

А.І. Костржицький, О.М. Наумова

До питання про моделювання фізико-хімічної ситуації в порах катодних покриттів на сталі

*Одеська національна академія харчових технологій,
вул. Канатна 112, м. Одеса, 65039, тел. (0482) 29-11-31, E-mail: profAIK@ipss.net*

Запропонована феноменологічна модель зародження і розвитку осередків локальної корозії в порах катодних покриттів на сталі. В основу моделі покладений механохімічний механізм розвитку корозійних процесів у напружено деформованому металі. На етапі зародження осередка корозії варто враховувати електрохімічну гетерогенність поверхні. При оцінці фізико-хімічної ситуації у осередку корозії пропонується враховувати спільну дію електрохімічного і механічного факторів, а також ефект розміцнюючої дії водню. Запропоновані розрахункові формули для оцінки внеску окремих осередків корозії в загальну картину формування електричних полів поблизу поверхні пористого катодного покриття, обговорюються особливості протікання електродних процесів у порах покриття різної товщини.

Ключові слова: корозія, катодні покриття, сталі, захисні властивості, електрохімічна гетерогенність.

Стаття постуила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 23.10.2003.

I. Вступ

Узагальнення експериментальних даних в області технології одержання і захисних властивостей різних катодних покриттів, переважно конденсаційних [1-4], показує, що корозійно-електрохімічне поведіння подібних покриттів по характеру зародження осередків і їхнього наступного розвитку відбиває локальні корозійні процеси, а у фізико-хімічному плані подібно з таким при п'іттингової корозії. Оцінка широго характеру протікання електродних процесів може бути проведена тільки по непрямим ознаках їхніх проявлень: по величині струмів корозійних елементів на поверхні сталі з катодними покриттями [5-7], по величині анодних струмів, що стікають в електроліт з осередків локальної корозії [8,9], по характеру залежності електродних потенціалів від товщини покриття [2,3,10-12], по кінетичним кривим електродних потенціалів [2,3,12,13] і т.п. Практично всі перераховані роботи аналізують електрохімічні характеристики кородуючих систем в інтегральному способі їхнього представлення. Виключення складають роботи [8,9], у яких пропонуються методики диференціального аналізу.

Другим важливим висновком з аналізу перерахованих вище робіт є складність оцінки й аналізу фізико-хімічної ситуації в окремо узятому осередку корозії за результатами інтегрального аналізу. Найбільш часто використовують характер зміни електродного потенціалу в часі [3,13], його

залежність від параметрів осадження [1,2] і від товщини покриття [3,4,10,11], вплив на значення електродних потенціалів інших факторів. Однак, необхідно враховувати взаємозв'язок між усередненими значеннями електродних потенціалів складних електродів "пористе покриття - підкладка" і внеском кожного окремого осередку в загальні корозійні втрати [14].

У цьому зв'язку нами запропонована модель зародження і можливих шляхів розвитку локальних осередків корозії в порах катодних конденсаційних покриттів. Відмінною рисою запропонованої моделі є облік впливу технологічних параметрів осадження на очікуваний характер розвитку осередків локальної корозії. Зокрема, зроблений акцент на можливість розвитку осередку не тільки по класичному електрохімічному механізму [1,2,6,7], але й по механохімічному [3,13,15-17].

II. Модель зародження осередку корозії

Відповідно до загальних положень теорії локальної корозії в напружено деформованих системах, найбільш істотним фактором, що визначає необхідні і достатні умови для зародження та протікання локальних корозійних процесів, є електрохімічна гетерогенність кородуючої поверхні. Цей феноменологічний параметр ми пропонуємо визначати як статистично неоднорідний розподіл

потенціалів катодних і анодних ділянок уздовж поверхні зразка, поміщеного в корозійно-активне середовище (електроліт). Оскільки як розміри катодних ділянок, так і їхні фізико-хімічні характеристики при протіканні процесу електрохімічної корозії змінюються в часі, подібний розподіл варто розглядати як миттєвий, тобто в конкретний момент спостереження.

Відповідно до запропонованої моделі розподілу потенціалів уздовж поверхні зразка вводиться поняття рівня електрохімічної гетерогенності $\Delta\varphi_{\max}$, під яким ми будемо розуміти різницю максимального і мінімального значень потенціалів катодних і анодних ділянок кородуючої поверхні. Якщо кородуюча поверхня однорідна, то її стан можна охарактеризувати фоновим рівнем електрохімічної гетерогенності $\Delta\varphi_0$, чисельні значення якого визначаються станом площ катодних S_k і анодних S_a ділянок, фізико-хімічними властивостями матеріалу й електропровідністю середовища γ_s , тобто $\Delta\varphi_0 = f(S_k, S_a, \gamma_s)$.

Загальновідомим є положення [16,17], відповідно до якого рівень гетерогенності відпалених сталей вище, ніж у загартованих. Цим можна пояснити підвищену стійкість до пітінгоутворення та корозійного розтріскування відпалених сталей у порівнянні з загартованими. Таким чином, з позицій електрохімічної гетерогенності стає зрозумілим експериментально виявлений нами факт зниження імовірності зародження і розвитку осередків корозійної поразки на відпалених сталях з катодними покриттями: рівень електрохімічної гетерогенності підвищується при відпаленні системи "покриття - підкладка". Одночасно при відпаленні зменшується і рівень механічних напруг, що в ще більшому ступені знижує імовірність зародження і розвитку осередку корозійної поразки сталі в порах катодного покриття.

На звичайних матеріалах рівень електрохімічної гетерогенності $\Delta\varphi_0$ коливається у межах 10...20 мВ і визначається, в основному, структурою, складом і розмірами катодних і анодних ділянок [18]. Електрохімічна гетерогенність більшості катодних покриттів, наприклад, конденсаційних [3,14], визначається кристалографічною орієнтацією зерен конденсату і коливається в діапазоні 5...10 мВ $< \Delta\varphi_0 < 25...30$ мВ, що відповідає рівню електрохімічної гетерогенності звичайних матеріалів.

У випадку пористих катодних покриттів картина електричних полів поблизу поверхні зразка різко змінюється. Зразок сталі з покриттям, поміщений в електроліт, починає інтенсивно кородувати. На початковому етапі (безпосередньо після занурення зразка в розчин і заповнення пір електролітом) основний механізм корозії – електрохімічний за рахунок роботи гальванопари $\Delta\varphi_1 = \varphi_n - \varphi_c$ (φ_n - потенціал катода (покриття), φ_c – потенціал анода (сталі)). За аналогією з результатами робіт [8,9], поблизу пір варто очікувати істотного перевищення $\Delta\varphi_{\max}$ над $\Delta\varphi_0$ внаслідок активної роботи гальванопари $\Delta\varphi_1$. При цьому, як було показано в [14], величина $\Delta\varphi_{\max}$ – функція розмірів пір, їхнього загального числа N , ефективності роботи

гальванопари $\Delta\varphi_1$ та електропровідності середовища γ_s :

$$\Delta\varphi_{\max} = f\left(\frac{d}{h}, N, \Delta\varphi_1, \gamma_s\right) \quad (1)$$

Тут h – товщина покриття, d – діаметр пори.

Якщо значення $\Delta\varphi_{\max} \approx \Delta\varphi_1$ (випадок покриття малої товщини з високою пористістю), то реалізується процес звичайної електрохімічної корозії. Цей процес у часі йде з постійною швидкістю, досить повільно і може гальмуватися внаслідок закупорки пір продуктами корозії і припинення надходження свіжих порцій електроліту.

Якщо ж відстань між окремими осередками (порами) досить великий (випадок покриття середньої та великої товщини з низькою чи нульовою пористістю [3]), то їхнім взаємним впливом можна знехтувати, і тоді значне перевищення $\Delta\varphi_{\max}$ над $\Delta\varphi_0$ (тотожно $\Delta\varphi_1 \gg \Delta\varphi_0$) є достовірний факт. Іншими словами, реалізуються необхідні та достатні умови для виникнення й розвитку осередків корозійної поразки по механізму пітінгоутворення з наступним переходом до механохімічного механізму [3].

У випадку, якщо на поверхні зразка з катодним покриттям мають зони зі значним скупченням пір, то з викладених вище позицій можна розглядати накладення електричних полів, створюваних близько розташованими осередками корозії. У літературі відсутня будь-яка інформація про взаємний вплив пір у катодних покриттях. Якісно можна передбачити, що цей вплив виражається в збільшенні рівня електрохімічної гетерогенності ділянок поверхні зі значним скупченням пір. Результатом цього впливу є приближення чисельних значень $\Delta\varphi_1$ до $\Delta\varphi'_0$ ($\Delta\varphi'_0$ - рівень електрохімічної гетерогенності областей з великим скупченням пір). В окремих випадках, імовірність яких зростає з підвищенням пористості, реалізується співвідношення $\Delta\varphi_1 < \Delta\varphi'_0$, тобто не виконуються необхідні умови для реалізації зародження й розвитку корозії по механізму пітінгоутворення. Таким чином, ми дійдемо до висновку про перевагу механізму звичайної електрохімічної корозії в пористих покриттях з позицій аналізу електрохімічної гетерогенності поверхні досліджуваного зразка.

III. Електрохімічна гетерогенність та стаціонарний потенціал

З урахуванням запропонованої моделі зародження осередку корозійної поразки в катодному покритті, можна запропонувати взаємозв'язок стаціонарних потенціалів та електрохімічної гетерогенності. Припустимо, що рівень електрохімічної гетерогенності можна задати деякою функціональною залежністю $\Delta\varphi_0 = f(S)$, де S – площа поверхні досліджуваного зразка. Для спрощення математичної моделі будемо розглядати довільний перетин цього зразка, вісь ОХ сполучимо з площиною перетину, початок координат (крапка 0) збігається з краєм зразка. Тоді середній рівень

електрохімічної гетерогенності $\overline{\Delta\phi_0}$ можна записати у вигляді

$$\overline{\Delta\phi_0} = \frac{1}{S} \int f(S) dS \quad \text{або} \quad \overline{\Delta\phi_0} = \frac{1}{L} \int_0^L f_1(x) dx \quad (2)$$

Зовсім очевидно, що значення $\overline{\Delta\phi_0}$ однозначно визначають стаціонарний потенціал $\phi_{ст}$ металу в розчині електроліту. Якщо мова йде про матеріал покриття, то $\Delta\phi_0 \approx \phi_k$. У випадку пористого покриття значення $\phi_{ст}$ зразків лежать у проміжку між стаціонарним потенціалом покриття ϕ_k та стаціонарним потенціалом металу основи ϕ_a . З використанням даних робіт [3,8,14,16,17] про характер розподілу потенціалів поблизу осередків локальної корозії, можна записати феноменологічний вираз для функції розподілу потенціалу поблизу одиночного осередку у виді:

$$\phi(S) = E_0 \exp(-kS_n) \quad \text{або}$$

$$\phi(x) = E_0 \exp\left(-\frac{x^2}{b^2}\right) \quad (3)$$

де E_0 – параметр, зв'язаний з фізико-хімічними характеристиками зони активного розчинення металу основи (дно пори), а параметр b (чи k) відбиває вплив геометрії пори на характер розподілу потенціалу. За аналогією з вираженнями (2) можна оцінити середні значення рівня електрохімічної гетерогенності поблизу одиночної пори по формулах

$$\phi_{от} = \frac{1}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} E_0 \exp\left(-\frac{x^2}{b^2}\right) dx \quad \text{або}$$

$$\phi_{от} = \frac{1}{S_{S_n}} \int E_0 \exp(-kS_n) dS \quad (4)$$

Вираження (4) визначають рівень електрохімічної гетерогенності поблизу поверхні кородуючого зразка при наявності одного осередку корозійної поразки. Якщо припустити, що на поверхні мається N осередків корозії і усі осередки ідентичні з погляду корозійної активності, то очевидні співвідношення:

$$\phi_{ст} = \phi_k + \overline{\Delta\phi_{от}} = \frac{1}{S} \int f(S) dS + \frac{N}{S_m} \int E_0 \exp(-kS_n) dS \quad (5)$$

чи

$$\phi_{ст} = \phi_k + \overline{\Delta\phi_{от}} = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) dx + \frac{N_1}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} E_0 \exp\left(-\frac{x^2}{b^2}\right) dx \quad (6)$$

Тут N_1 – число осередків корозії, що попадають у довільний перетин; $N_1 < N$.

Оскільки перші доданки у вираженнях (5) і (6) не залежать від N і N_1 (у реальних умовах площа осередків руйнування набагато менше, ніж площа зразка), то зміщення потенціалів у негативну область значень (наближення стаціонарного потенціалу зразка до стаціонарного потенціалу матеріалу основи) буде визначатися тільки другим доданком. При цьому, чим вище поруватість зразка, тим більше зміщається середній рівень електрохімічної гетерогенності в область негативних значень.

Феноменологічні вираження (5) і (6) є

математичним записом основного висновку робіт [5-9]: чим менше товщина покриття та вище їхня поруватість, тим ближче стаціонарні потенціали зразків з катодними покриттями до стаціонарного потенціалу основи (сталі). У більш строгому наближенні викладені вище розуміння можна представити у виді

$$\phi_{ст} = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) dx + \frac{E_0}{L} \left\{ \sum_k \frac{N_{1k}}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{b^2}\right) dx \right\} + \frac{E_0}{L} \left\{ f(m, n) \sum_m \sum_n \frac{N_{1m}}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{b_m^2}\right) dx \cdot \frac{N_{1n}}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{b_n^2}\right) dx \right\} \quad (7)$$

Останній вираз визначає загальний випадок зміни рівня електрохімічної гетерогенності сталевго зразка з пористим катодним покриттям. Для безпоруватого зразка $\overline{\Delta\phi_{от}} = \overline{\Delta\phi_0}$, тобто рівень електрохімічної гетерогенності визначається тільки першим доданком у вираженні (7). Для малопоруватих покриттів варто враховувати перші два доданка. Третій доданок у вираженні (7) відбиває взаємний вплив пір, однак, як було визначено вище, характер цього взаємного впливу визначається видом функції $f(m, n)$; математично його записати не представляється можливим.

Таким чином, запропонований підхід до аналізу корозійних процесів у пористих катодних покриттях з позицій електрохімічної гетерогенності визначає, з одного боку, умови зародження і шляхи можливого розвитку осередків корозії по механізму піттингоутворення й корозійного розтріскування, а, з іншого боку, розвиває положення теорії корозійних елементів на поверхні сталі з катодними покриттями, що запропоновані авторами робіт [5,6] і використані при оцінці корозійної стійкості деяких видів вакуумних покриттів на сталі [1-3].

IV. Модель розвитку осередків корозії

Процес просування осередку поразки всередину метала, як це відзначено вище, може йти по різних механізмах у залежності від параметрів покриття, умов їхнього нанесення та властивостей агресивного середовища. Розглянемо як приклад схему роботи осередку локальної корозії в системі "основа - порувате катодне покриття". У початкові моменти часу розвиток корозійного процесу у порі катодного покриття відбувається по механізму піттингоутворення за рахунок роботи гальванопари $\Delta\phi_1 = \phi_n - \phi_c$ (ϕ_n – потенціал матеріалу покриття в даному електроліті, ϕ_c – потенціал сталі в тім же електроліті). Швидкість просування піттинга всередину підложки $V_{піт}$ можна оцінити по наближеній формулі

$$V_{піт} \approx \frac{\partial \cdot \Delta\phi_1}{\rho \cdot P_a} \quad (8)$$

де ∂ – електрохімічний еквівалент заліза (матеріал підкладки), ρ – питомий опір електроліту, P_a – поляризованість анодного процесу сталі на дні пори.

Якщо в початкові моменти часу ЕРС гальванопари $\Delta\phi_1$ не перевищує значень $\Delta\phi_0$, тобто не виконується необхідна умова для зародження піттинга, то й розвиток вогнища локальної корозії по механізму піттингоутворення відбуватися не буде. Цей варіант реалізується, як правило, у місцях скупчення дрібних пір у тонких покриттях [3]. У протилежному випадку ($\Delta\phi_1 > \Delta\phi_0$) реалізуються умови для зародження піттинга.

Подібні варіанти мають місце в порах катодних покриттів при мінімальних значеннях параметра d/h (d – діаметр пори, h – товщина покриття). Осередок корозії просувається всередину підкладки по механізму піттингоутворення, що підтверджується результатами натурних корозійних іспитів.

В міру поглиблення корозійного осередка в напружено деформованій підкладці її вершина досягає зони визначеного рівня розтягуючих напружень σ . При цих умовах починає функціонувати гальванопара $\Delta\phi_2 = \sigma\alpha$ (так звана гальванопара Еванса) [16,17], ефективність якої підсилюється за певних умов роботою гальванопари $\Delta\phi_1$. Швидкість просування осередка корозії може бути оцінена по наближеній формулі

$$V_{\text{пр}} \approx \frac{\Theta \cdot (\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2)}{\rho \cdot P_a} \quad (9)$$

За аналогією з вищевикладеним, можна вважати, що подальший розвиток осередка поразки повинен зупинитися на стадії піттинга за умовами, що $\Delta E_2 < \Delta\phi_0$ чи $(\Delta E_1 + \Delta E_2) < \Delta\phi_0$. Подібні умови також реалізуються в порах з досить малим значенням параметра d/h , але при помітному впливі напружено деформованого стану (випадок вузьких пір у покриттях середньої товщини [3]).

На покриттях досить великої товщини (понад 30 мкм), що містять одиночні пори, ймовірно є стрибкоподібний механізм просування осередку всередину основи. Феноменологічна модель цього механізму була запропонована в роботах [3,15]. Вона базується на положеннях теорії корозійного розтріскування звичайних матеріалів, запропонованих Л.М.Петровим [16,17]. Суть механохімічного механізму полягає в тому, що при визначеному сполученні рівня механічних напружень та концентрації водню поблизу вершини осередку корозії відбувається миттєвий стрибок тріщини на величину $\Delta l_{\text{мех}}$, утворюється так звана "свіжеутворена поверхня" (СУП); після цього йде підростання осередку на величину $\Delta l_{\text{мех}}$. Потім процес повторюється. В часі величина $\Delta l_{\text{мех}}$ змінюється за законом

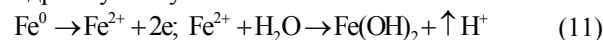
$$\Delta l_{\text{кор}} \approx \frac{\Theta \cdot \Delta\phi_3}{\rho \cdot P_{a1}} \int_0^t \exp(-k_1 t) dt \quad (10)$$

де P_{a1} – усереднене значення P_a за час релаксації t свіжеутвореної поверхні, k_1 – коефіцієнт, що визначає кінетику формування адсорбційних поверхневих плівок. Величина $\Delta\phi_3$, на відміну від звичайних тріщин [16,17], визначається роботою трьох гальванопар: $\Delta\phi_3$ (стілки тріщини - СУП), $\Delta\phi_3$ (поверхня піттинга – СУП) і $\Delta\phi_3$ (покриття – СУП). При цьому максимальне значення $\Delta\phi_3$ у рівнянні (10) буде визначатися найбільшим значенням з трьох

приведених.

Зовсім очевидно, що якщо $\Delta\phi_3 \approx \Delta\phi_3^{\text{м}} (випадок формування СУП на малій глибині піттинга), то $\Delta l_{\text{кор}}$ на стадії відстою тріщини буде більше, ніж при звичайному корозійному розтріскуванні. З іншого боку, час релаксації t зростає (для випадку звичайного корозійного розтріскування $t = 60...90$ с [19,20]). Доти, поки активно діє гальванопара $\Delta\phi_3^{\text{м}}$, поняття "релаксація" у трактуванні Л.М.Петрова [19,20] не має фізичного змісту: вірогідність якогось "постарювання" стінок каналу пори в покритті практично дорівнює нулю. Параметр k_1 у нашому випадку можна прийняти рівним такому для випадку звичайного корозійного розтріскування [16,17]. Однак, це допущення дуже умовне, оскільки за рахунок інтенсифікації корозійних процесів при роботі гальванопари $\Delta\phi_3^{\text{м}}$ може змінитися також характер формування адсорбційних плівок.$

У рамках даної моделі розвитку осередку корозії в порах катодного покриття важливим моментом є адсорбційне зниження міцності. Першопричиною зниження міцності є водень, що утворюється в каналі тріщини як результат гідролізу продуктів корозії (аналог щілинного ефекту [20]); схема процесу гідролізу наступна:



Частина атомарного водню відновлюється і віддаляється з зони реакції; друга частина адсорбується поверхнею тріщини і, частково, поверхнею піттинга. Цей адсорбований водень дифундує в напружено деформованому металі в зону перед вершиною тріщини, розміщуючи метал і обумовлює появу гальванопари $\Delta\phi_{\text{H}_2}$. ЕРС цієї гальванопари підсумовується з усіма згаданими вище ($\Delta\phi_1, \Delta\phi_2$ і $\Delta\phi_3$), підвищуючи тим самим швидкість розповсюдження тріщини.

Нами пропонується формула, що дозволяє оцінити інтенсивність наводнювання Θ_{H_2} , тобто кількість водню, що надійшов у метал в одиницю часу через стінки тріщини:

$$\Theta_{\text{H}_2} = \frac{(\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 + \Delta\phi_3 + \Delta\phi_{\text{H}_2}) \cdot S_a \cdot \chi_{\text{H}_2} \cdot K_{\text{H}_2} \cdot \Theta_{\text{H}_2}}{P_a} \quad (12)$$

Тут прийняті наступні позначення: Θ_{H_2} – електрохімічний еквівалент водню; χ_{H_2} – частка водневої деполяризації в загальному ході катодного процесу (залежить від рН середовища в каналі пори); K_{H_2} – константа водневої адсорбційно-абсорбційної рівноваги; $\Delta\phi_{\text{H}_2}$ – ЕРС водневої гальванопари.

Слід зазначити, що у формулі (12) враховується тільки водень, що надійшов у метал в атомарній формі, тобто водень, що пройшов стадію відновлення. Він обумовлює просування осередку всередину підкладки по чисто електрохімічному механізмові, причому прискорено. Це обумовлено тим, що в міру просування осередка всередину підкладки ЕРС гальванопари $\Delta\phi_1$ зростає, росте швидкість просування V_2 (9) і, тим самим, інтенсифікується процес наводнювання. Оскільки

збільшення V_2 автоматично супроводжується зниженням швидкості формування поверхневих плівок, можна припустити, що навіть на етапі роботи гальванопари $\Delta\varphi_2$ поверхня у вершині осередку по своїх фізико-хімічних характеристиках буде наближатися до властивостей СУП [16,17,20]. Чисто корозійне підростання тріщини на величину Δl_{\max} з урахуванням адсорбованого водню та його розміцнюючого впливу можна оцінювати по формулі (10), додавши ЕРС гальванопари $\Delta\varphi_{H_2}$.

мірою уточнює положення теорії мікрогальванічних елементів [5-7]. Аналіз можливих змін фізико-хімічних процесів у порах покриттів з обліком технологічних особливостей їхнього нанесення дозволяє прогнозувати очікуване поведіння металізованої продукції в різних умовах експлуатації, переважно в нейтральних та кислих середовищах. Крім того, запропоновані механізми розвитку корозійних процесів можуть бути використані для побудови кількісної теорії корозії захисних покриттів.

V. Висновок

Запропонована модель оцінки фізико-хімічної ситуації в порах катодних покриттів на сталі значною

- [1] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова. *Защитные вакуумные покрытия на стали*. Машиностроение, М. 250 с. (1971).
- [2] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов. *Нанесение защитных покрытий в вакууме*. Машиностроение, М. 358 с. (1976).
- [3] А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский. *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. Машиностроение, М. 208 сс. (1987).
- [4] А.И. Костржицкий, В.Ф.Карпов, Н.П. Кабаченко, О.Н. Соловьёва. *Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме*. Машиностроение, М. 174 с. (1991).
- [5] И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролова. Определение токов коррозионных элементов на поверхности металлов с гальваническими покрытиями // *Защита металлов*, 4(6), сс. 680-685 (1968).
- [6] И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролова. О механизме действия коррозионных элементов в катодных гальванических покрытиях // в сб.: *Коррозия и защита металлов*. Наука, М. сс. 97-101 (1970).
- [7] И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролова. Электрохимический метод определения защитных свойств гальванических покрытий // в сб.: *Новые методы исследования коррозии металлов*. Наука, М. с. 103 (1973).
- [8] И.Л. Розенфельд, И.С. Данилов. Электрохимия питтинговой коррозии // в сб.: *Труды III международного конгресса по коррозии металлов*. Наука, М. сс. 139-151 (1968).
- [9] И.Л. Розенфельд, И.С. Данилов. Новые методы исследования локальной коррозии // в сб.: *Новые методы исследования коррозии металлов*. Наука, М. сс. 198-203 (1973).
- [10] И.Л. Ройх, О.В. Лебединский, А.И. Костржицкий. О защитных свойствах тонких покрытий на стали // *ДАН СССР*, 242(6), сс. 1386-1389 (1978).
- [11] А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский, И.Л. Ройх. Электрохимическое поведение покрытий, полученных методом ионного осаждения в вакууме // *Защита металлов*, (3), сс. 343-345 (1979).
- [12] А.И. Костржицкий. *Исследование медных и медно-цинковых вакуумных покрытий на стали*. // Автореф. дисс. канд. тех. наук, МВМИ, М. 24 сс. (1978).
- [13] А.И. Костржицкий. Электрохимия местной коррозии в порах катодных вакуумных покрытий на стали // *ФХММ*, (3), сс. 48-54 (1985).
- [14] А.И. Костржицкий. К вопросу о стационарных потенциалах сложных электродов «пористое покрытие – подложка» // *Защита металлов*, 22(6), сс. 960-965 (1986).
- [15] А.И. Костржицкий. О механизме развития коррозионных процессов коррозии в порах катодных вакуумных покрытий на стали // *Защита металлов*, 21(1), сс. 64-68 (1985).
- [16] Л.Н. Петров. *Коррозия под напряжением*. Вища школа, К. 142 с. (1986).
- [17] Л.Н. Петров, Н.Г. Супрунюк. *Коррозионно-механическое разрушение металлов и сплавов*. Наукова думка, К. 215 с. (1991).
- [18] Э.М. Гутман. *Механохимия и защита от коррозии*. Металлургия, М. 285 сс. (1974).
- [19] Л.Н. Петров. Физико-химические аспекты процесса коррозионного растрескивания. // *ФХММ*, (2), сс. 21-25 (1981).
- [20] Л.Н. Петров. К вопросу о физико-химическом механизме разупрочняющего действия агрессивных сред при коррозионной усталости // *ФХММ*, (2), сс. 42-47 (1982).

А.І. Костржицький, О.М. Наумова

A.I. Kostrijitskiy, E.N. Naumova

To a Problem on Simulation of a Physico-Chemical Situation in Pores of Cathode Coatings on Steel

*Odessa National Academy of Food Industry,
112, Kanatna Str., Odesa, 65039, Ukraine*

The phenomenological model of germinating and development of local corrosion locuses in pores of cathode coatings on steel is offered. In the fundamentals of this model the mechano-chemical mechanism of development of corrosion processes in tightly deformed metal is fixed. At a stage of corrosion seat germinating it is necessary to take into account the electrochemical heterogeneity of a surface. It is offered to take into account a joint action of the electrochemical and mechanical factors, and also strength loss action of hydrogen for an estimation of a physico-chemical situation in corrosion seat. The design formulas for an estimation of the contribution of separate corrosion seats in a general picture of electrical fields forming near to a surface of porous cathode coating are offered, the features of electrode processes flow in pores of coatings of different width are discussed.