

УДК 620.193

ОСОБЕННОСТИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

© В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, А.Г. Крылова

Vigdorovitch V.I., Shell N.V., Krylova A.G. Peculiarities of metals atmospheric corrosion. The article generalises experimental data and theoretical ideas for describing the regularities of metals atmospheric corrosion. Special attention is paid to spare kinetic and the mechanism of the first stages of the process as well as the questions of the long-term prediction of metallic materials corrosion defeat without any measures of its defence.

Атмосферная коррозия металлов, ее специфические особенности, касающиеся кинетики и механизма электрохимических процессов, были и остаются объектом многочисленных исследований [1–8]. Причина столь серьезного отношения к этой проблеме кроется в обусловленных ею многомиллиардных прямых и косвенных потерях. Общий фонд металлоконструкций и металлоизделий, подверженных коррозионным атмосферным воздействиям, постоянно возрастает, а средства защиты разрабатываются крайне медленно. Это, в целом, приводит к возрастанию коррозионных потерь во времени.

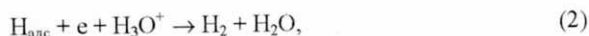
В нашей стране систематические исследования атмосферной коррозии начаты Г.В. Акимовым [8], который одним из первых понял всю важность проблемы, и под руководством которого была создана национальная сеть коррозионных станций [9].

Рассматривая особенности атмосферной коррозии металлов, отметим, что в условиях средней (60...70 %), а, тем более, повышенной (90...100 %) относительной влажности воздуха она протекает под водной пленкой электролита. Последняя образуется в результате конденсации влаги на плоской металлической поверхности, и, более легко в узких зазорах, щелях и капиллярах в процессе капиллярной конденсации, когда понижено давление насыщенного пара воды. Затем в возникшей пленке растворяются атмосферные газы, чаще всего имеющие кислотный характер – HCl, SO₂, SO₃, NO₂. Отчасти возможно и растворение носителя основных свойств – NH₃. Наличие в атмосфере выбросов хлора также ведет в результате его гидролиза к существенному подкислению поверхностной пленки влаги. Наличие в ней растворенного кислорода и сравнительно низкая величина водородного показателя среды, которая в результате кислотных дождей может достигать pH = 3,4, создают возможность для параллельного протекания катодного процесса с кислородной и водородной деполяризацией. Следует учесть, что эти процессы требуют участия воды.

ВОДОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ



и далее



либо



КИСЛОРОДНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ

В нейтральной и щелочной среде основной вклад вносит процесс



В кислой среде восстановление растворенного кислорода протекает по уравнению:



Последовательное протекание стадий (1) и (2) представляет собой механизм Фольмера (1) – Гейровского (2), в результате которого на стадии (1) возникает H_{адс} и становится возможным наводороживание металла [10]. Протекание (1), (3) характерно для механизма Фольмера (1) – Тафеля (3). Если лимитирующей является стадия (3), что, видимо, характерно для железа [11], то степень заполнения поверхности атомарным водородом и наводороживание металла могут многократно усиливаться.

Реакция (4) также протекает с участием воды в качестве реагента, поэтому в условиях большого дефицита влаги (низкая относительная влажность воздуха) этот процесс может контролироваться массопереносом воды. Однако в литературе подобная ситуация детально практически не рассматривалась.

Согласно [1], часто различают три основных типа атмосферной коррозии [2]:

- мокрая, когда коррозионный процесс развивается в условиях капельной конденсации;
- влажная. Разрушение металла протекает при относительной влажности воздуха менее 100 %;
- сухая. Коррозия реализуется при практическом отсутствии слоя влаги на поверхности металла. Этот случай реализуется сравнительно редко, его можно наблюдать лишь в специфических технологических условиях.

Вместе с тем, суммарные процессы (4) и (5) также являются многостадийными. Их кинетика и механизм зависят от скорости доставки кислорода к катоду и природы самого катода. Так, согласно [1], на меди с уменьшением толщины пленки заметно меняется скорость

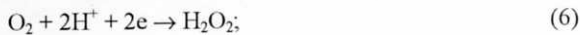
катодного процесса. При малых плотностях катодного тока, в области, контролируемой собственно кинетикой (рис. 1), практически отсутствует связь между потенциалом электрода E и толщиной пленки (при $i_k = \text{const}$). С ростом отрицательного значения потенциала электрода, когда скорость процесса контролируется массопереносом кислорода к поверхности металла, она начинает сильно зависеть от толщины пленки L . Со снижением L при $E = \text{const}$ величина i_k растет (i_k – плотность катодного тока). Это объясняется облегчением поступления кислорода и катодной деполаризации.

Для железного электрода (рис. 2), как и для меди, характерно закономерное изменение скорости катодного процесса восстановления кислорода и $i_{\text{пред}}$ диффузионного тока по кислороду в зависимости от толщины пленки. Так, при уменьшении ее толщины до 100 мкм величина катодной плотности тока ($E = \text{const}$) возрастет в 3...4 раза по сравнению с таковой при полном погружении электрода в раствор.

На алюминии картина резко меняется (рис. 3). На катодной поляризационной кривой вообще не просматривается диффузионный порог и заметное влияние толщины пленки. Обусловлено это [1] разрушением поверхностного оксида при катодной поляризации в результате зацелачивания приэлектродного слоя и быстрого достижения потенциала выделения водорода.

Обзор закономерностей протекания реакции (4) как функции природы катода дан в [1, 12].

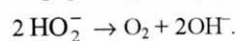
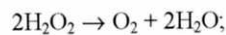
Характерной особенностью кислородного электрода, реализуемого по реакциям (4) и (5), является тот факт, что вычисленное термодинамическое значение равновесного потенциала кислородного электрода никогда не устанавливается на опыте. Следует учитывать ряд причин этого: возможность образования H_2O_2 ; влияние слоев адсорбированного на поверхности кислорода. Перекись водорода на многих металлах [1, 12] может образоваться как промежуточный продукт реакций:



Дальнейшее электрохимическое восстановление H_2O_2 в H_2O или OH^- протекает по уравнениям:



H_2O_2 термодинамически легче восстанавливается, чем кислород, следовательно, пероксид водорода является термодинамически неустойчивым соединением и может появляться и накапливаться как промежуточный продукт только в результате кинетических факторов. При этом возможен сток H_2O_2 и химическим путем (каталитическое разложение):



Реакция (5) может протекать и по другому механизму:

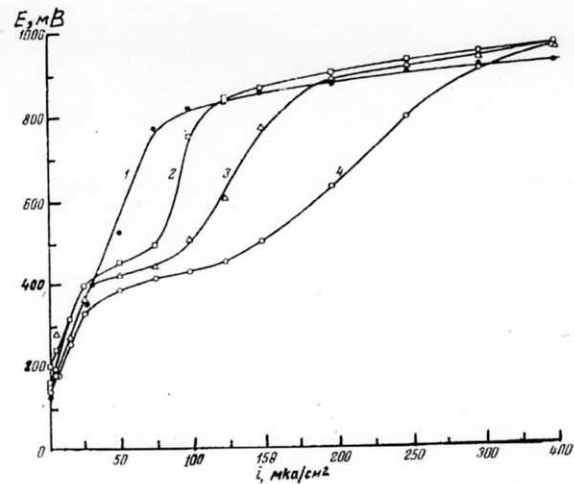


Рис. 1. Влияние толщины пленки электролита на катодную поляризацию меди в 0,1 М растворе NaCl [1]. 1 – объем электролита; 2 – $\delta = 300$ мкм; 3 – $\delta = 165$ мкм; 4 – $\delta = 70$ мкм. Комнатная температура, атмосфера – воздух

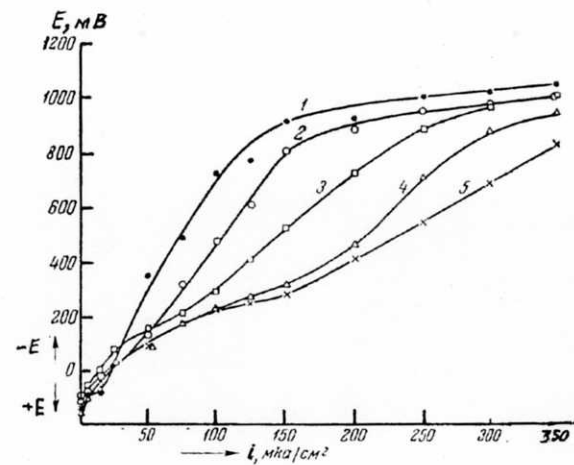


Рис. 2. Влияние толщины пленки электролита на катодную поляризацию железа в 0,1 М растворе NaCl [1]. 1 – объем электролита; 2 – $\delta = 330$ мкм; 3 – $\delta = 165$ мкм; 4 – $\delta = 100$ мкм. Комнатная температура, атмосфера – воздух

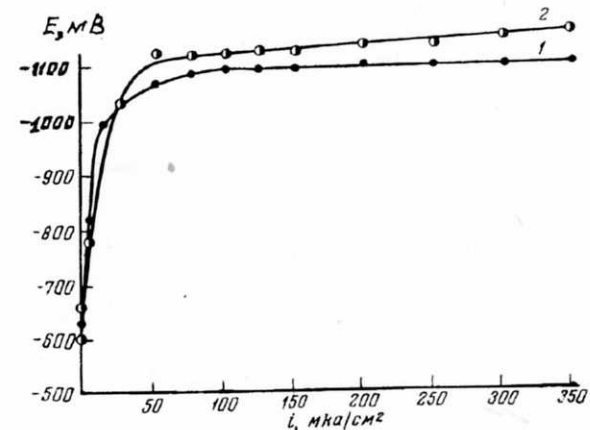
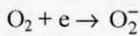


Рис. 3. Катодная поляризация алюминия в 0,1 М растворе NaCl [1]. 1 – объем электролита; 2 – $\delta = 165$ мкм

Определение истинного пути процесса связано с большими экспериментальными трудностями.

Реакции (6), (8) и (10 а), в свою очередь, также являются сложными. Для (6) наиболее вероятной первой стадией является присоединение первого электрона



Далее в кислых средах следуют:



Рассмотрим особенности процесса восстановления растворенного молекулярного кислорода на отдельных электродах.

Ртуть. Поляризационные кривые восстановления O_2 состоят их двух волн. Первая соответствует реакции (6), вторая – (8). Предельные значения плотности катодного тока для обеих волн $i_{\text{пред.1}}$ и $i_{\text{пред.2}}$ соответствуют предельному диффузионному потоку кислорода к поверхности электрода с учетом участия в каждой реакции двух электронов [12] на одну молекулу O_2 . Для первой волны характерна зависимость

$$i = K_1 [\text{O}_2]_s \exp(-\alpha FE/RT),$$

где $[\text{O}_2]_s$ – поверхностная концентрация, $\alpha = 0,5$.

При $i \ll i_{\text{пред.1}}$ $[\text{O}_2]_s$ равна объемной $[\text{O}_2]$, последняя пропорциональна P_{O_2}

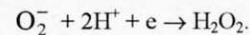
$$i = K_2 P_{\text{O}_2} \exp(-\alpha FE/RT)$$

или

$$E = \text{const} - B_{\text{к}} \lg i + B_{\text{к}} \lg P_{\text{O}_2}; B_{\text{к}} = \frac{2,3RT}{\alpha F}.$$

В кислых растворах потенциал восстановления O_2 при $i = \text{const}$ не зависит от pH, т. е. H^+ не участвует в лимитирующей стадии. В щелочных растворах $B_{\text{к}} = 2,3RT/(\alpha F)$ или порядка 30 мВ и появляется зависимость от pH с $dE/dpH = 60$ мВ (интервал pH – 9...11). Видимо, замедленной становится стадия присоединения второго электрона.

Однако возможно и другое объяснение, связанное с наличием равновесной реакции



Исходя из последних представлений, получено уравнение для скорости процесса [12]:

$$i = \frac{i_{d_1}}{1 + \exp[\alpha F(E - E_{1/2})/RT]} + \frac{\gamma}{a_{\text{H}^+} [a_{\text{H}^+} + K_{\text{д}}]} \exp[2F(E - E^{(2)})/RT]$$

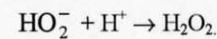
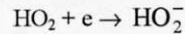
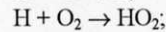
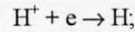
где $E_{1/2}$ – потенциал полуволны (первой волны) в кислых растворах; γ – растворимость кислорода в растворе; $K_{\text{д}}$ – константа диссоциации H_2O_2 .

Кинетика восстановления H_2O_2 передается уравнением

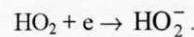
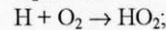
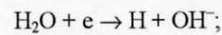
$$E = \text{const} + B_{\text{к}} \lg [\text{H}_2\text{O}_2]_s - B_{\text{к}} \lg i_{\text{к}}; \quad B_{\text{к}} = 2,3RT/(\alpha F).$$

Платина, палладий. На этих металлах наблюдается лишь одна волна восстановления O_2 . Предложен следующий механизм процесса [1]:

Кислые растворы:



Щелочные растворы:



Во всех растворах стадий, лимитирующей процесс в целом, является химическое взаимодействие $\text{H} + \text{O}_2$. Связь потенциала электрода с плотностью катодного тока и концентрацией кислорода передается уравнениями:

Кислая среда:

$$E = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{F} \ln [\text{O}_2].$$

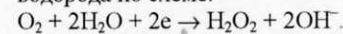
Щелочная среда:

$$E = \text{const} - \frac{RT}{F} - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-] + \frac{RT}{F} \ln [\text{O}_2].$$

Соответственно двум последним уравнениям имеем: $dE/d \lg i_{\text{к}} = -2,3RT/F$; $d \lg i_{\text{к}}/d \lg [\text{H}^+] = -1$ (кислая среда), $d \lg i_{\text{к}}/d \lg [\text{OH}^-] = -1$ (щелочная среда); $d \lg i_{\text{к}}/d \lg [\text{O}_2] = 1$.

Серебро. Процесс восстановления O_2 сопровождается образованием H_2O_2 как промежуточного продукта [12]. Наблюдается одна волна восстановления с площадью предельного тока. Но не ясно, она определяется двухэлектронным или четырехэлектронным процессом. Видимо, все же на серебре механизм идентичен таковому на ртути.

Амальгамированная медь. На амальгамированной меди катодная поляризационная кривая имеет два перегиба. Первый отвечает реакции образования перекиси водорода по схеме:

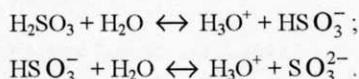


Второму соответствует процесс (4).

Восстановление водорода на неамальгамированных медном и железном электродах протекает без появления перегибов на катодных поляризационных кривых. Количество ассоциированных электронов $2 < n_e < 4$. Т. е. нет прямых доказательств, что восстановление кислорода целиком идет по схеме, приводящей к образованию H_2O_2 , или только возникают ионы OH^- . Следует допустить, что восстановление O_2 на меди и железе идет частично по реакции, приводящей к образованию H_2O_2 , частично – к OH^- .

Наличие в воздушной атмосфере SO_2 также может стимулировать наводороживание стали [13]. Появление

Na₂SO₃ в электролите с pH = 2,15 при потенциале коррозии способствует диффузии водорода в сталь Ст3 со скоростью *i_n*. Зависимость *i_n* = *F*(*C_{сульфита}*) проходит через максимум при 10⁻¹ ммоль/л. Отметим, что состав сульфитных растворов сильно зависит от pH [13]. С ростом кислотности в диапазоне 4,5...0,5 pH растет доля недиссоциированных молекул SO₂ и H₂SO₃. При pH = 4,3, 3,0, 2,0 доля HS O₃⁻, SO₂ и H₂SO₃ составляет соответственно 91,2; 6,5; и 2,0 %, при pH = 1,5 – 26,0; 55,6 и 18,4 %. Недиссоциированные молекулы H₂SO₃, по [13], легко проникают на внутреннюю плоскость Гельмгольца и диссоциируют



H₃O⁺ далее разряжаются по (1), давая Н_{адс}, который и вызывает дополнительное наводороживание.

Согласно [1], влияние SO₂ следует связывать и с более серьезным изменением характера катодного процесса. SO₂ (H₂SO₃ и HS O₃⁻) может катодно восстанавливаться на различных металлах при сравнительно положительных значениях потенциалов, давая существенный вклад в процесс катодной деполяризации. Т. е. SO₂ в процессе катодной деполяризации, наряду с O₂, является эффективным деполяризатором, ускоряющим ассимиляцию электронов.

На рис. 4 приведены катодные поляризационные кривые меди в тонких слоях 0,1 N раствора сульфата натрия. В присутствии SO₂ (0,1 и 1 об. %) скорость катодного процесса (*E* = const) резко возрастает. Подобный же эффект SO₂ оказывает при атмосферной коррозии железа и алюминия [1].

Материальный баланс анодного процесса в условиях атмосферной коррозии металлов в активном состоянии можно выразить уравнением:

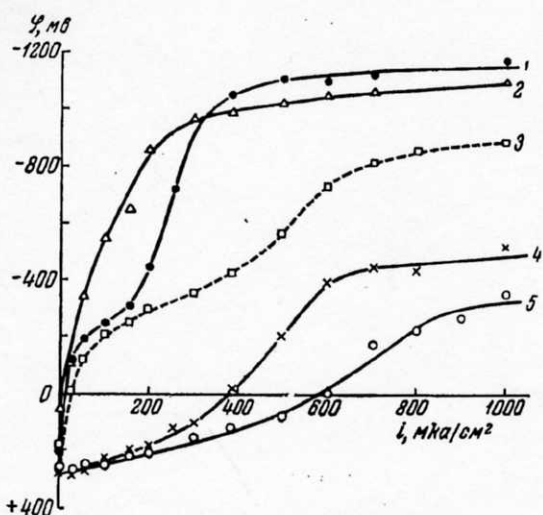
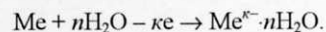


Рис. 4. Кривые катодной поляризации меди в тонких слоях в 0,1 M растворе Na₂SO₄ при различном содержании сернистого газа в воздушной атмосфере [1]: 1 – пленка электролита 160 мкм, чистая атмосфера; 2 – объем электролита, чистая атмосфера; 3 – объем электролита, 1 об. % SO₂; 4 – пленка электролита 160 мкм, 0,1 об. % SO₂; 5 – пленка электролита 160 мкм, 1,0 об. % SO₂. Комнатная температура, атмосфера – воздух

Конечно, этот процесс также протекает через систему последовательно-параллельных реакций, но для настоящей работы это не имеет определяющего значения. Все же некоторые аспекты этого вопроса, касающиеся начальных стадий процесса, рассмотрены ниже. Наличие или образование на поверхности металла различных нестехиометрических оксидных или гидроксидных фаз [14–16] также не затрагивается в данной работе, т. к. это является объектом самостоятельного исследования.

Между тем продолжим рассмотрение особенностей атмосферной коррозии металлов. Прежде всего, отметим, что относительная влажность воздуха в течение суток является переменной величиной. Следовательно, соответственно ей могут меняться и толщина пленки влаги, и условия подачи кислорода к корродирующей поверхности. Одновременно с влажностью воздуха меняется и суточная температура, не говоря уже о ее сезонных колебаниях. Все это сказывается на скорости коррозии не только через связь кинетики процесса с температурой, но и за счет изменения растворимости кислорода, его коэффициента диффузии в жидкой фазе и других физико-химических параметров системы, оказывающих непосредственное или опосредованное влияние на кинетику парциальных электродных реакций и коррозию в целом.

Впервые в нашей стране в [17, 18] было высказано предположение, что скорость кислородной деполяризации по реакциям (4) и (5) в условиях атмосферной коррозии должна возрасти вследствие облегчения доступа кислорода к металлической поверхности. В серии работ [19, 20] была разработана методика электрохимических исследований в тонких пленках. В [21] использовано уравнение

$$i_k = \frac{kF(C^0 - C^s)}{\delta}, \tag{12}$$

где δ – эффективная толщина диффузионного слоя, в которой концентрации диффундирующего вещества меняются по закону, близкому к линейному. *C*⁰ и *C*^s – концентрации кислорода, соответственно, в объеме раствора и в поверхностном слое. Подставляя в (12) значение растворимости кислорода в 1 M NaCl (2,52·10⁻⁷ моль/см³) и величину коэффициента диффузии O₂ (1,9·10⁻⁵ см²/с), можно получить уравнение, позволяющее рассчитать зависимость скорости восстановления O₂ от δ.

$$i \cdot \delta = 0,191 \cdot 10^{-5}.$$

Последнее выражение представляет собой уравнение гиперболы. Следовательно, снижение δ за счет, например, уменьшения относительной влажности, вызывает увеличение скорости реакций (4) и (5), реализуемых в диффузионном режиме. Вместе с тем, эффективная толщина диффузионного слоя составляет лишь часть слоя электролита, формирующегося на поверхности катода. Иначе говоря, конвективный (помимо диффузионного) перенос кислорода наблюдается и в тонких слоях электролитов, что связано с саморазмешиванием [20], возникающим вследствие изменения концентрации электролита и поверхностного натяжения в различных точках пленки. Таким образом, пленка электролита, формирующаяся на поверхности металла, может быть представлена состоящей из двух областей [21] – диффузионной, в которой концентрация кислорода меняется

линейно, и конвекционной, простирающейся за пределы толщины диффузионного слоя, в которой концентрация O_2 в любой точке благодаря конвекции поддерживается на постоянном уровне.

Согласно [21], степень саморазмешивания должна зависеть от толщины пленки электролита, сформировавшейся на поверхности металла. Чем тоньше такая пленка, тем труднее она саморазмешивается, и тем ближе эффективная толщина диффузионного слоя приближается к интегральной толщине пленки. Так, для пленки толщиной $3 \cdot 10^{-2}$ см δ составляет $1,22 \cdot 10^{-2}$ см, т. е. 38,5 %, а для пленки толщиной $1,6 \cdot 10^{-2}$ см – δ равна $1,11 \cdot 10^{-2}$ см или 69 %. Совпадает эффективная толщина диффузионного слоя с интегральной толщиной пленки при величине последней $3 \cdot 10^{-3}$ см [21].

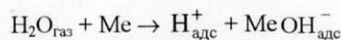
Таким образом, на скорость процессов (4) и (5) влияет не только снижение толщины пленки влаги, а в значительной мере и уменьшение эффективной толщины слоя, которое может быть обусловлено и таким тонким эффектом, как размешивание за счет испарения воды с поверхности металла.

Вместе с тем, в очень тонких слоях скорость катодной реакции восстановления кислорода будет возрастать не только вследствие перемешивания, но и благодаря уменьшению общей толщины, изменение которой начинает влиять на скорость процесса, определяемого массопереносом кислорода. Если реакции (4) и (5) контролируются собственно кинетикой, то роль массопереноса O_2 к поверхности металла из объема раствора будет незначительной.

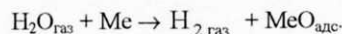
В [22] изучено влияние относительной влажности воздуха на катодную и анодную поляризацию, наблюдаемую под пленками влаги на алюминии, цинке, железе и меди при наложении внешнего тока. Авторы отмечают, что катодная поляризация меди при 100 %-ной влажности невелика. Потенциалы, соответствующие предельному диффузионному току, не достигаются даже при плотности внешнего катодного тока 10^3 мкА/см². Таким образом, адсорбционные пленки влаги на поверхности металла не оказывают существенным препятствием для диффузии кислорода. Анодная поляризация изученных металлов, напротив, весьма велика и возрастает с продолжительностью наложения внешнего тока. Особенно сильно увеличивается анодная поляризуемость с уменьшением относительной влажности воздуха. Так, для Zn со снижением Н от 100 до 75 % поляризуемость растет на порядок. То же имеет место для Al и Fe. Авторы [22] объясняют это явление пассивацией металлов с образованием сплошной оксидной пленки. Одновременно не исключается, что с уменьшением относительной влажности воздуха возрастает роль замедления процесса гидратации ионов металла вследствие недостатка воды, возможность чего отмечалась выше. Этот же эффект, согласно [22], может явиться причиной возрастания катодной поляризуемости.

Интересно, что макропара Cu – Zn с расстоянием между электродами, соответствующим толщине сплошной прокладки 180 мкм, снижает свою эффективность под пленкой влаги с 7,8 до 0,55 мкА/см² при уменьшении относительной влажности воздуха со 100 до 75 %.

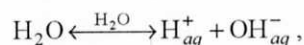
Начальные стадии атмосферной коррозии ряда металлов при отрицательных и положительных температурах рассмотрены в [23]. По мнению авторов, если допустить, что на поверхности металла в вакууме порядка 10^{-5} мм. рт. ст. не возникает фазовый слой оксида, то первичным актом коррозионного процесса при напуске водяных паров могут быть реакции



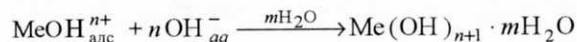
или



Прямым подтверждением протекания первого из указанных выше процессов является увеличение электропроводности тонких пленок на ряде металлов при адсорбции на них воды. Так, на цинке адсорбция воды монотонно увеличивает электропроводность пленки металла. Доля второй из указанных реакций невелика и ею можно пренебречь, в то время как поверхностная диссоциация воды по первой реакции, идущая со значительным понижением свободной энергии, является достаточно быстрой. Поэтому вероятность заполнения поверхности металла на первой стадии реакции в интервале от -20 до $+20$ °С практически не зависит от температуры, а определяется упругостью водяного пара. Образование блокирующего хемосорбционного комплекса, возможно даже кластерной структуры, резко снижает энергию поверхности, и последующий процесс адсорбции воды протекает по общепризнанному механизму конденсации (полимолекулярная адсорбция). Так как концентрация ионных пар, образующихся по реакции



очень мала (при $n = 15 \dots 20$ статистических монослоев она составляет порядка 10^7 на см² и еще уменьшается в области отрицательных температур ($K_w^{-10} = 10^{-20}$; $K_w^{22} = 10^{-14}$, верхний индекс – температура)), то последующий процесс разрушения хемосорбированного комплекса



лимитируется концентрацией ионов в адсорбционном слое. Поэтому в отсутствие других источников ионов скорость коррозии металла на начальной стадии очень мала, особенно в области низких температур.

Таким образом, согласно [23], поверхность металла в реальных условиях в широком диапазоне изменения температуры всегда покрыта адсорбционными слоями влаги. Первоначальное взаимодействие металла с адсорбированной влагой завершается возникновением хемосорбированного комплекса, который тормозит дальнейшее развитие коррозионного процесса, выполняя роль пассивирующего слоя. Эта стадия, по видимому, представляет собой химический процесс окисления металла (т. е. процессы окисления и восстановления протекают в одном акте). Последующие слои адсорбированной воды, удерживаемые на хемосорбированном комплексе скорее всего водородными связями [24], поглощают компоненты воздуха и появляются поверхностные электролитные слои. Они способствуют разрушению пассивирующего хемосорбционного комплекса и возрастанию скорости атмосферной коррозии металлов, протекающей уже, видимо, по электрохимическому механизму.

В [25] предложено уравнение для расчета скорости коррозии dM/dt как функции ряда факторов. С некото-

рой условностью авторы приняли, что dM/dt не зависит от времени, а определяется только относительной влажностью воздуха H , %, температурой t , временем нахождения слоя влаги на поверхности металла $\tau_{пл}$ и концентрацией коррозионноактивных примесей в воздухе C_i . Тогда

$$dM/d\tau = F(H, t, \tau_{пл}, C_i)$$

и за период времени $\tau_{j-n} - \tau_j$ коррозия передается уравнением

$$M = \frac{\partial M}{\partial \tau} (\tau_j - \tau_{j-n}) + \frac{dM}{dt} (H_j - H_{j-n}) + \dots$$

Так как метеорологические параметры в общем случае являются периодическими функциями времени, то, по мнению авторов [25], всегда можно найти условия, когда существенно меняется только один аргумент такой функции, остальные остаются практически постоянными или меняются в достаточно узком диапазоне. Следовательно, dM/dt можно оценить функциями

$$dM/d\tau = F(H)_{\tau_{пл}, t, C_i}; \quad dM/dt = F(t)_{\tau_{пл}, H, C_i} \quad \text{и т. д.}$$

Учитывая, что скорость атмосферной коррозии металлов, помимо природы последних, определяется большим количеством факторов, роль которых также не остается однозначной по сезонам и годам в целом, а также возможное взаимовлияние этих факторов на вклад каждого из них, необходимо было разработать принципы физико-математического моделирования атмосферной коррозии. В нашей стране первым сообщением подобного рода была работа [26]. За основу ее авторы взяли то положение, что коррозионный эффект на большинстве металлов определяется временем сохранения капельно-жидких и адсорбционных пленок влаги. Между интегральной потерей металла M и продолжительностью увлажнения ($\tau_{ф}$, $\tau_{адс}$) имеется пропорциональная зависимость типа

$$M = \sum_{j=i}^n \sum_{i=t_1}^{t_2} \sum_{K=C_1}^{C_2} (K_{i,ф} C_{\kappa} \tau_{j,i,ф} + K_{i,адс} C_{\kappa} \tau_{j,i,адс}),$$

где $K_{i,ф}$ и $K_{i,адс}$ – скорости коррозии под фазовыми и адсорбционными пленками влаги при различных температурах t и фоновой концентрации SO_2 в сельской атмосфере ($C_{\kappa} = C^0$); n – частота возникновения фазовых и адсорбционных пленок влаги на металлах при различных температурах в период единичного увлажнения. Т. к. скорость коррозии под фазовыми пленками в чистой атмосфере, по крайней мере, на порядок выше, чем под адсорбционными, то в последнем уравнении можно ограничиться первым членом правой части. Тогда задача сводится к нахождению вида функции

$$M = F(K, C, \tau)$$

или средних значений скорости коррозии K_i в узких интервалах метеорологических параметров (t_i , $\tau_{i,ф}$, C_i).

Авторы [26] принимают, что коррозия металла M за конечный интервал времени в области температур $t_1 - t_2$ равна

$$M_j = \int_{t_1}^{t_2} F(K_{i,ф}) dt \sum_{j=1}^n \tau_{i,ф},$$

где $F(K_{i,ф})$ – функция, описывающая зависимость скорости коррозии от температуры. Поскольку в реальных условиях вид этой функции не определен, последнее выражение можно заменить интегральной суммой, аппроксимирующей линейным двучленом зависимость скорости коррозии от температуры под фазовыми пленками влаги.

$$M_j = \sum_{j=1}^n \sum_{t_1}^{t_2} (a + \alpha t) \Delta \tau_j,$$

где a – скорость коррозии стали при 0 °С, α – температурный коэффициент скорости коррозии, t_i – температура фазовой пленки, $\Delta \tau_{j,i}$ – время сохранения фазовой пленки при температуре t .

По существу, задача сводится к нахождению значений a и α при различных наблюдаемых величинах $M_{набл}$ и $\Delta \tau_{j,i,ф}$, при которых дисперсия

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (M_{набл} - M_{выч})^2}{n - \kappa}$$

минимальна. $M_{набл}$ и $M_{выч}$ – экспериментально наблюдаемые и вычисленные значения интегральной потери массы металла, г/м², κ – число связей, входящих в последнее уравнение для M_j . Фоновую концентрацию SO_2 обычно принимают равной $1,5 \cdot 10^{-2}$ мг/м³ (летний и осенний периоды).

Влияние SO_2 на скорость коррозии в области нескольких концентраций оксида серы (IV), характерных для сельской атмосферы, авторы [26] рекомендуют рассчитывать посредством линейной аппроксимации, принимая, что скорость коррозии ($K_{i,C_ф}$) – линейная функция концентрации SO_2 в воздухе. Тогда

$$K_{i,C_ф} = K_{i,ф} + \alpha(C - C^0),$$

где $K_{i,ф}$ – скорость коррозии под фазовыми пленками при фоновой концентрации SO_2 , г/м²·ч, C^0 и C – фоновая и фактическая концентрации SO_2 , мг/м³; α – концентрационный (по SO_2) коэффициент скорости коррозии (г/м²·ч) при изменении концентрации SO_2 на 1 мг/м³. α , г/(м·ч)/мг SO_2 , также в весенний период является функцией температуры

$$\alpha_i = 782 + 261t_i, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч/мг } SO_2.$$

Тогда

$$K_{i,C_ф} = K_{i,ф} + (782 + 261)\Delta C_i, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч.}$$

После большого предшествующего дополнительно периода, в течение которого разрабатывалась теория атмосферной коррозии металлов, исследовались ее осо-

бенности и отрабатывались методы физико-химического и физико-математического моделирования, наступил этап широкого исследования в натуральных условиях атмосферной коррозии металлов и сплавов. В отечественной коррозионной литературе первая подобная работа, выполненная совместно с учеными других стран – членами СЭВ, опубликована в 1979 г. [27]. В ней предусматривались следующие цели:

- изучение влияния основных атмосферных факторов;
- исследование кинетики и механизма атмосферной коррозии, климатических и аэрохимических характеристик атмосфер;
- разработка оптимальных и унифицированных методов испытаний.

В качестве главных внешних факторов рассматривались: влажность воздушной среды, длительность увлажнения металла адсорбционными и фазовыми пленками, температура и загрязненность воздушной атмосферы. Первые три фактора – климатические, загрязненность определяется географическим расположением местности (наличие морского климата, роза ветров, рельеф) и интенсивностью и характером промышленных выбросов. Перечень использованных коррозионных станций и климат в их районе приведены в [27]. Там же указаны экспонируемые металлические системы, в том числе: низколегированные стали, алюминий и его сплавы, нержавеющие стали.

В следующем сообщении [28] авторы проанализировали результаты коррозионных испытаний за 6, 12, 24 и 60 месяцев. Оказалось, что характер агрессивности атмосферы на станциях не является единым для всех исследованных металлов. Он зависит от природы объекта и условий испытаний (открытая атмосфера, жалюзийные будки). Так, выяснилось, что отсутствует связь между данными по продолжительности увлажнения на разных станциях (датчик – гальванопара Fe – Cu) и коррозионными потерями после 5-летней экспозиции. Если же учитывать фактор загрязненности воздушной среды, то имеет место очевидная связь между общими коррозионными потерями и концентрацией загрязнителей (SO_2 и Cl). Коррозия нелинейно связана с произведением $\tau \cdot (C_{SO_2} + C_{Cl^-})$, где τ – годовая продолжительность увлажнения, $\tau \cdot (C_{SO_2} + C_{Cl^-})$ – среднесуточная (за год) концентрация SO_2 и Cl в воздухе ($mg/m^2 \cdot сутки$). Линейный характер подобной связи характерен лишь для цинка. Для стали и меди эта зависимость определяется показательной функцией с $n < 1$, для алюминия – с $n > 1$. В жалюзийных будках агрессивность атмосферы ниже, чем на открытой площадке.

В связи с полученными экспериментальными данными, по мнению авторов [28], понятие «коррозионная агрессивность» атмосферы следует воспринимать дифференцированно для различных групп металлических материалов и средств противокоррозионной защиты. Классификационный порядок агрессивности воздушной среды по отношению к стали, цинку, меди и алюминию не одинаков, особенно это относится к менее агрессивным сельским атмосферам, городским и приморским районам. В общем случае можно полагать, что между коррозией металлов во внешней и полужалюзийной атмосферах существует, согласно [28], стохастическая зависимость. По мере убывания агрессивности внешней среды снижается и уровень агрессивности среды в полужалюзийной атмосфере (жалюзийные будки), причем в

последнем случае намного реже, чем в открытой атмосфере. Однако возможны исключения. Так, алюминий в более агрессивных атмосферах корродирует в жалюзийных будках более интенсивно, чем на открытой площадке. Это авторы [28] объясняют постепенным накоплением на его поверхности агрессивных компонентов атмосферы, которые на открытой площадке периодически смываются дождями.

В работах [29, 30] на базе полученных результатов испытаний металлов в условиях атмосферной коррозии, предпринятых коррозионистами стран – членом СЭВ, сделана попытка обосновать два различных принципа моделирования и долгосрочного прогнозирования скорости процесса в подобных условиях. Авторы работы [29] ряды убыли массы во времени, выраженные средними арифметическими, после статистического исключения экстремальных значений (явных промахов), обрабатывали методом регрессивного анализа по функциям:

$$\begin{aligned} \text{линейной} & - M = A_1 + A_2 t, \\ \text{степенной} & - M = A_3 t^{A_4}; \\ \text{гиперболической} & - M = A_5 + A_6(t - A_8) + A_7(t - A_8). \end{aligned}$$

Из линейной аппроксимации исключены явно не подчиняющиеся ей данные за 2,5 года. В расчетах степенной функции коэффициент корреляции заменен корреляционным соотношением. Гиперболическая аппроксимация оказалась неприемлемой, т. к. значения A_6 – угловые коэффициенты асимптоты – были в ряде случаев отрицательными. По значениям экспериментально полученных постоянных путем экстраполяции линейной и степенной функций рассчитывали убыль массы за 10 лет. Обе указанные аппроксимации зависимости коррозии от времени являются достаточно точными для стали, цинка и меди. Низкая корреляция для алюминия, наблюдаемая прежде всего при испытаниях в жалюзийных будках, может быть результатом экспериментальных ошибок при определении убыли массы.

Метод линейной регрессии через постепенно суммируемые месячные итоги позволяет, по мнению авторов [29], характеризовать изменчивость параметров и обнаружить их тенденции значительно лучше, чем расчет средней арифметической величины.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ «АГРЕССИВНОСТЬЮ» АТМОСФЕРЫ И КИНЕТИКОЙ КОРРОЗИИ ПО [29]

Авторы исходили из того принципа, что кинетика атмосферной коррозии металлов в периоды увлажнения поверхности, когда скорость процесса существенна, определяется химическим составом электролита поверхностной пленки влаги и природой металла. Поэтому в качестве основного элемента модели общей функции вида $M = F$ (природа среды) выбран член KX^n . K – аналог константы скорости в химической кинетике, определяющий специфику механизма реакции. X^n – множитель, формально характеризующий активность стимуляторов коррозии в составе поверхностного электролита, определяемую, в свою очередь, подачей их в зону реакции и концентрацией в атмосфере, n – порядок реакции. Так как суммарные потери металла и скорость этого процесса статистически зависят от времени увлажнения τ , то вводится член τ^n , τ – продолжительность увлажнения поверхности металла при средней активности воды в растворе электролита на поверхности

металла. n_1 – формальный аналог порядка реакции, характеризующий различное воздействие влажностно-температурного комплекса на различные металлы. Тогда суммарное соотношение принимает вид

$$M = K\tau^{n_1} X^{n_2}.$$

Последнее выражение и берется авторами [29] за основу в регрессивных расчетах. Все необходимые величины ($A_i, K, \tau, X, n_1, n_2$) для прогноза коррозии Fe, Zn, Cu, Al табулированы в [29]. При этом основным показателем загрязнения неприморских атмосфер является концентрация SO_2 (мг/м²-сутки).

Использование уравнения

$$M = K\tau^{n_1} [SO_2]^{n_2}$$

позволяет получить значение M за 10 лет с коэффициентом корреляции $R > 0,8$. Однако для алюминия последнее соотношение менее строго ($R < 0,8$).

Другой подход к моделированию атмосферной коррозии металлов разработан в [30]. Его основополагающие принципы:

– коррозия металлов зависит от времени нахождения на их поверхности капельно-жидких фазовых $\tau_{\text{ф}}$ и адсорбционных $\tau_{\text{а}}$ слоев, температуры, природы и концентрации стимуляторов коррозии в атмосфере, времени экспозиции. Легко видеть, что, в отличие от [29], τ рассматривается как функция двух слагаемых $\tau_{\text{ф}}$ + $\tau_{\text{а}}$. Под адсорбционными при этом понимаются полимолекулярные пленки воды, возникающие на поверхности металла в результате адсорбции или химической конденсации.

Аналитически зависимость коррозии металлов от многих факторов, по мнению авторов [30], строго описывается системой дифференциальных уравнений. Однако нестационарность и стохастическая природа атмосферных явлений делают задачу некорректной. Согласно [30], анализ результатов натурных испытаний и лабораторных экспериментов позволяет предложить хотя и простые, но физически обоснованные модели атмосферной коррозии металлических материалов.

ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ВО ВРЕМЕНИ В МОДЕЛИ [30]

Скорость атмосферной коррозии многих металлов во времени уменьшается в результате формирования на их поверхности защитных слоев продуктов коррозии. Пусть скорость коррозии металла в любой момент времени пропорциональна активной поверхности, на которой процесс существенно не тормозится образующимися защитными пленками

$$K = K_0(1 - \Theta),$$

K – начальная скорость коррозии, не осложненная наличием продуктов коррозии; Θ – степень заполнения поверхности металла защитным слоем продуктов коррозии. С той же мерой приближения можно принять

$$d\Theta = \epsilon [K_0(1 - \Theta) - K' \Theta] d\tau,$$

где ϵ – константа; K' – скорость разрушения защитного слоя продуктов коррозии под действием внешней среды, равная установившейся скорости коррозии.

После ряда преобразований, приняв $K' \ll K_0$, получаем

$$K = K_0 e^{-\beta\tau} + K',$$

$\beta = K_0\epsilon$. Тогда интегральные потери металла во времени описываются выражением

$$M = \frac{K_0}{\beta} (1 - e^{-\beta\tau}) + K' \tau$$

или

$$M = \frac{1}{\epsilon} (1 - e^{-\epsilon K_0 \tau}) + K' \tau.$$

В начальный период процесса ($\tau \approx 0$), когда на поверхности металла еще не возник защитный слой продуктов коррозии, $K \rightarrow K_0$. При $\tau \rightarrow \infty$ K стабилизируется, $K \rightarrow K'$, т. е. коррозионный процесс определяется скоростью разрушения защитного слоя продуктов коррозии. При этом величины K_0 и K' – функция температурно-влажностного и химического комплексов атмосферы. Величина β зависит от свойств защитных слоев продуктов коррозии. Для продуктов со слабо выраженными защитными свойствами ($\beta \rightarrow 0$) скорость коррозии практически постоянна во времени, $K \approx K_0$. При больших β скорость коррозии быстро достигает K' . Авторы [30] отмечают, что в атмосфере Подмосковья и Батуми переход от первой стадии ($K \gg K'$) ко второй ($K \approx K'$) происходит в течение 2...5 лет. Экспоненциальная зависимость скорости коррозии стали в районе Звенигорода (Московская область) от времени сохраняется 10...15 лет. Во всех районах испытаний для стали $K_0/K' = 15...30$, для меди $K_0/K' = 1,5...2,0$. Цинк корродирует с постоянной скоростью. В жалюзийных помещениях коррозия большинства металлов протекает во времени с постоянной скоростью.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТНЫХ И АЭРОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АТМОСФЕРЫ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В общем случае коррозия металлов пропорциональна времени нахождения на поверхности адсорбционных $\tau_{\text{а}}$ и фазовых $\tau_{\text{ф}}$ слоев воды. При постоянном уровне стимуляторов коррозии пропорциональность сохраняется при значительных изменениях температуры, частоты выпадения жидкофазных осадков, колебаний относительной влажности воздуха. Таким образом, потери массы металла за год M можно выразить уравнением

$$M = K_{\text{ф}} \Sigma \tau_{\text{ф}} + K_{\text{а}} \Sigma \tau_{\text{а}}$$

где $K_{\text{ф}}$ и $K_{\text{а}}$ – скорости коррозии металлов под фазовыми и адсорбционными пленками влаги; $\Sigma \tau_{\text{ф}}$ и $\Sigma \tau_{\text{а}}$ – сум-

марное время жизни фазовых и адсорбционных слоев воды на корродирующей поверхности, ч/год.

Далее авторы [30] принимают, что скорость коррозии под фазовыми или адсорбционными пленками влаги пропорциональна концентрации содержащихся в воздухе коррозионно-активных загрязнителей C_i^x и отмечают, что, в первом приближении, можно записать выражение

$$M = [K_{a,\phi}^0 + B_{a,\phi}^x C_i^x] \sum \tau_{a,\phi},$$

где $K_{a,\phi}^0$ – скорость коррозии металла в условно чистой атмосфере (фон, когда $C(\text{SO}_2) < 10...15 \text{ мкг/м}^3$, $C(\text{Cl}) < 1,0 \text{ мг/м}^2\text{-сутки}$. $B_{a,\phi}^x$ – концентрационный коэффициент скорости коррозии.

При $C(\text{SO}_2) > 15 \text{ мкг/м}^3$ и $C(\text{Cl}) > 1,0 \text{ мг/м}^2\text{-сутки}$ величина $B_{\phi}^{\text{SO}_2}$ ($\text{г/м}^2\text{ч}$):

($\text{мг SO}_2/\text{м}^3$) зависит также от температуры и может быть представлена выражением:

$$B_{\phi}^{\text{SO}_2} = B_{\phi,t=0}^{\text{SO}_2} + \gamma t.$$

γ – температурный коэффициент, $B_{\phi,t=0}^{\text{SO}_2}$ – концентрационный коэффициент SO_2 при 0°C . Для Al, Zn, Cu он близок к нулю. В интервале относительной влажности воздуха $H = 70...100\%$ авторы [30] не выявили четкой зависимости между скоростью коррозии и величиной H . Отсутствовала подобная зависимость и от температуры (в интервале $-15...+30^\circ\text{C}$). Ими высказано предположение, что адсорбция SO_2 на металлической поверхности подчиняется изотерме Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_1[\text{SO}_2]}{1 + K_1[\text{SO}_2]}.$$

В области малых концентраций SO_2 $1 \gg K_1[\text{SO}_2]$ и

$$\Gamma = \Gamma_{\max} K_1[\text{SO}_2].$$

При $K_1[\text{SO}_2] \gg 1$ (большие концентрации, если они достижимы)

$$\Gamma = \Gamma_{\max} = \text{const} \text{ и } M = \text{const}.$$

В области средних концентраций SO_2 нельзя упрощать уравнение изотермы. Константы для многих металлов, необходимые для прогнозирования коррозионных потерь, табулированы в [30].

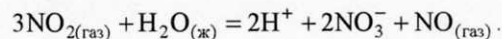
Сравнительно недавно опубликован обстоятельный обзор атмосферной коррозии металлов под поликулярными адсорбционными пленками влаги [31]. Отмечается, что начальные этапы химического и электрохимического разрушения различных металлов во влажной атмосфере подобны. Они протекают в следующей последовательности: адсорбция воды и газовых загрязнителей атмосферы, рост толщины пленки и растворения в ней стимуляторов коррозии, массоперенос их к поверхности металла, ускорение коррозионных процессов, последующая (редко полная) пассивация продуктами коррозии.

При обычной температуре и относительной влажности атмосферы адсорбционное равновесие на ювенильной или окисленной поверхности металла устанавливается за 15...30 минут. Ван-дер-ваальсово (физическое взаимодействие) не ведет к появлению химических соединений. При хемосорбции электронное взаимодействие, как правило, приобретает донорно-акцепторный характер, в результате чего образуются поверхностные адсорбционные (химические) комплексы [24, 32–34]. За счет взаимодействия с атмосферным кислородом на поверхности металлов, включая и благородные [31], возникает поверхностный оксидный слой толщиной 2...4 нм. Молекулы воды из относительно сухой атмосферы адсорбируются на чистой и окисленной поверхности первоначально на активных центрах с наибольшей абсолютной величиной $\Delta H_{\text{адс}}$.

На SiO_2 их первичная концентрация $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, теплота адсорбции $-134...72 \text{ кДж/моль}$ [35]. При относительной влажности 30...40 % на корродирующей поверхности удерживается 1,0...1,5 статистического монослоя воды. В пленке толщиной в 3 монослоя эффективная диэлектрическая проницаемость достигает 25. При $H > 40\%$ образуются полимолекулярные пленки воды, а начиная с $H = 60...70\%$ их толщины существенно увеличиваются. Критическая влажность (70...80 %) на начальной стадии коррозии соответствует толщине водной пленки $L_{\text{воды}} \geq 4...5$ монослоев.

На Fe, Ni монослой воды достигается при $H = 38\%$ [36], на кобальте – при $H = 44...48\%$ [37]. Можно полагать [31], что в слое воды толще 4...5 монослоев, возникающие межмолекулярные водородные связи по своей природе приближаются к таковым в обычной воде. Вблизи адсорбционного насыщения поверхности (достигаемого за 0,5...1,0 ч) толщина пленки составляет 10...20 монослоев и более, т. е. при плотной упаковке молекул составит 3...6 нм [31].

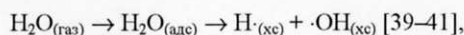
При очень малой увлажненности поверхности металла наиболее вероятным исходом акта хемосорбции воды, особенно на активной поверхности (типа Zn), является встраивание гидроксидов или кислорода воды в поверхностный слой решетки металла или его оксида. С повышением относительной влажности атмосферы, т. е. появлением избыточной поверхностной воды, все более вероятна гидратация поверхности и превращение пленки влаги в электролит. Загрязняющие примеси, в частности NO_2 , не нарушают обратимость адсорбции воды. Равновесное содержание нитрата достигалось в водной пленке на золоте через 20 часов экспозиции [31]:



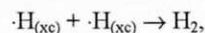
В чистой атмосфере коррозия меди мала (менее 10 мкг/см^2 за 50 часов). В воздухе, содержащем NO_2 , она больше, но адсорбционная пленка быстро насыщается продуктами коррозии и процесс в воздухе с низкой влажностью замедляется. При высокой H коррозия продолжается, т. к. образующиеся продукты усиливают сорбцию паров, а pH снижается.

В чистой атмосфере закономерности начальных стадий коррозии металлов близки к таковым при химическом окислении [38]. Физически адсорбированные молекулы воды на активных центрах хемосорбируются и диссоциируют на H- и OH-радикалы. Возможны различные формы хемосорбции, отличающиеся «прочной» или «слабой» связью адсорбированной частицы с ре-

шеткой адсорбента: радикальная, валентнонасыщенная, ион-радикальная. Например:



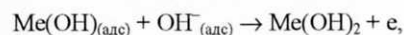
затем на железе протекает рекомбинация [42]



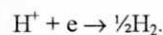
а ОН-радикалы входят в состав прочных гидроксидных комплексов $\text{MeOH}_{(\text{xc})}$ [24, 42].

Степень заполнения поверхности такими комплексами неоднозначно связана с количеством физически адсорбированной воды. При $H = 30\%$ на цинке детектируется чуть более монослоя обратимо адсорбируемой воды и после 15...30 минут контакта с влагой – около 0,5 расчетного монослоя $\text{MeOH}_{(\text{xc})}$. Неполноту гидроксидного слоя следует, по [31], считать следствием энергетической неоднородности поверхности. Степень гидроксидного заполнения поверхности приближается к монослою при $H = 50...60\%$, когда физически адсорбированной воды достаточно для образования бимолекулярного слоя. Но такой слой в 2...3 молекулы еще существенно отличается по своим свойствам от обычной жидкой воды. Он менее подвижен и менее склонен к сольватации ионов за счет гидрофильности самой поверхности металла (конкуренция за воду между ионами Me^+ и металлической поверхностью). В нем слабее выражен автопротолиз, поэтому дальнейшее развитие коррозии в атмосфере с пониженной влажностью замедляется.

По мере увеличения толщины адсорбированного слоя [31] формируется ДЭС и облегчается протекание парциальных электродных реакций (ПЭР). В условиях закритической влажности (по толщине адсорбционного слоя, кинетике ПЭР, скорости коррозии) с поверхностным гидроксидным комплексом вступают во взаимодействие гидратированные ОН-ионы

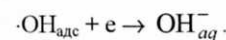


одновременно параллельно в соответствии с принципом электронейтральности идет реакция



Утолщение фазы $\text{Me}(\text{OH})_2$ до нескольких монослоев на железе [43] и алюминии [44-46] лимитируется переносом заряда [47] и при $H < 70...80\%$ коррозия со временем практически затухает. Выше $H_{\text{крит}}$ после формирования барьерного слоя $\text{Me}(\text{OH})_2$ его последующее растворение определяется переносом массы в полимолекулярный слой электролита и тангенциально по нему.

Коррозия окисленного металла должна начаться с повреждения воздушно-оксидного слоя. Хемосорбция воды на оксиде, как и на чистом металле, имеет диссоциативный характер, но водород адсорбируется на кислороде оксида, с которым образует еще монослой гидроксидных групп, способных к катодному восстановлению до гидратированных ОН-ионов.



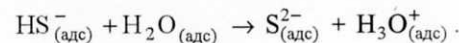
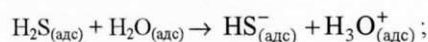
Ассимиляция электронов компенсируется анодным образованием гидратированных катионов



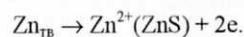
$\text{Me}_{\text{аг}}^{z+}$ и OH^- -ионы поступают в поверхностную пленку влаги, насыщают ее до тех пор, пока на границе хемосорбированного и физически адсорбированного слоев воды не появятся и не начнут расти зародыши гидроксида металла [31]. Хемосорбированные комплексы MeOH и вторичный барьерный слой $\text{Me}(\text{OH})_2$ ведут к пассивации металла при докритической H воздуха. При $H > H_{\text{крит}}$ слой физически адсорбированной воды относительно толст, вероятность возникновения в нем ионов велика, и возможно развитие электрохимической коррозии со скоростью, определяемой массопереносом кислорода [31] через барьерный слой продуктов коррозии.

Физические и химические явления, порождающие коррозию металлов в загрязненной атмосфере, определяющие формирование, морфологию и химический состав термодинамически и кинетически вероятных продуктов коррозии, влияние на нее характерных загрязнений атмосферы, проанализированы для свинца [48], алюминия [49], серебра [50], цинка [51], низколегированной стали [52], меди [53], железа [54] и обобщены в [31].

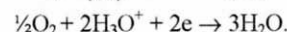
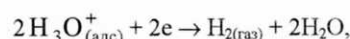
Рассмотрим некоторые результаты. В сухом воздухе с $H < 1\%$ и $(25...780) \cdot 10^{-7}$ об. % H_2S на цинке формируется 1,5 статистического монослоя H_2S . С ростом H до 50 % вода, присутствующая на цинке в виде 2-х монослоев [55], не обеспечивает электролитическую диссоциацию H_2S . При $H > 90\%$ H_2S растворяется в поверхностной пленке влаги со свойственной ей диссоциацией [56]:



Анодная реакция протекает на границе металл/сульфид:



Катодные реакции имеют вид:



После 28-ми суточной экспозиции в воздухе с $H = 95\%$ толщина сульфида – 80 нм и не зависит от концентрации H_2S [56].

Коррозия цинка в сухом SO_2 при давлении 270...750 Па прекращается за 15...30 минут [40, 57]. В атмосфере с $H = 95...99\%$ на цинке толщина физически адсорбированной влаги падает с 20...25 до 12 монослоев, если температура растет с 0 до 20 °С. Понижение температуры способствует адсорбции, SO_2 в пленке влаги растет. При низкой температуре на цинке образуется $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и немного $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при комнатной температуре – только последний.

Коррозия углеродистой стали с $\text{C} - 0,08\%$ и низколегированной ($\text{C} - 0,11$, $\text{Cu} - 0,30$, $\text{Cr} - 0,49\%$) в проточной атмосфере с $H = 90\%$ с микропримесью SO_2 , NO_2 , O_3 или NO (по $1 \cdot 10^{-3}$ об. %) исследована в [58, 59]. Наиболее коррозионноагрессивной для обеих сталей

является атмосфера с SO_2 , наименее агрессивна с O_3 . Наличие NO практически не сказывается. За 4 недели экспонирования коррозионные потери низколегированной стали на 13...84 % больше, чем углеродистой.

Следует отметить, что помимо газовых составляющих атмосферы на ее коррозионную агрессивность могут оказывать сильное влияние и аккумулированные пылевые загрязнения всевозможной природы. Механизм их действия изучался в [60–65], но выяснен, между тем, слабо, хотя коррозия в подобных условиях приобретает питтинговый характер. Вообще все развитые и рассмотренные выше представления и приближенные модели связаны исключительно с равномерным коррозионным поражением металла, хотя в этих условиях постоянно имеет место язвенная и питтинговая коррозия. И защита от атмосферной коррозии – это в том числе и защита от язвенной и питтингообразования. Сегодня – это широкое и практически не изученное поле деятельности, значение которой трудно переоценить.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 372 с.
2. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.
3. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1968. 407 с.
4. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.
5. Розенфельд И.Л., Персиянцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. 278 с.
6. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1966. 310 с.
7. Алдыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968. 262 с.
8. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1945. 414 с.
9. Михайловский Ю.Н. // Тез. докл. Всерос. конф. по фундаментальным проблемам электрохимии и коррозии металлов, посвящ. 100-летию со дня рожд. Г.В. Акимова. М.: Изд-во РАН, 2001. С. 31.
10. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
11. Маришаков А.И., Рыбкина А.А., Скуратник Я.Б. // Электрохимия. 2001. Т. 36. № 10. С. 1245-1252.
12. Багоцкий В.С., Некрасов Л.Н., Шумилова Н.А. // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 10. С. 1698-1720.
13. Михайловский Ю.Н., Соколов Н.А. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 6. С. 905-910.
14. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Новые методы исследования коррозии металлов. М.: Наука, 1973. С. 35-46.
15. Оше Е.К., Розенфельд И.Л., Дорошенко В.Г. // Защита металлов. 1977. Т. 33. № 4. С. 410.
16. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Коррозия и защита от коррозии (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1978. Т. 7. С. 111-158.
17. Томашов Н.Д. Коррозия металлов с кислородной деполаризацией. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 251 с.
18. Томашов Н.Д. // Успехи химии. 1950. Т. 19. № 6. С. 217.
19. Розенфельд И.Л., Павлуцкая Т.И. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 91. № 2.
20. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 99. № 1. С. 137-140.
21. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 104. № 6. С. 876-879.
22. Томашов Н.Д., Михайловский Ю.Н. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. № 6. С. 1026-1029.
23. Михайловский Ю.Н., Стрекалов П.В., Баландина Т.С. // Защита металлов. 1976. Т. 12. № 5. С. 513-518.
24. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М.: Мир, 1964. 300 с.
25. Михайловский Ю.Н., Шувакина Л.А., Кларк Г.Б. и др. // Защита металлов. 1971. Т. 7. № 2. С. 154-158.
26. Михайловский Ю.Н., Агафонов В.В., Санько В.А. // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 5. С. 515-522.
27. Стрекалов П., Кюткова Д., Спанили Я. и др. // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 1. С. 20-28.
28. Бартонь К., Кюткова Д., Стрекалов П. и др. // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 4. С. 408-415.
29. Бартонь К., Черны М. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 4. С. 387-395.
30. Михайловский Ю.Н., Стрекалов П.В., Агафонов В.В. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 4. С. 397-413.
31. Стрекалов П.В. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 6. С. 565-584.
32. Риоил Э. Развитие представлений в области катализа. М.: Мир, 1971. С. 22, 38.
33. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физматгиз, 1960. 378 с.
34. Межфазная граница газ – твердое тело / Под ред. Э. Флада. М.: Мир, 1970. 434 с.
35. Lee S., Staehle R.W. // Corrosion (USA) 1977. V. 53. № 1. P. 33.
36. Rice D.W., Phipps P.B.P., Tremoureaux R. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 3. P. 563.
37. Rice D.W., Phipps P.B.P., Tremoureaux R. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. № 9. P. 1459.
38. Томашов Н.Д. // Тр. Ин-та физич. химии АН СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Вып. 8. № 6. С. 14.
39. Михайловский Ю.Н., Стрекалов П.В. // Защита металлов. 1972. Т. 8. № 2. С. 146.
40. Михайловский Ю.Н., Стрекалов П.В., Баландина Т.С. // Защита металлов. 1974. Т. 10. № 3. С. 284.
41. Ishikawa Y., Yoshimura T., Ozaki T. // Coros. Eng. 1991. V. 10. P. 540.
42. Bartram M.E., Koel D.E. // Surt. Sci. 1989. V. 213. № 1. P. 137.
43. Chang S., Wade W.H. // J. Colloid and interface Sci. 1970. V. 34. № 3. P. 413.
44. Стрекалов П.В., Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 1971. Т. 7. № 2. С. 148.
45. Krueger W.H., Pollack S.R. // Surf. Sci. 1972. V. 30. № 2. P. 280.
46. Huber E.E., Kirk C.T. // Surf. Sci. 1966. V. 5. № 4. P. 447.
47. Hauffe K., Iltschner // Z. Elektrochem. 1954. B. 58. № 2. S. 467.
48. Graedel T.E. // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. № 4. P. 922.
49. Graedel T.E. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 4. P. 2040.
50. Graedel T.E. // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 7. P. 1963.
51. Graedel T.E. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 4. P. 1930.
52. Graedel T.E., Frankenthal R.P. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 8. P. 2385.
53. Graedel T.E., Nassau K., Franey I.P. // Corros. Sci. 1987. V. 27. № 7. P. 639.
54. Franey I.P., Graedel T.E. // J. Air Pollut. Contr. Assoc. 1985. V. 35. № 4. P. 644. (цитируется по [31]).
55. Sydberger T., Vannenberg N.-G. // Corros. Sci. 1972. V. 12. № 12. P. 775.
56. Svensson J.-E., Johansson L.-G. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. № 5. P. 1484.
57. Стрекалов П.В., Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 1972. Т. 8. № 5. С. 573.
58. Oesch S. // Corros. Sci. 1996. V. 38. № 8. P. 1357.
59. Oesch S., Faller M. // Corros. Sci. 1997. V. 39. № 9. P. 1505.
60. Skerry B.S., Johnson J.B., Wood G.C. // Corros. Sci. 1988. V. 28. P. 721.
61. Rise D.W., Cappell R.J., Phipps P.B.P. et al // In Atmospheric Corrosion / Ed. W.H.N. Ailor. V.: John Wiley Inc., 1982. P. 651.
62. Rise D.W., Cappell R.J., Kinsolving W. et al // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 4. P. 891.
63. Walton J.R., Jobson I.B., Wood G.C. // Brit. Corros. J. 1982. V. 17. № 2. P. 65.
64. Ishikawa Y., Ozaki T. // Metals and Technology. 1992. V. 62. № 2. P. 38.
65. Frankenthal R.P., Siconolfi D.J., Sinclair J.D. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 11. P. 3129.

Поступила в редакцию 24 мая 2001 г.