

ХИМИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 620.193.01

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА И ЕГО СПЛАВОВ НА ПРОТЕКАНИЕ КОРРОЗИИ МАТЕРИАЛА

© 2007 г. Академик В.И. Колесников¹, М.В. Бойко²,
С.Б. Булгаревич¹, Е.Е. Акимова¹

На основе анализа литературных данных предложены вероятные молекулярные механизмы образования и защитного действия оксидных пленок при химической и электрохимической коррозии. Рассмотрены химическая и электрохимическая коррозия в рамках представлений координационной химии. Сделан вывод о причинах разделения катодных и анодных участков при электрохимической коррозии. Предполагается, что скорость коррозии в значительной мере определяется сочетанием двух факторов: зарождением вакансий на границах металл / оксидная пленка и оксидная пленка / раствор и скоростью диффузии ионов в оксидной пленке. Наличие вакансий может оказывать влияние на токопроводящие свойства оксидной пленки, при этом вакансии катиона металла может рассматриваться как электронодонорная, а вакансия иона кислорода – как электроноакцепторная примеси. При некоторых условиях генерация вакансий в пленке может происходить быстрее, чем их нейтрализация за счет диффузии ионов, что будет способствовать образованию полупроводника с запертым p – n -переходом и пассивации металла. С блокированием электронных переходов между катионами металла в оксидной пленке связано и такое явление, как коррозионная стойкость железоникелевых сплавов.

Изделия из железа и его сплавов наиболее широко применяются в современной технике. При эксплуатации в условиях окружающей среды поверхность металлов окисляется, покрываясь оксидной пленкой. Известно, что реакционную способность твердого вещества определяют свойства его поверхности [1], поэтому коррозионная стойкость железа и его сплавов будет непосредственно зависеть от строения и свойств поверхностных оксидных пленок. Однако вопрос о механизме их защитного действия еще далек от окончательного разрешения. В настоящей работе на основе анализа литературных данных рассматриваются вероятные молекулярные механизмы образования и защитного действия оксидных пленок при химической и электрохимической коррозии.

Традиционно коррозия подразделяется на химическую и электрохимическую [2]. Первая протекает при отсутствии, а вторая – при присутствии влаги на поверхности металла. Если коррозия содержит стадию образования оксидной пленки, то, как мы полагаем, одно из главных

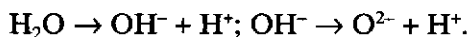
различий между этими двумя видами коррозии состоит в источнике кислорода, необходимого для образования оксидной пленки. В случае химической коррозии основным поставщиком кислорода в оксид является молекулярный кислород, который, адсорбируясь на поверхности металла, своей неподеленной электронной парой одного из атомов молекулы координирует либо с катионом на поверхности металла, либо с катионом, уже входящим в оксидную пленку. Если слой оксидной пленки сформировался, но их толщина еще невелика, то последовательное присоединение электронов из металла к координированной молекуле кислорода происходит по туннельному механизму через оксидную пленку [3]. При увеличении толщины оксидной пленки восстановление кислорода происходит за счет электронной проводимости оксидной пленки. Стоит отметить, что окисляется тот атом железа или ион Fe^{2+} , который находится на одном перпендикуляре к поверхности металла с адсорбированным кислородом. В результате присоединения электрона координируемой молекулой кислорода (скорее всего, на π^* -молекулярную орбиталь) связь между атомами молекулярного кислорода ослабляется. Это может привести к диссоциации молекулы и переходу некоординированного атома кислорода молекулы на сосед-

¹ Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону.

² Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону.

ний катион металла, например, для довершения его координационного полиэдра в оксиде. Затем по тому же туннельному механизму или за счет обычной электронной проводимости каждый из атомов распавшейся молекулы получит свои электроны до образования формально заряженного аниона O^{2-} . Для продолжения процесса роста оксидной пленки необходима диффузия катионов из металла через оксид к поверхности раздела оксидная пленка – окружающая среда, способствуя дальнейшей координации молекул кислорода.

Мы полагаем, что при электрохимической коррозии формирование кислородной подрешетки оксида происходит в первую очередь путем координации молекул воды по неподеленной электронной паре атома кислорода с поверхностным атомом железа или ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} уже образовавшегося оксида. При координации молекулы воды путем оттягивания электронной плотности с атома кислорода на металл связи $O-H$ ослабевают и происходит диссоциация молекулы, в результате координированным с металлом остается ион OH^- , а протон диффундирует от места координации молекулы воды. Подобный процесс диссоциации координированной воды с ионом металла известен в координационной химии как кислотный гидролиз [4, 5]. После такой диссоциации ионы OH^- занимают вакантные места в кислородных тетраэдрах и октаэдрах на поверхности оксида. Следующей стадией, вероятнее всего, является реакция взаимодействия между двумя соседними координированными OH^- -группами, в результате которой происходит образование молекулы воды и иона кислорода O^{2-} в кристаллической решетке оксида. В обеих стадиях координирует восстановленный кислород (H_2O , OH^- , O^{2-}), поэтому в качестве окислителя при электрохимической коррозии в первую очередь выступает протон. Предположение о диссоциативной адсорбции воды на поверхности железа не ново. Аналогичное предположение высказано в работе [6], согласно которой этот процесс описывается уравнениями последовательно протекающих реакций



Однако ранее никто из авторов не рассматривал этот процесс на основе представлений координационной теории. Подтверждают гипотезу о том, что большая часть кислорода в оксидную пленку поступает из воды, результаты исследования [7], где при помощи ядерного микроанализа установлено, что при анодном окислении металлов в оксидную пленку из молекул воды по-

ступает более 88% кислорода и лишь 12% попадают из других анионов среды, внедряющихся в оксидный слой.

Другой отличительной особенностью электрохимической коррозии является пространственное разделение актов окисления и восстановления, то есть анодных и катодных участков, которые появляются в результате свободной миграции ионов H^+ за счет диффузии вблизи поверхности металла или уже образовавшегося оксида. В малых окрестностях тех локальных участков, где ионы железа из металла переходят в оксид, возникают анодные участки. Анод будет располагаться на одном перпендикуляре к поверхности металла с адсорбированным на поверхности ионом OH^- или O^{2-} . Катодным же участком может оказаться тот фрагмент оксидной поверхности, на котором путем туннелирования электронов через оксид окислитель, в частности H^+ , будет восстановлен. При этом вероятность туннелирования с ростом ширины потенциального барьера (оксидной пленки) затухает по экспоненциальному закону [8], и последующее восстановление окислителя протекает за счет электронной проводимости оксида.

Очевидно, что катодные и анодные участки могут быть заведомо разделены, если контактируют два металла различной химической активности. Тогда менее активный металл выступает в роли концентратора электронов более активного металла, и восстановление окислителя (ионов H^+ или самой воды) будет проходить на его поверхности. Более активный металл выполняет соответственно функции анода, и на его поверхности основным процессом будет переход ионов металла в раствор. Теперь становится понятно замечание Я.М. Колотыркина [9], который отмечал несостоятельность идеи о том, что электрохимическая коррозия всегда представляет собой результат действия гальванических элементов, возникающих на поверхности корродирующего металла вследствие химической или структурной неравноценности различных ее участков. Таким образом, идея локальных элементов не может быть основой создания теории электрохимической коррозии. И действительно, как показано выше, коррозия может протекать и на абсолютно однородной поверхности металла, а расположение анода и катода будет определяться местом адсорбции кислорода и местом восстановления деполаризатора, например, протона.

Достраивание кристаллической решетки оксида ионами кислорода может идти несколько быстрее, чем поступление ионов металла за

счет диффузии через оксид к его поверхности. В результате этого на поверхности оксид–окружающая среда образуются вакансии ионов металла в металлической подрешетке оксида. Ион металла имеет положительный заряд, поэтому его вакансии (удаление положительного заряда) должна иметь отрицательный заряд. У границы металл–оксид, где возможна нехватка ионов кислорода, возникают вакансии ионов кислорода, эти вакансии имеют положительный заряд. Из соображений электронейтральности сумма зарядов обеих вакансий – ионов металла и ионов кислорода – равна нулю. Мы полагаем, что заряды вакансий ионов кислорода могут образовываться как путем окисления атомов металла, продиффундировавшего в оксид, до ионов Fe^{2+} , так и в результате реакций доокисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} . Мы также считаем, что скорость коррозии в значительной мере определяется сочетанием двух факторов: 1) зарождением вакансий катионов металла на границе пленка–раствор и 2) скоростью диффузии ионов в оксидной пленке.

Со скоростью диффузии ионов в оксидной пленке связаны процессы роста и растворения последней. В литературе описание диффузионных процессов в оксидных пленках встречается в основном для анодных пассивных пленок. При этом часто высказываются противоречивые представления о механизме диффузии ионов. Согласно предложенной в конце 1940-х гг. модели, обсуждаемой в [10], рост пассивирующей пленки связывается с миграцией через нее катионов металла, перемещающихся к границе раздела пленка–раствор, где они растворяются в электролите. В 1960-х гг. с учетом появившихся к тому времени новых экспериментальных данных существовали представления о том, что ответственным за рост пленки является транспорт через нее не катионов металла, а ионов кислорода [10]. При этом предполагалось, что рост пленки происходит в результате внедрения кислорода в поверхностный слой металла по механизму обмена местами в парах $\text{Me}-\text{O}$, образующихся в результате адсорбции кислорода на поверхности металла, и кислород продвигается в глубь металла [10]. Дальнейший анализ показал, что такой механизм может функционировать только до тех пор, пока толщина пленки не превышает одного, двух молекулярных слоев [11]. В работах, посвященных разработке моделей формирования и функционирования пассивирующей пленки [11–16], сделан вывод о том, что рост пленки в толщину может происходить только за счет переноса через нее ионов кислорода, в то время

как перенос катионов может обеспечить растворение пленки. Однако на основе общих структурных соображений можно сделать вывод о том, что в пленке, в основном, диффундируют ионы металла в металлической подрешетке.

Рассмотрим диффузионные процессы в оксидных пленках на поверхности железа. Коэффициенты диффузии ионов должны непосредственно зависеть от их радиусов, поэтому, сравнивая последние для ионов O^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ($r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,75 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,67 \text{ \AA}$ [2]), можно сделать следующее качественное заключение о диффузионных процессах в оксидной пленке. Самый большой коэффициент диффузии должен быть у ионов Fe^{3+} , так как они обладают наименьшим радиусом. Несколько больший радиус иона Fe^{2+} должен замедлять его диффузию по сравнению с Fe^{3+} . И, наконец, самую низкую диффузионную подвижность должны иметь ионы кислорода, так как их радиус практически в 2 раза больше радиуса Fe^{3+} . Таким образом, на диффузионные процессы в пленке наибольшее влияние должна оказывать диффузия ионов Fe^{3+} и в меньшей степени Fe^{2+} . Подвижностью ионов O^{2-} как малой величиной, видимо, можно пренебречь. Стоит отметить, что диффузия ионов идет по вакансионному механизму. При этом ионы металла диффундируют только по металлической подрешетке, а ионы кислорода – только по кислородной подрешетке [17].

Ионы Fe^{3+} , как мы уже отмечали, обладают большей диффузионной подвижностью и легко диффундируют к границе пленка–раствор, стремясь занять на ней вакансии металла. Вышедший на поверхность оксида ион железа способствует дальнейшей координации кислорода и развитию процесса роста оксидной пленки.

Процесс растворения оксидной пленки, по всей вероятности, обусловлен тем, что катионы металла, перешедшие через оксид к границе пленка–раствор (окружающая среда), могут не успеть достроить свою координационную сферу ионами кислорода и из-за этого просто переходят в раствор при анодном окислении.

В сильно кислых средах будет разрушаться и сама поверхностная оксидная пленка. При высокой кислотности среды мостиковые ионы кислорода O^{2-} поверхности оксида, соприкасающиеся со средой, могут протонироваться и превращаться в гидроксид-ионы. В результате этого поверхностные катионы металла оксида оказываются недокоординированными (O^{2-} – бидентатный, а OH^- – монодентатный лиганд). Образовавшиеся поверхностные ионы OH^- могут снова протонироваться, образуя молекулы воды, которые, по-

видимому, менее прочно связаны с катионами металла, чем ионы OH^- . Далее в результате теплового движения образовавшиеся координированные молекулы воды могут отщепляться, унося с собой кислород пленки и давая поверхностным катионам металла уходить в раствор. Так оксидная пленка будет разрушаться, растворяясь в кислой среде.

При наличии в окружающей среде ингибиторов коррозии возможны адсорбционный и координационный механизмы блокирования анодного растворения металла.

В основе адсорбционного механизма, который обычно описывается изотермами адсорбции типа изотермы Лэнгмюра, лежат силы электростатического и дисперсионного притяжения между поверхностью оксида и ингибитором. Взаимодействуя с поверхностью оксида, ингибитор образует моно- или полимолекулярные адсорбционные слои, препятствующие как выходу катионов из оксида в раствор, так и прохождению молекул воды, координирующих с катионами металла оксидной пленки.

В случае координационного механизма (хемосорбция) молекулы или ионы ингибитора координируют с поверхностными катионами оксида, достраивая соответствующие координационные полиэдры, и тем самым блокируют как рост оксида, так и выход катионов из него.

В обоих перечисленных случаях ингибитор будет блокировать как образование вакансий ионов металла на поверхности оксида, так и выход катионов металла в раствор.

ОСОБЕННОСТИ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА И СПЛАВОВ

В технике немаловажную роль играет пассивность – состояние металла или сплава, при котором не происходит заметного разрушения образца даже в сильно коррозионных средах. Исследованию этого явления посвящено множество работ [10–20], однако вопрос о пассивности железа и сплавов еще далек от своего решения. В настоящее время достоверно установлено, что за пассивность железа ответствен его поверхностный оксид, обладающий структурой шпинели. Отметим, что при окислении железа в водных растворах, а также на воздухе при температурах ниже 600°C образуются фазы Fe_3O_4 и / или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающие структурой шпинели [2].

Определить, какой из этих оксидов доминирует в оксидной пленке, не представляется возможным. Одни исследователи [21] обнаружили

на железе только $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, другие же [22] – смесь $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. По-видимому, большую роль играют условия образования пленки. Согласно исследованию [21], при окислении переходных металлов всегда возможно образование оксидов различного состава, отвечающих разным степеням окисления. Обычно полагают, что в слоях оксида, прилежащих к металлу, железо будет обладать меньшей степенью окисления, тогда как во внешних, более богатых кислородом слоях, окажутся катионы больших степеней окисления. При этом образующаяся пленка является высокодефектной [21] в результате образования вакансий металла и кислорода. Однако кристаллическая решетка шпинели остается неизменной. Мы полагаем, что наличие и кинетика вакансий в оксидной пленке определяют в конечном итоге ее защитные свойства.

Как уже отмечалось, процессы восстановления в случае участия тонких слоев твердого тела проходят по туннельному механизму [3, 8]. В случае более толстых слоев процесс восстановления деполяризатора при протекании коррозии зависит от проводимости оксидной пленки, которая является полупроводником. Оксидная пленка, состоящая из Fe_3O_4 , является полупроводником и обладает электронной проводимостью [23], в основном обусловленной электронными переходами между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , занимающими положения в кислородных октаэдрах [23]. Мы считаем, что наличие вакансий может оказывать влияние на токопроводящие свойства оксидной пленки. Вакансия катиона металла, как указано выше, имеет отрицательный заряд и может рассматриваться как электронодонорная примесь. Значит на границе пленка-раствор происходит “легирование” оксида донорными примесями и образование полупроводника n -типа. Граница металл-пленка является источником вакансий ионов кислорода O^{2-} , имеющих положительный заряд. Эти вакансии будут играть роль акцепторной примеси, способствуя образованию полупроводника p -типа. Таким образом, при коррозии может наступить такое состояние оксидной пленки, когда в слое, прилежащем к металлу, образуется полупроводник, обладающий свойствами p -проводимости, а в слое, находящемся в соприкосновении с раствором, – n -проводимости. Образование такой двухслойной пленки запирает поток электронов от металла через пленку к катоду, что обеспечивает замедление катодного процесса восстановления деполяризатора.

Соотношение скоростей диффузии ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} и скоростей образования вакансий на

границах металл–пленка и пленка–раствор будет определять кинетику растворения металла. Если генерация вакансий происходит быстрее, чем их нейтрализация путем диффузии ионов, то образуется полупроводник с p – n -переходом, что ведет к пассивации металла. В случае равенства скоростей диффузии ионов и генерации вакансий будет наблюдаться активное протекание коррозии. Когда скорость генерации вакансий ненамного превосходит скорость диффузии ионов, образование пассивной пленки будет зависеть от потенциала металла по отношению к раствору и времени выдержки металла в растворе. Высказанные соображения согласуются с представлениями Я.М. Колотыркина о пассивном состоянии как о существенно неравновесном [17], а, следовательно, и о пассивирующей пленке как о кинетически неравновесной фазе.

С блокированием электронных переходов между катионами металла в оксидной пленке связано и такое явление, как коррозионная стойкость нержавеющих сталей, легированных никелем. При контакте с окружающей средой на поверхностях этих сплавов также образуются оксидные пленки со структурой шпинели [23, 24]. Общую формулу этих оксидов можно представить как $NiO \cdot Fe_2O_3$. Ионы Ni^{2+} при образовании соединений со структурой типа шпинели стремятся занять места в кислородных октаэдрах решетки, что обусловлено большей стабилизацией ионов октаэдрическим полем лигандов O^{2-} , нежели тетраэдрическим [5]. Рассмотрим образование оксида железа–никеля как изменение состава в структуре поверхностного оксида Fe_3O_4 , также обладающего структурой шпинели, но характерного для чистого железа. Ионы никеля будут занимать места, характерные для ионов Fe^{2+} , в структуре $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ (в скобках показаны ионы железа, занимающие положения в кислородном октаэдре, за скобками – в тетраэдре). Как отмечено выше, проводимость n -типа в Fe_3O_4 в основном обусловлена электронными переходами между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые расположены в кислородных октаэдрах. Так как разновалентные катионы одного и того же металла могут занимать кристаллографически и энергетически эквивалентные позиции в решетке, то реакции электронного обмена между ними должны протекать с незначительной энергией активации, которая составляет около 0,05 эВ [23]. Наоборот, электронные переходы между катионом, расположенным в кислородном октаэдре, и катионом, расположенным в кислородном тетраэдре, затруднены. Значит, введение в

структуру оксида железа ионов Ni^{2+} , замещающих в структуре шпинели координированные октаэдрически ионы Fe^{2+} , будет сильно повышать энергию электронных переходов от Ni^{2+} к Fe^{3+} , так как степень окисления +3 для никеля не характерна [25]. Сопротивление оксида резко увеличивается, препятствуя возможности катодного восстановления на поверхности ионов H^+ и других деполяризаторов. Именно замедление процесса катодного восстановления деполяризатора обуславливает высокую коррозионную стойкость нержавеющих сталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969. 459 с.
2. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 592 с.
3. Андерсен Й.Е.Т., Корнышев А.А., Кузнецов А.М., Мелер Р., Ульstrup Й. Электронный туннельный * фактор в простых электрохимических процессах и in situ сканирующей туннельной микроскопии // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 9. С. 984–993.
4. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия / Пер. с англ. под ред. К.В. Астахова. М.: Химия, 1976. 586 с.
5. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций / Пер. с англ. под ред. А.Н. Ермакова. М.: Мир, 1971. 592 с.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
7. Crossed M., Petreanu E., Samuel D., Amsel G., Nadai J.P. An O18 study of the source of oxygen in the anodic oxidation of silicon and tantalum in some organic solution // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 5. P. 717–727.
8. Постников В.С. Физика и химия твердого состояния. М.: Металлургия, 1978. 544 с.
9. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. С. 14–15.
10. Колотыркин Я.М., Алексеев Ю.В. О механизме саморегулирования процесса растворения (коррозии) пассивного металла в водных растворах электролитов // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 1. С. 5–10.
11. Chao C.Y., Lin L.F., Macdonald D.D. A point defect model for anodic passive films. I. Film growth kinetics // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 6. P. 1187–1194.
12. Chao C.Y., Lin L.F., Macdonald D.D. A point defect model for anodic passive films. II. Chemical breakdown and pit initiation // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 6. P. 1194–1198.
13. Urquidi M., Macdonald D.D. Solute vacancy interaction model and the effect of minor alloying elements on the initiation of pitting corrosion // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. № 3. P. 555–558.

14. Macdonald D.D., Urquidi-Macdonald M. Distribution functions for the breakdown of passive films // *Electrochem. Acta*. 1986. V. 31. № 31. P. 1079–1086.
15. Urquidi-Macdonald M., Macdonald D.D. Theoretical distribution functions for the breakdown of passive films // *J. Electrochem. Soc.* 1987. V. 134. № 1. P. 41–46.
16. Macdonald D.D., Liang R., Poynd B.G. An electrochemical impedance, study of the passive film on single crystal Ni (III) in solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1987. V. 134. № 12. P. 2981–2986.
17. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М. Самосогласованная кинетико-электростатическая модель стационарного растворения металла в пассивном состоянии // *Электрохимия*. 1997. Т. 33. № 5. С. 509–522.
18. Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. К основам пассивности металлов в водном электролите // *Электрохимия*. 1985. Т. 21. № 4. С. 499–504.
19. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М. Учет влияния структуры двойного электрического слоя (ДЭС) на растворение (коррозию) пассивного металла в рамках самосогласованной кинетико-электростатической модели. Вывод уравнений и их общий анализ // *Электрохимия*. 1998. Т. 34. № 3. С. 253–262.
20. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. Механизм участия анионов в анодном растворении железа // *Электрохимия*. 1995. Т. 31. № 3. С. 235–243.
21. SeJin Ahn, HyukSang Kwon. Diffusivity of point defects in the passive film on Fe // *J. Electroanalit. Chem.* 579 (2005). P. 311–319.
22. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные окисные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
23. Брусенцов Ю.А., Минаев А.М. Основы физики и технологии оксидных полупроводников. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. 80 с.
24. Андреев Ю.А., Шумкин А.А. Новый теоретический подход к термодинамическому расчету реакции высокотемпературного окисления Ni – Cr сплавов // *Защита металлов*. 2006. Т. 42. № 3. С. 239–244.
25. Неницеску К. Общая химия / Пер. с рум. под ред. А.В. Аблова. М.: Мир, 1968. 816 с.

THE INFLUENCE OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF OXIDE SURFACE FILMS OF IRON AND ITS ALLOYS ON MATERIAL CORROSION

Academician of RAS V.I. Kolesnikov, M.V. Boyko,
S.B. Bulgarevich, E.E. Akimova

On the basis of analysis of scientific literature probable molecular mechanisms of formation and protective action of oxide films under chemical and electrochemical corrosions are proposed. Chemical and electrochemical corrosions are considered from the point of view of coordination chemistry. The conclusion about the reasons of separation of cathode and anode parts during electrochemical corrosion was made. It was proposed that the rate of corrosion is caused mainly by combination of two factors: vacancy generations on interfaces metal / oxide film and oxide film / solution and the diffusion rate of ions in oxide film. The presence of vacancies can have an influence on conductivity properties of oxide film, when considering the metal cation vacancy as a donor dopant and oxygen anion vacancy as an acceptor dopant. Under certain conditions the vacancy generation can occur more rapidly than their neutralization due to ion diffusion and that will promote the semiconductor formation with the barrier p-n junction and the passivation of metal. The effect of corrosion resistance of iron-nickel alloys is connected with the lockout of electron transfer between metal cations in the oxide film.

REFERENCES

1. Khondros E.D., Sikh M.P. 1987. *Fizicheskoe materialovedenie. Tom 1: Mikrokhimiya poverkhnostey razdela.* [Physical material. Vol. 1: Micro Chemicals interfaces]. (Ed. R.U. Kana, P. Khaazena). Moscow, "Metallurgiya" Publ.: 369 p. (In Russian).
2. Chuvil'deev V.I. 2004. *Neravnovesnye granitsy zeren v metallakh, teoriya i prilozheniya.* [The non-equilibrium grain boundaries in metals, theory and applications]. Moscow, "Fizmatlit" Publ.: 304 p. (In Russian).
3. Straumal B.B. 2003. *Fazovye perekhody na granitsakh zeren.* [The phase transitions at grain boundaries]. Moscow, "Nauka": 327 p. (In Russian).
4. Mak-Lin D. 1960. *Granitsy zeren v metallakh.* [The grain boundaries in metals]. Moscow, "Metallurgizdat" Publ.: 325 p. (In Russian).
5. Kolesnikov V.I., Kozakov A.T., Sidashov A.V., Kravchenko V.N., Sychev A.P. 2006. [The role of diffusion and segregation processes in the contact-fatigue failure of the working surface of the train wheels]. *Trenie i smazka v mashinakh i mekhanizmkh.* (Friction and Lubrication in Machines and Mechanisms). (8): 22–32. (In Russian).
6. Kolesnikov V.I., Kozakov A.T., Sidashov A.V., Kravchenko V.N., Sychev A.P. 2006. [Diffusion processes in metal tribosystem]. *Trenie i iznos. (Journal of Friction and Wear).* 27(4): 361–365. (In Russian).
7. Briggs D., Sikh M.P. (eds.) 1987. *Analiz poverkhnosti metodami ozhe- i rentgenovskoy fotoelektronnoy spektroskopii.* [Surface analysis is carried out by Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy]. Moscow, "Mir" Publ.: 598 p. (In Russian).
8. Ugay Ya.A. 1989. *Neorganicheskaya khimiya.* [Inorganic chemistry]. Moscow, "Vysshaya shkola": 463 p. (In Russian).
9. Sorokin V.G., Volosnikova A.V., Vitkin S.A. et al. 1989. *Marochnik staley i splavov.* [Database of steels and alloys]. (Ed. V.G. Sorokin). Moscow, "Mashinostroenie" Publ.: 640 p. (In Russian).
10. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. 1978. *Kratkiy khimicheskii spravochnik.* [A brief chemical handbook]. Leningrad, "Khimiya": 392 p. (In Russian).
11. Seach M.P. 1977. Grain Boundary Segregation and the T-t Dependence of Temper Brittleness. *Acta Metallurgica.* 25: 345–357.
12. Guttman M. 1976. The Link Between Equilibrium Segregation and Precipitation in Ternary nSolutions Exhibiting Temper Embrittlement. *Metal Science.* 10: 337–341.
13. Bulgarevich S.B. 2005. [Thermodynamic characteristics nonspontaneous chemical reactions induced by friction]. In: *Kontaktnoe vzaimodeystvie i sukhoe trenie. Sbornik trudov III Mezhdunarodnogo seminara (Moskva, 2005).* [Contact interaction and dry friction. Proceedings of the III International Seminar (Moscow, 2005)]. Moscow, Bauman Moscow State Technical University: 90 p. (In Russian).
14. Prigozhin I. 1960. *Vvedenie v termodinamiku neobratimyykh protsessov.* [Introduction to the thermodynamics of irreversible processes]. Moscow, "Inostrannaya literatura" Publ. ["Foreign Literature"]: 127 p. (In Russian).
15. Shakhparonov M.I. 1980. *Mekhanizmy bystrykh protsessov v zhidkostyakh.* [Mechanisms of fast processes in liquids]. Moscow, "Vysshaya shkola": 352 p. (In Russian).
16. Daniel's F., Olberti R. 1978. *Fizicheskaya khimiya.* [Physical chemistry]. Moscow, "Mir" Publ.: 645 p. (In Russian).
17. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. 1974. *Khimicheskaya kinetika i kataliz.* [Chemical kinetics and catalysis]. Moscow, "Khimiya": 592 p. (In Russian).
18. Khaynike G. 1987. *Tribokhimiya.* [Tribochemistry]. Moscow, "Mir" Publ.: 582 p. (In Russian).
19. Gzhirov R.I. 1983. *Kratkiy spravochnik konstruktora.* [Quick Reference Guides for a constructor]. Leningrad, "Mashinostroenie" Publ.: 122–148. (In Russian).
20. Kragel'skogo I.V., Alisina V.V. (eds.). 1978. *Trenie, iznashivanie i smazka: Spravochnik.* [Friction, wear and lubrication: Handbook]. Vol. 1. Moscow, "Mashinostroenie" Publ.: 296–306. (In Russian).

21. Aleksandrova M.P. (ed.). 1985. *Tormoznye ustroystva: Spravochnik*. [Braking devices: Handbook]. Moscow, "Mashinostroenie" Publ.: 312 p. (In Russian).
22. Nekrasov B.V. 1970. *Osnovy obshchey khimii*. [Fundamentals of general chemistry]. Vol. 3. Moscow, "Khimiya": 416 p. (In Russian).
23. Poling L. 1974. *Obshchaya khimiya*. [General chemistry]. Moscow, "Mir" Publ.: 847 p. (In Russian).
24. Gromakovskiy D.G., Ibatullin I.D., Dynnikov A.V., Lavrent'eva S.V. 2003. Problemy kinetiki iznashivaniya. [Problems kinetic's wear]. In: *Sbornik докладов Mezhdunarodnogo kongressa "Mekhanika i tribologiya transportnykh sistem – 2003" (Rostov-na-Donu, sentyabr' 2003)*. [Proceedings of the International Congress "The mechanics and tribology transport systems – 2003" (Rostov-on-Don, September 2003)]. Vol. 1. Rostov-on-Don, Rostov State Transport University: 252–257. (In Russian).
25. Arakelyan V.S., Spitsyn V.I. 1981. Effect of grain size on diffusion in polycrystalline. *Doklady AN SSSR*. [Reports of the Academy of Sciences of USSR]. 257(3): 597–601.
26. Ermakova T.V. 2004. *Rol' zernogranichnykh segregatsiy v formirovanii svoystv, ustalostnoy prochnosti I korrozionnoy stoykosti konstruktsionnykh staley v khode dlitel'noy ekspluatatsii pri nizkikh temperaturakh: Dis. ... kand. tekhn. nauk*. [The role of grain boundary segregation in shaping the properties of fatigue strength and corrosion resistance of structural steels during continuous operation at low temperatures: PhD Thesis]. St. Petersburg: 156 p. (In Russian).
27. Bol'shaya sovetskaya entsiklopediya. [Great Soviet Encyclopedia]. 1970–1977. URL: <http://bse.sci-lib.com/>
28. Gordon A., Ford R. 1976. *Sputnik khimika*. [Satellite of chemist]. Moscow, "Mir" Publ.: 541 p. (In Russian).
29. Ekobori T. 1971. *Fizika i mekhanika razrusheniya i prochnosti tverdykh tel*. [Physics and mechanics of destruction and strength of solids]. Moscow, "Metallurgiya" Publ.: 264 p. (In Russian).
30. Finkel' V.M. 1981. *Portret treshchiny*. [Portrait of a fracture]. Moscow, "Metallurgiya" Publ.: 160 p. (In Russian).
31. Turova N.Ya. 1977. *Spravochnye tablitsy po neorganicheskoy khimii*. [Reference tables in inorganic chemistry]. Leningrad, "Khimiya": 115 p. (In Russian).
32. Gladyshev A.M., Evstraktov V.D. 1983. *Diffuziya v stalyakh i mnogokomponentnykh splavakh na osnove zheleza*. [Diffusion in steels and multicomponent alloys based on iron]. Obninsk: 27 p. (In Russian).
33. Larikov L.N. 1987. *Diffuziya v metallakh i splavakh*. [Diffusion in metals and alloys]. Kiev: 548 p. (In Russian).