ СТАЦИОНАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В МЕСТАХ, КУДА ЗАТРУДНЕН ДОСТУП ЭЛЕКТРОЛИТА

Ускорение анодной реакции ионизации металла и замедление процессов катодной деполяризации на участках, куда затруднен доступ электролита, должно привести к разблагораживанию стационарного потенциала металлов в этих местах.

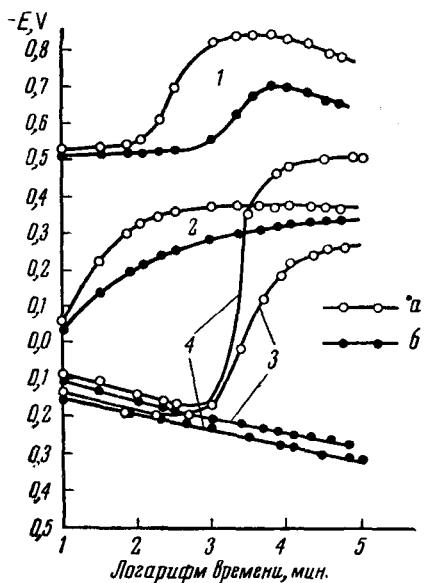


Рис. 3. Изменение во времени стационарных потенциалов в щелях и на открытой поверхности в 0,5 N NaCl.
а — в щели 0,05 мм; б — на открытой поверхности. 1 — алюминий, 2 — железо, 3 — железо (70 мг/л, Na_2SO_4 + 30 мг/л, NaCl + 250 мг/л, NaNO_2), 4 — нержавеющая сталь (13% Cr)

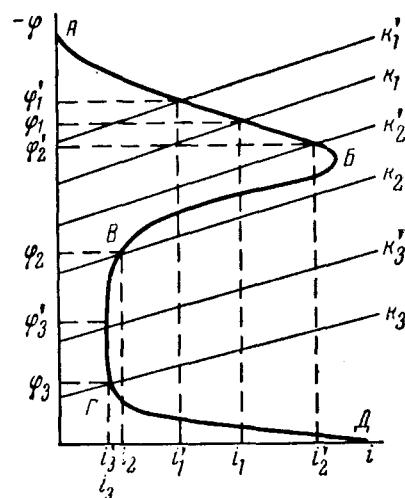


Рис. 4. Потенциостатическая кривая, характеризующая поведение металлов в щелях. АВВГД — кривая анодной поляризации; κ_1 ; κ_2 ; κ_3 — катодные поляризационные кривые для открытой поверхности; κ'_1 ; κ'_2 ; κ'_3 — для поверхности, находящейся в щели, соответственно; φ — φ' — стационарные электродные потенциалы

Изучение стационарных потенциалов ряда металлов в щелях¹⁹ показало, что это на самом деле и наблюдается (рис. 3). Потенциал в щели может при этом сместиться в отрицательную сторону на относительно большую величину.

* При одинаковом времени контакта с электролитом,

Особенно сильно изменяются потенциалы нержавеющих сталей; так, например, для сталей X13 и X17 потенциал металла в щели на 0,55—0,60 V более отрицателен, чем в объеме. Объясняется это тем, что вследствие недостаточного доступа кислорода нержавеющая сталь переходит из пассивного состояния в активное, в то время как железо как в объеме электролита, так и в щели находится в области потенциалов, характерных для активного состояния, где нет такой сильной зависимости потенциала от концентрации кислорода.

Для того, чтобы выяснить к каким последствиям могут привести те изменения в кинетике электрохимических реакций, которые были выше установлены, целесообразно рассмотреть потенциостатическую кривую для анодного процесса (рис. 4). Анализ потенциостатической кривой показывает, что в принципе возможны три случая проявления щелевой коррозии: 1) когда стационарный потенциал металла находится в активной области потенциалов, смещение в щели стационарного потенциала в отрицательную сторону, в связи с уменьшением эффективности катодного процесса, должно привести к уменьшению скорости коррозии $i_1 - i_1'$; 2 и 3), когда стационарный потенциал металла находится в области потенциалов более положительных, чем потенциал полной пассивации, сплавы могут в результате затруднения катодного процесса активироваться или сохранить свое пассивное состояние. Все зависит от значения стационарного потенциала; при этом следует различать в свою очередь два случая:

1) когда стационарный потенциал металла находится вблизи потенциала полной пассивации и 2) когда потенциал значительно от него удален. Смещение стационарного потенциала в щели в отрицательную сторону в первом случае ($k_2 - k_2'$) приведет к активированию металла и усиленному его разрушению в щели ($i_2 - i_2'$), а во втором случае ($k_3 - k_3'$) пассивное состояние не будет нарушено ($i_3 - i_3'$). Отсюда следует, что особо чувствительными к щелевой коррозии должны быть металлы, находящиеся в пассивном состоянии, однако не всегда уменьшение эффективности катодного процесса и ускорение анодного в щелях должно вызвать активирование сплава. Если эти изменения в кинетике электрохимических реакций не выводят стационарный потенциал за значение потенциала, полной пассивации активирования не произойдет. Хотя нержавеющие и обычные стали (последние в присутствии ингибиторов) часто активируются в щелях, но при достаточном содержании хрома в сплаве или ингибитора окислительного типа в растворе, можно сохранить устойчивое пассивное состояние этих металлов и в щелях.

Отсюда следует заключить, что приборы, имеющие по конструктивным соображениям зазоры и щели, следует изготавливать из более высоколегированных сплавов, в особенности с хромом и молибденом.

4. ИЗМЕНЕНИЕ В ЗАЗОРАХ ХАРАКТЕРА КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

Сильную щелевую коррозию следует ожидать в тех случаях, когда имеется ярко выраженная зависимость скорости коррозии от концентрации окислителя, и в особенности при наличии критической концентрации, выше которой сплав переходит в пассивное состояние. В этом отношении характерно поведение железа в азотной кислоте. В 8,6 N HNO_3 железо находится в пассивном состоянии. Однако в щелях, где нет условий для постоянного обновления кислоты и концентрация довольно быстро падает, наблюдается усиленная коррозия (рис. 5, а).

Такие же явления наблюдаются при применении ингибиторов коррозии (рис. 5, б). Известно, что эффективность защиты ингибиторами зависит от постоянного подвода ингибитора к металлической поверхности²³. Поскольку в щелях эти условия отсутствуют, концентрация

ингибитора падает до критических значений, которые, как было показано²³, приводят не к ослаблению коррозии, а к ее усилению. Такое положение наблюдается не только в присутствии NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, но и Na_2HPO_4 . В последнем случае сильная коррозия обусловлена не только уменьшением концентрации фосфата, но и недостаточным поступлением кислорода, без которого фосфаты мало эффективны^{24, 28}.

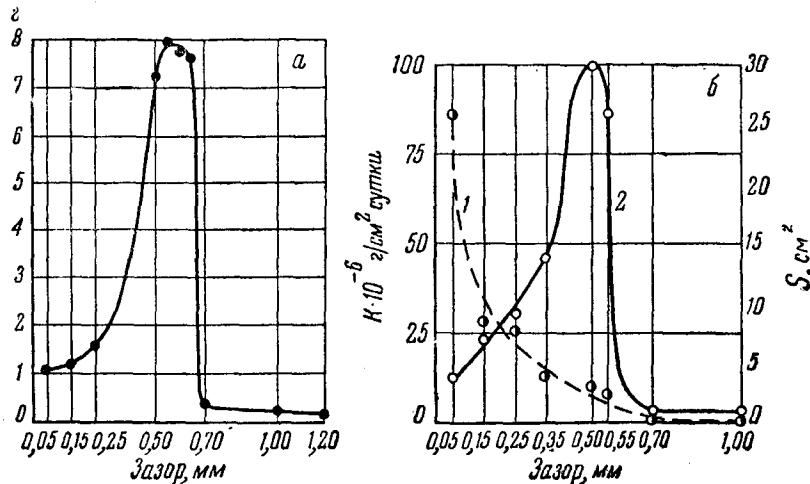


Рис. 5. Зависимость щелевой коррозии железа в окислителях от ширины зазора. *a* — 8,6 N HNO_3 ; *б* — 30 мг/л NaCl +70 мг/л Na_2SO_4 +250 мг/л NaNO_2 . 1 — площадь, занятая коррозией, 2 — интенсивность коррозии

Интересна зависимость интенсивности коррозии от ширины зазора. Оказывается, что максимальная коррозия наблюдается не при минимальном зазоре, когда доступ реагента (HNO_3 , NaNO_2) больше всего затруднен, а при некоторых средних зазорах. Такая зависимость обусловлена степенью нарушения пассивного состояния. Чем меньше ширина зазора, тем на большей части поверхности нарушаются пассивность, и коррозия приобретает равномерный характер.

В зазорах средней величины концентрация окислителя в меньшей степени снижается, и коррозия приобретает местный характер, проникая на относительно большую глубину.

В конструкциях, где имеются зазоры и щели, например, охладительные системы дизелей, которые часто разрушаются, следует, учитывая это обстоятельство, увеличивать общую концентрацию ингибиторов. Это можно иллюстрировать данными, полученными нами при определении концентрации ингибиторов, обеспечивающих защиту свободно омываемого металла и металла, находящегося в щелях (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Концентрации ингибиторов, обеспечивающие защиту стали в щелях (0,05 мм) и на открытой поверхности. Состав исходного электролита: 30 мг/л NaCl +70 мг/л Na_2SO_4

Металл	NaNO_2 , г/л		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г/л		Na_2HPO_4 , г/л	
	открыт. поверхн.	щель	открыт. поверхн.	щель	открыт. поверхн.	щель
Железо	0,1	2,0	0,07	1,20	3,60	30,0
Чугун	0,95	11,5	0,08	1,00	—	—

Наряду с закономерностями, рассмотренными выше, следует при щелевой коррозии учесть возможность изменения характера коррозионной среды, находящейся в зазоре. Малый объем зазора и ограниченный диффузионный отвод продуктов коррозии из него создают условия для более быстрого насыщения электролита продуктами коррозии, чем в объеме. Образование труднорастворимых гидроокисей приводит к быстрому установлению в зазоре определенного значения pH, величина которого регулируется произведением растворимости гидроокиси.

Насыщение раствора $\text{Fe}(\text{OH})_2$ устанавливает pH 6,8—6,9²⁵, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — pH 8,5, а $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — pH 10,5.

Для железа такое смещение pH является благоприятным. Однако для алюминия граница коррозионной устойчивости в 0,5 N NaCl, которая, как показал Шаталов²⁶, лежит в интервале pH 6,5—8,0, смещение pH за эти пределы вызывает сильную коррозию. По этой причине коррозия алюминия в зазоре (0,04 мм) намного выше, чем в объеме²⁰. С уменьшением концентрации хлор ионов пределы коррозионной стойкости алюминия по pH расширяются²⁶ и поэтому коррозия в щелях уменьшается.

Отсюда следует, что сдвиг потенциала алюминия в зазоре в отрицательную сторону обусловлен не только затруднением в доступе кислорода, но и изменением характера коррозионной среды. Кроме этого, как будет показано ниже, наибольшие изменения коррозионной среды в зазорах возникают вследствие возникновения макроэлементов типа щель — открытая поверхность.

5. ВОЗНИКНОВЕНИЕ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ ТИПА ЩЕЛЬ — ОТКРЫТАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

До сих пор мы ограничились рассмотрением электрохимического и коррозионного поведения металлов лишь в щелях. На самом же деле металл, находящийся в щели, всегда находится в контакте с металлом, омываемым свободно электролитом. Последнее существенно изменяет характер процесса¹⁹. Поскольку потенциал металлов в щелях, как бы-

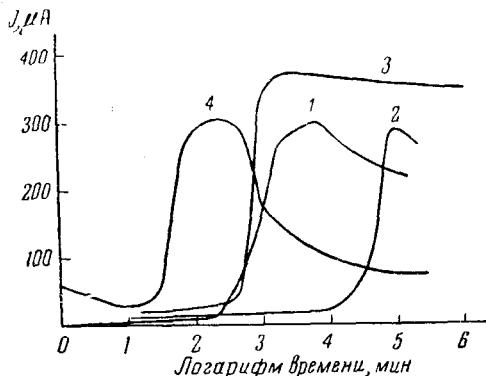
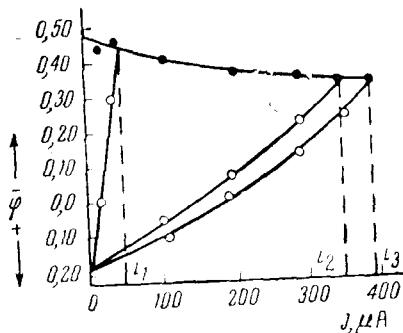


Рис. 6. Изменение во времени силы тока, возникающей между двумя одинаковоими электродами, один из которых находится в щели, а другой свободно омыается электролитом (0,5 N NaCl). 1 — нержавеющая сталь X13 (13% Cr), 2 — нержавеющая сталь X17 (17% Cr), 3 — латунь Л62 (62% Cu), 4 — алюминий. Площадь электродов 30 см²

ло показано на рис. 3, заметно отличается от потенциала металла, к которому имеется свободный доступ кислорода или другого пассиватора, создаются благоприятные условия для возникновения макроэлементов, в которых анодами является металл, находящийся в зазоре. Приведенные на рис. 6 кривые, характеризующие изменение во времени силы тока, возникающей между электродом, свободно омываемым электролитом, и электродом, находящимся в щели, показывают, что на различных металлах в таких условиях функционируют довольно мощные элементы.

Обращает на себя внимание наличие индукционного периода, в течение которого ток элемента очень мал. Так, например, для стали X13 ток возникал в 0,5 N NaCl примерно через 30 часов, а для стали X17 через 28—30 суток. Последнее указывает на то, что дифференциальная аэрация сама по себе не может вначале обеспечить эффективную работу подобных элементов. Существуют, стало быть, и другие факторы, обуславливающие появлением большого тока в системе. Об одном мы уже говорили; это постепенная потеря металлом пассивного состояния вследствие ограниченного доступа пассиватора. Однако не менее существенным является и изменение в щели характера коррозионной среды. Поскольку металл в щели имеет более отрицательный потенциал, он в коррозионном элементе начинает функционировать в качестве анода, что немедленно вызывает подкисление коррозионной среды в щели.

Рис. 7. Реальная коррозионная диаграмма для элемента типа металл в зазоре (0,05 мм) — открытая поверхность металла (нержавеющая сталь X13 (13% Cr)). Электролит — 0,5 N NaCl. Площадь электрода в зазоре 30 см². Соотношение площадей: $i_1 = 1 : 1$, $i_2 = 1 : 10$, $i_3 = 1 : 15$



Так, например, выполненный нами расчет для алюминия²⁰ при гидролизе по схеме $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$ ($K_{\text{Al(OH)}^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$) показал, что при силе тока, равной 160 мА, уже через час концентрация водородных ионов в зазоре ($\delta = 0,04$ мм, $v = 60$ мм³) должна установиться на уровне pH 3,5. Экспериментальные измерения дают близкие значения (3,2—3,4).

Такое подкисление среды вызывает для алюминия и нержавеющих сталей дополнительное ускорение анодных реакций в щели и обуславливает стабильную работу макроэлементов, приводящую к разрушению металла в щели^{20, 27}.

Дифференциальная аэрация является, таким образом, лишь первоосновой. Основные же разрушения металла в щели обусловлены появлением активно-пассивных макроэлементов, работа которых приводит к подкислению коррозионной среды в щели.

Отсюда следует, что основным требованием к материалу, применяемому для приборов, имеющих конструктивные зазоры и щели, является малая чувствительность к изменению pH.

Для того, чтобы можно было предсказать поведение металлов в щелях, представлялось интересным изучить работу элементов типа щель — открытая поверхность и определить соотношение между поляризационным и омическим сопротивлением. На рис. 7 представлена коррозионная диаграмма для нержавеющей стали X13, из которой следует, что существующее мнение о преобладании в подобных системах омического контроля ошибочно*.

Даже в весьма тонких зазорах (0,05 мм) система в 0,5 N NaCl оказывается практически полностью заполяризованной. Вследствие облегчения анодной реакции в щели доля анодного контроля мала, и

* Омическое падение потенциала может наблюдаться лишь в глубоких щелях.

работа подобных элементов контролируется в основном скоростью катодной реакции. Для нержавеющих сталей типа Х13 и Х17 омический контроль оказался настолько малым, что он не поддавался графическому определению. Доля анодного контроля составляла 4—20%, а доля катодного 80—96%. Поскольку в работе таких элементов преобладает, как показывают диаграммы, катодный контроль, то щелевая коррозия нержавеющих сталей и других пассивирующихся сплавов должна сильно зависеть от площади катода, так как с возрастанием площади электрода, омываемого свободно электролитом, будет возрастать и эффективность катодного процесса. Опыты, поставленные нами в лабораторных условиях²⁷, а Элисом совместно с Лакю в естественной морской воде⁸, показали, что интенсивность щелевой коррозии нержавеющих сталей прямо пропорциональна площади металла, свободно омываемого электролитом.

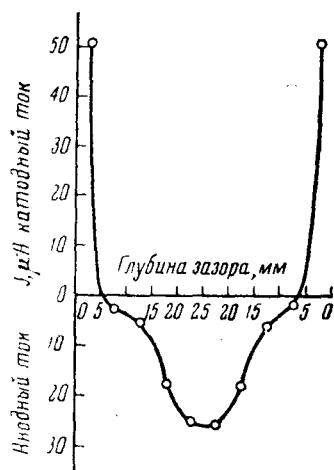


Рис. 8. Распределение тока в щели по глубине и полярность различных участков металла. Электролит — 0,5 N NaCl, ширина зазора 0,1 мм, глубина зазора 25 мм

Следует отметить, что в пределах одной щели могут возникнуть макроэлементы в связи с неодинаковой скоростью доставки деполяризаторов, или коррозионной среды и отвода продуктов реакции с краев щели и с ее середины.

Последнее наглядно иллюстрируется кривой распределения тока в щели (рис. 8), указывающей, что электрохимическая неоднородность приводит к тому, что края щели работают в качестве катодов, а середина в качестве анода⁹.

6. ЛИНЕЙНО-ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ ФАЗ

По механизму, рассмотренному выше, протекает, как было показано нашими работами^{9, 11}, а также работами Ларина и Иофа¹⁰, линейно-избирательное растворение железа в кислотах на границе трех фаз.

Железо и низколегированные стали при наличии контакта с диэлектриками разрушаются в кислотах своеобразным образом; на границе металл — диэлектрик (например, капля парафина) вдоль всего периметра возникает особая коррозионная структура в виде глубокой бороздки травления (рис. 9).

Этот интересный вид разрушения в свое время привлек внимание многочисленных исследователей. Было высказано много предположений и догадок. Эванс² считал, что это явление обусловлено дифференциальной аэрацией, Кистяковский²⁹ и Мирлис³⁰ связывали его со специфическими свойствами диэлектриков, а Тихонов³¹ предполагал, что анодными зонами становятся участки, на поверхности которых сидят пузырьки выделяющегося водорода.

Первые же опыты показали, что линейно-избирательное растворение наблюдается и в электролитах, освобожденных полностью от кислорода. Стало быть, явление не может быть объяснено дифференциальной аэрацией. Специфические свойства диэлектриков также не при чем, поскольку опыты показали, что скорость линейно-избирательного растворения вдоль периметра не зависит от характера диэлектрика. Более того, линейно-избирательное растворение наблюдалось и при контакте двух однородных металлических поверхностей.

На самом деле явление объясняется возникновением концентрационных элементов. Дело в том, что в узком зазоре, возникающем по периметру между диэлектриком и металлом, происходит довольно быстро повышение рН электролита в результате взаимодействия металла с кислотой. Поскольку доступ свежей кислоты в узкий зазор из объема затруднен, разница в значении рН электролита в щели и объеме сохраняется. Казалось, что защелачивание электролита в щели должно привести к уменьшению скорости коррозии. Однако наличие контакта между металлом, находящимся в щели, и металлом, свободно омываемым электролитом, меняет в корне положение.

Как было показано одним из авторов²³, а также Ларином и Иофом¹⁰, увеличение рН кислых электролитов ведет к разблагораживанию стационарного потенциала металла и ускорению анодной реакции ионизации металла. Оказалось, что чем больше щелочность электролита, тем легче происходит процесс ионизации металлов.

Это можно иллюстрировать данными, полученными Ларином и Иофом¹⁰ при изучении скорости растворения железа в растворе сульфата натрия, подкисленного серной кислотой при постоянной концентрации электролита ($p+q=0,5\text{ N}$).

$p\text{H}_2\text{SO}_4\text{ (N)}$	0,4	0,2	0,1	0,01	0,002
i_a^2	-3,90	-3,50	-2,70	-0,40	+0,1

Когда суммарная концентрация сульфата натрия (q) и серной кислоты (p) равнялась 0,5 N, скорость анодного растворения (i_a) при потенциале — 0,250 V сильно возрастала по мере уменьшения концентрации серной кислоты.

Аналогичные результаты, указывающие на ускорение реакции ионизации железа при увеличении рН, обнаружили Кабанов и Лейкис³², а также Бангоффер и Генслер³³. Кабанов и Лейкис объяснили этот интересный факт влиянием адсорбирующихся на поверхности железа ионов гидроксила, которые облегчают ионизацию металла. При наличии зависимости потенциала от рН²³, указанной на рис. 10, создаются условия для возникновения макроэлемента, в котором анодом служит металл, находящийся в зазоре, а катодом остальная часть поверхности.

Достоверность выдвигаемого механизма может быть продемонстрирована следующими наглядными экспериментами. Если взять две одинаковых железных пластины и одну из них покрыть диэлектриком таким образом, чтобы между металлом и диэлектриком имелась тонкая щель и опустить их в раствор электролита, то между такими двумя электродами довольно быстро возникнет электродвижущая сила, равная 80—100 mV, и начнет течь ток (15—20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Анодом в таком элементе является металл, образующий с диэлектриком щель.

Аналогичные результаты можно получить и с двумя одинаковыми электродами, замкнутыми друг на друга, если начать подщелачивать

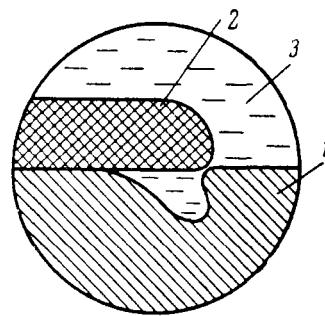


Рис. 9. Коррозионная структура, возникающая при коррозии железа в контакте с диэлектриком в кислоте. 1 — металл, 2 — парафин, 3 — кислота

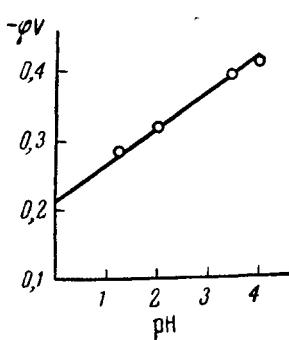


Рис. 10. Зависимость электронного потенциала железа от pH^{23}

одинаковых железных пластины и одну из них покрыть диэлектриком таким образом, чтобы между металлом и диэлектриком имелась тонкая щель и опустить их в раствор электролита, то между такими двумя электродами довольно быстро возникнет электродвижущая сила, равная 80—100 mV, и начнет течь ток (15—20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Анодом в таком элементе является металл, образующий с диэлектриком щель.

Аналогичные результаты можно получить и с двумя одинаковыми электродами, замкнутыми друг на друга, если начать подщелачивать

электролит ($0,2\text{ N H}_2\text{SO}_4$) у одного из электродов. И в этом случае возникает ток. Его направление указывает на то, что анодом является металл, находящийся в более щелочном электролите (рис. 11). Эта зависимость сохраняется в широком интервале pH и лишь при сильном защелачивании ($\text{pH}=12-13$) анодом становится металл, находящийся в более кислом электролите. Последнее объясняется сильным пассивирующим действием щелочи, смешающим потенциал стали в положительную сторону.

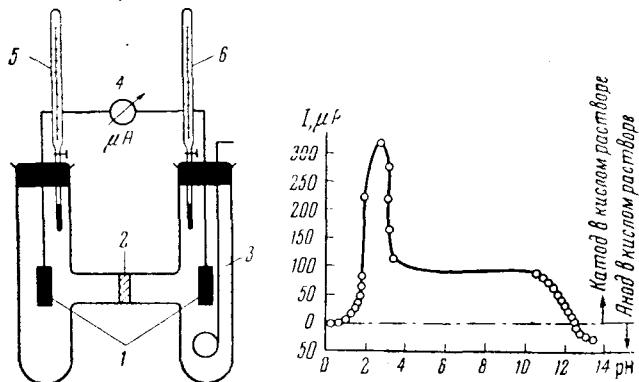


Рис. 11. Ток, возникающий между двумя одинаковыми железными электродами, находящимися в H_2SO_4 ($0,2\text{ N}$), при изменении pH электролита у одного из них (справа); слева — прибор, позволяющий измерять подобные токи. 1 — железные электроды, 2 — пористая перегородка, 3 — мешалка, 4 — микроамперметр, 5 и 6 — микробюретки

Аналогичное изменение pH электролита происходит в узком зазоре между металлом и диэлектриком. Только в последнем случае pH увеличивается не за счет нейтрализации кислоты щелочью, а вследствие взаимодействия кислоты с металлом. Пределы изменения pH в щели ограничены, так как продукты анодной реакции коррозионного элемента подвергаются гидролизу и вновь подкисляют электролит^{20,27}. В конечном счете устанавливается определенное соотношение между двумя этими процессами, и pH обычно достигает 2,5—3,5 единиц, т. е. такого уровня, который как раз и благоприятствует наиболее эффективной работе макроэлемента (см. рис. 2 и 11).

Интересные результаты были получены при изучении работы подобных концентрационных элементов, возникающих за счет изменения концентрации водородных ионов (табл. 2).

В концентрационном элементе — $\text{Fe}[m+n]\text{Na}_2\text{SO}_4][m\text{H}_2\text{SO}_4+n\text{Na}_2\text{SO}_4]$ в разомкнутом состоянии сильнее корродирует электрод, находящийся в кислом электролите. Однако при замыкании электродов картина меняется; коррозия электрода, помещенного в нейтральный электролит, резко возрастает*. Последнее обусловлено тем, что электрод, омыаемый нейтральным электролитом, становится анодом и на нем преимущественно протекают анодные процессы. Катодные же про-

* Шикор³⁴ и Либрайх³⁵ в свое время обратили внимание на то, что если поместить одну пластину в NaCl , а другую в HCl и замкнуть их, то корродировать будет пластина, находящаяся в NaCl . На самом деле корродируют оба электрода и лишь в определенных условиях, о которых говорится ниже, коррозия электрода, находящегося в более щелочном электролите, может быть больше, чем в кислом.

цессы в этом случае сосредоточиваются на электроде, находящемся в кислом электролите. Потенциал этого электрода вследствие высокой концентрации ионов водорода и незначительной поляризации поддерживается на более положительном уровне. Скорость коррозии железного электрода, находящегося в нейтральном электролите, вследствие анодной поляризации увеличивается почти в 6 раз. Коррозионный ток

ТАБЛИЦА 2

**Скорость коррозии железных электродов концентрационного элемента
в сульфатных смесях. Площадь электродов 30 см^2**

№	Условия эксперимента	$J, \mu\text{A}$	Скорость коррозии $\text{e}/\text{м}^2 \text{ сутки} \cdot 10^{-6}$		
			бес контакта	в контакте	
				анод	катод
1	0,2 N Na_2SO_4	—	5,23	—	—
2	0,2 N H_2SO_4	—	35,20	—	—
3	—Fe/0,2 N Na_2SO_4 /0,2 N H_2SO_4 /Fe+ $S_a:S_k=1:1$	200	—	30,26	33,09
4	—Fe/1 N Na_2SO_4 /0,2 N H_2SO_4 + +0,8 N Na_2SO_4 /Fe+ + $S_a:S_k=1:5$	260	—	77,30	34,10

такого элемента равен 200 μA (табл. 2). Последний возникает в условиях, когда омическое падение потенциала в ячейке составляло 90% от начальной разности потенциалов*. Если снизить внутреннее и внешнее сопротивление элемента до минимума, т. е. сделать систему полностью заполяризованной, то ток увеличивается почти в 18 раз и достигает $\sim 3 \text{ mA}$. Если с целью уменьшения внутреннего сопротивления элемента повысить концентрацию сульфатной смеси до 1 N и уменьшить площадь анода, что при линейно-избирательной коррозии на границе трех фаз и имеет место, скорость коррозии электрода, находящегося в нейтральном электролите (анода), превосходит более, чем в два раза, скорость коррозии катода, т. е. электрода, находящегося в кислом растворе.

7. КОРРОЗИЯ В ЗОНЕ ВАТЕРЛИНИИ

Очень много конструкций подвергается сильному разрушению в зоне ватерлинии (корабли, газгольдеры, цистерны, аппараты и т. п.). При этом коррозия наблюдается как непосредственно у ватерлинии, так и ниже (рис. 12). В свое время механизм подобных процессов авторы сводили к дифференциальной аэрации², т. е. предполагалось, что вследствие неодинакового доступа кислорода к участкам металла, расположенным вдоль ватерлинии и ниже нее, возникают пары дифференциальной аэрации. Потенциал более аэрируемой части металла непосредственно у ватерлинии облагораживается, и она становится катодом, а участки ниже линии водораздела — анодами, которые и подвергаются коррозии.

Однако сильная коррозия вдоль ватерлинии наблюдается часто и в кислых средах, а также в сильно размешиваемых электролитах, где дифференциальная аэрация существенной роли играть не может. Для объяснения подобных случаев в работах^{2, 14} была выдвинута идея «со-

* Большое сопротивление вызвано мембранный, разделяющей анодное пространство от катодного.

ревнования поверхности», согласно которой продукты взаимодействия металла со средой, имеющие обычно защитный характер, осаждаются предпочтительно у мениска на поверхности раздела вода — воздух, чем на поверхности раздела вода — металл.

В работе Маршакова и Заниной¹⁴ эти явления за последнее время подробно изучены количественно. Было установлено, что большинство из них протекает по механизму щелевой коррозии, рассмотренному выше. Согласно взглядам, развивающимся в работах^{2, 14}, мениск на границе металл — электролит — воздух и ватерлинии следует рассматривать как узкую щель, в которую непрерывный доступ электролита сильно затруднен. Вследствие этого, например в кислых средах, электролит у мениска довольно быстро защелачивается, и металл в этой зоне приобретает более отрицательный потенциал. Возникает элемент, в котором анодом становится металл, расположенный непосредственно у ватерлинии. Последний и подвергается усиленному разрушению.

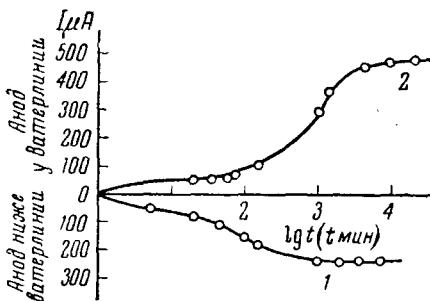


Рис. 12. Анодные зоны, возникающие у ватерлинии на железе¹⁴. 1 — анодные процессы концентрируются ниже ватерлинии $0.1 M \text{Na}_2\text{SO}_4$; 2 — анодные процессы концентрируются у ватерлинии $0.1 M \text{H}_2\text{SO}_4$. Периметр по ватерлинии 12 см. Площадь электрода 50 cm^2

ческое сопротивление элемента мало. Было также показано, что по механизму щелевой коррозии происходит и разрушение стали в зоне ватерлиний в ингибиторных средах при неправильной дозировке ингибитора. Очень часто наблюдались случаи сильного разрушения конструкций вдоль ватерлиний в средах с такой концентрацией ингибитора, которая, казалось, должна была полностью исключать коррозию. Оказалось, что и эти явления обусловлены особенностями электрохимического поведения металла у мениска, образующего узкую щель у поверхности металла; в результате недостаточного доступа ингибитора в эту часть электролита концентрация ингибитора в ней довольно быстро падает и потенциал металла становится более отрицательным. Удается показать, что в этих условиях возникает довольно мощный гальванический элемент, в котором анодные процессы концентрируются в зоне мениска, что и приводит к разрушению металла вдоль ватерлиний. Коль скоро эти процессы не вызываются какими-либо особыми свойствами ватерлиний, а связаны лишь с изменением концентрации ингибитора, становится возможным исключить опасную коррозию у ватерлиний посредством применения для конструкций, имеющих ватерлинию, более высоких концентраций ингибиторов против обычного с тем, чтобы не допустить снижения концентрации в мениске до опасных значений.

8. ПИТТИНГОВАЯ КОРРОЗИЯ

Нержавеющие стали и другие легко пассивирующиеся сплавы, отличающиеся обычно высокой стойкостью в окислительных средах, легко активируются галоидными ионами. Активирование при этом происходит в ограниченном числе точек, в которых коррозия начинает усиленно развиваться с большой скоростью, сопровождаясь появлением глубоких питтингов.

Такое избирательное растворение можно объяснить тем, что прочность связи металла с кислородом, обусловливающим пассивное состояние, неодинакова на всех точках поверхности. В тех точках, где эта связь по каким-либо причинам ослаблена, галлоидные ионы вытесняют кислород и в этих местах начинается коррозионный процесс. Начавшись однажды, он, по мнению Колотыркина³⁶, должен ускоряться в связи с тем, что галоидные ионы, как основные переносчики тока, начинают двигаться к этим центрам, увеличивая концентрацию активатора.

За последнее время Розенфельдом и Даниловым^{12, 37} были получены результаты, позволяющие объяснить процесс развития питтинговой коррозии на основании теоретических представлений о щелевой коррозии, изложенных выше. Была высказана и экспе-

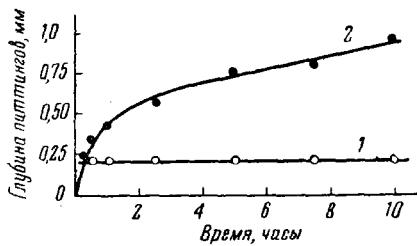


Рис. 13. Проникновение коррозии в глубь металла на нержавеющей стали 1Х18Н9Т. Электролит — 2% $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 3% NH_4Cl . 1 — открытые питтинги, 2 — закрытые питтинги

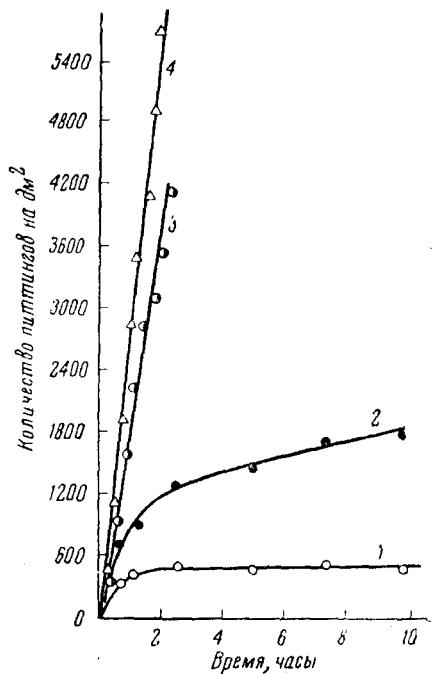


Рис. 14. Питтинговая коррозия на нержавеющей стали 1Х18Н9Т. Электролит — 2% $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 3% NH_4Cl . 1 — возникшие вначале питтинги не вскрываются; 2 — возникшие питтинги вскрываются через 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5 и 10 часов; 3 — возникшие питтинги вскрывались через каждые 15 мин., 4 — то же, что и 3, но в FeCl_3 (11,5 г/л) + NaCl (25,5 г/л)

риментально подтверждена новая идея, заключающаяся в том, что питтинговую коррозию следует рассматривать как основной вид щелевой коррозии.

Было показано, что питтинги, возникающие на поверхности нержавеющих сталей, представляют собой чаще всего закрытые очаги коррозии, куда доступ окислителя затруднен.

Уменьшение эффективности катодного процесса в питтинге выводит его стационарный потенциал за пределы потенциала полной пассивации, что сопровождается потерей металлом, находящимся в питтинге, пассивного состояния и ускорением анодной реакции ионизации металла. Положение осложняется еще тем, что различные условия доступа электролита к питтингу, представляющему относительно закрытую область, и к остальной части поверхности, куда имеется свободный доступ электролита, приводят к возникновению мощных макроэлементов, в которых анодами являются питтинги. Работа таких элементов сопровождается, благодаря гидролизу продуктов анодной реакции, сильным подкислением среды в питтинге и усиленным разрушением металла в

нем. Таким образом, уже с самого начала зарождения питтинг представляет собой своеобразную щель, в которой из-за недостаточного доступа пассиватора создаются благоприятные условия для развития с большой скоростью преимущественно анодных процессов.

Очевидно, что если питтинговая коррозия представляет собой особый вид щелевой коррозии, в которой особенности электрохимического поведения металла обусловлены, как было показано, лишь различием в доступе коррозионной среды и отводе продуктов коррозии, то при обеспечении одинакового доступа электролита к питтингу и к остальной части поверхности, питтинговая коррозия должна прекратиться. Опыты, поставленные с этой целью, подтвердили эти предположения. Оказалось, что если вскрыть возникшие на поверхности металла питтинги и этим самым обеспечить к ним свободный доступ электролита, то они перестают расти. В то же время в закрытых питтингах, куда доступ электролита, а стало быть и пассиватора, затруднен, коррозия продолжает непрерывно проникать в глубь металла (рис. 13, кривые 1 и 2).

Интересные результаты были получены и при изучении числа центров, в которых может происходить активирование сплава и возникнуть питтинги. Обычно считают, что на поверхности нержавеющих сталей имеется какое-то ограниченное число точек, обусловленное структурными особенностями сплава, в которых может возникнуть питтинг³⁸. Опыты, однако, показали, что это не совсем так; число питтингов непрерывно возрастает по мере того, как вскрываются ранее образовавшиеся питтинги (рис. 14). Объясняется это тем, что каждый возникающий вначале закрытый питтинг можно рассматривать как точечный протектор, сильно уменьшающий вероятность возникновения питтингов в других точках поверхности. Если, однако, возникшие вначале питтинги вскрыть и этим самым прекратить их рост, протекторный эффект исчезает и на поверхности появляются все новые и новые питтинги (рис. 14, кривые 2—4). Следовательно, должно быть поставлено под сомнение положение о наличии на поверхности металла какого-то ограниченного числа центров, чувствительных к питтинговой коррозии. На самом деле их очень много и лишь благодаря протекторному эффекту ранее возникших питтингов не возникают новые питтинги.

Изложенный выше экспериментальный материал убедительно подтверждает идею о том, что развитие питтинговой коррозии протекает по механизму щелевой.

В заключение следует отметить, что рассмотренные выше явления играют, очевидно, определенную роль в коррозионном растрескивании конструкций, начинающемуся обычно с появления в металле мельчайших трещин, в которых, вследствие недостаточного доступа электролита, преимущественно развиваются анодные процессы.

Примечательно, что исследования рассмотренных нами процессов, которые вначале носили познавательный характер и были направлены на изыскание методов уменьшения их скорости с целью предотвращения опасных видов разрушения химической аппаратуры, получили за последнее время неожиданный выход в практику в прямо противоположной области — химической обработки металлов и сплавов,— требующей больших скоростей протекания электрохимических реакций.

Оказалось, что повышенную травимость металлов в узких зазорах и щелях можно с большим успехом использовать для химического фрезерования, сверления и резки особо твердых и прочных сплавов, поддающихся с трудом механической обработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946.
2. U. R. Evans, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, 1937; The Corrosion and

- Oxidation of Metals, 1960; Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941.
3. П. М. Клушкин, Коррозия и борьба с ней, 3, 3 (1937).
 4. R. B. Mearns, U. R. Evans, Trans. Faraday Soc., **30**, 417 (1934).
 5. E. V. Kunkel, Corrosion, **10**, 260 (1954).
 6. G. I. Schafer, J. R. Gabriel, P. K. Foster, Trans. Electrochem. Soc., **107**, 1002 (1960).
 7. И. Б. Улановский, Ю. М. Коровин, ЖПХ, **35**, 1753 (1962).
 8. O. B. Ellis, F. L. La Que, Corrosion, **7**, 362 (1951).
 9. И. Л. Розенфельд, И. К. Маршаков, См. диссертацию И. К. Маршакова, Механизм щелевой коррозии, Ин-т физ. химии АН СССР, 1958.
 10. Л. А. Ларин, З. А. Иоффе, ЖФХ, **34**, 1470 (1960).
 11. И. Л. Розенфельд, И. К. Маршаков, ЖФХ, **35**, 1265 (1961).
 12. И. Л. Розенфельд, И. С. Данилов, Труды Всес. межвузовской конф. по борьбе с коррозией, Гостоптехиздат, 1962, стр. 18; ДАН, **139**, 414 (1961); ДАН, **147**, 417 (1962).
 13. A. M. Peers, U. R. Evans, J. Chem. Soc., **1953**, 1093.
 14. И. К. Маршаков, А. И. Занина, ЖФХ, **35**, 206 (1961).
 15. E. K. Wusche, R. V. Lorraine, F. L. La Que, Trans. Electrochem. Soc., **89**, 49 (1946).
 16. J. Agnott, Metallurgia, **19**, 223 (1939).
 17. Q. Tamman, A. Wagentrup, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **229**, 188 (1936).
 18. И. Л. Розенфельд, И. К. Маршаков, Зав. лаб., **21**, 1346 (1955).
 19. И. Л. Розенфельд, И. К. Маршаков, ЖФХ, **30**, 2724 (1956); **31**, 72 (1957); **32**, 66 (1956); **33**, 223 (1959); Судостроение, **1958**, № 9, 46.
 20. И. Л. Розенфельд, И. К. Маршаков, ЖФХ, **31**, 2328 (1957).
 21. И. Я. Клинов, Е. М. Зарецкий, Р. Р. Салем, Химическое машиностроение, **1959**, № 3, 3.
 22. В. Б. Герасимов, В. Н. Александрова, Э. Т. Шаповалов, Коррозия реакторных материалов, Атомиздат, 1960, стр. 205—217.
 23. И. Л. Розенфельд, Замедлители коррозии в нейтральных средах, Изд. АН СССР, 1953.
 24. M. J. Rguog, M. Cohen, F. Bown, J. Electrochem. Soc., **99**, 542 (1952); M. J. Rguog, Там же, **102**, 163 (1955).
 25. Л. К. Лепинь, А. Я. Войводе, ЖФХ, **28**, 435 (1954); **29**, 350 (1955).
 26. А. Я. Шаталов, Труды ин-та физ. химии, Изд. АН СССР, **4**, 86 (1955).
 27. И. Л. Розенфельд, И. К. Маршаков, ЖФХ, **32**, 66 (1958).
 28. M. J. Rguog, Ztschr. Elektrochem., **62**, 782 (1958).
 29. В. А. Кистяковский, Коррозия железа в контакте с границей двух фаз, Труды июньской сессии АН СССР, Изд. АН СССР, 1938, стр. 9—18.
 30. Д. И. Мирлин, ДАН, **5**, 281 (1937).
 31. М. К. Тихонов, ЖФХ, **12**, 518 (1939).
 32. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, ДАН, **58**, 1685 (1947).
 33. К. Вонхёффер, К. Нейслер, Ztschr. Phys. Chem., **8**, 390 (1956); Ztschr. Elektrochem., **64**, 122 (1957).
 34. J. Schikogg, Ztschr. Phys. Chem., **A160**, 205 (1932).
 35. E. Liebreich, Там же, **A155**, 123 (1931); **A161**, 97 (1933).
 36. Я. М. Колотыркин, Усп. химии, **31**, 322 (1962).
 37. И. Л. Розенфельд, И. С. Данилов, ДАН, **147**, 6 (1962).
 38. M. A. Streicher, J. Electrochem. Soc., **103**, 375 (1956).

Ин-т физической химии
АН СССР