

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Том 6

ВЫПУСКИ И ТОМА СЕРИИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАНЕЕ:

Коррозия и защита от коррозии. Том 1. М., 1971	Коррозия и защита от коррозии. Том 4. М., 1975
Коррозия и защита от коррозии. Том 2. М., 1973	Коррозия и защита от коррозии. Том 5. М., 1976
Коррозия и защита от коррозии. Том 3. М., 1974	

МОСКВА 1978

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Том 6

Научный редактор
академик Я. М. Колотыркин

МОСКВА 1978

СЕРИЯ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР канд. хим. наук *В. В. Бондарь*
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА канд. хим. наук *А. Б. Нейдинг*
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ
канд. хим. наук *М. Б. Ибрагимова*

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ: докт. биол. наук *Л. М. Броуде*,
докт. хим. наук *М. Е. Вольпин*, канд. хим. наук *Э. А. Гилинская*,
академик *М. И. Кабачник*, чл.-корр. АН СССР *В. В. Кафаров*,
академик *Я. М. Колотыркин*, чл.-корр. АН СССР *В. Л. Кретович*,
чл.-корр. АН СССР *Д. Н. Курсанов*, канд. биол. наук *Н. С. Казанская*,
канд. техн. наук *М. М. Мельникова*, канд. хим. наук *Ц. Д. Осипенко*,
канд. техн. наук *А. Л. Прогорович*, чл.-корр. АН СССР *И. В. Торгов*,
докт. хим. наук *Н. А. Фукс*, *Г. П. Харлампиди*,
канд. хим. наук *В. В. Шпанов*

В том 6 включены 4 обзора.

В первом обзоре отражена роль неметаллических включений в процессах коррозии металлов: зависимость коррозионного поведения и механизма растворения сталей и сплавов от наличия и природы неметаллических включений; возможности улучшения коррозионной стойкости нержавеющей сталей регулированием содержания в металле примесей, образующих включения.

Во втором обзоре рассматриваются пути создания конструкционных сплавов повышенной коррозионной стойкости на основе титана; сложные высоколегированные и катодно модифицированные сплавы.

Третий обзор посвящен вопросам тонкого механизма растворения железа, хрома и никеля в активном состоянии.

В четвертом обзоре рассмотрены причины равновесной сегрегации примесей по границам зерен, механизм образования неравновесной примесной сегрегации в приграничных участках твердого раствора; влияние сегрегаций примесей на межкристаллитную коррозию аустенитных нержавеющих сталей, а также прямые и косвенные методы обнаружения сегрегаций.

Авторы:

Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман, Н. Д. Томашов,
Г. М. Флорианович, О. В. Каспарова

© ВИНТИ 1978

УДК 620.193.01:669

РОЛЬ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман

1. ВВЕДЕНИЕ

В углеродистых, низколегированных, коррозионностойких сталях и некоторых других металлах многие примеси (сера, кислород, марганец, кремний, кальций и др.) могут не только в той или иной степени растворяться в матрице, но и участвовать в образовании частиц неметаллических включений (НВ), выделяющихся в жидкой или твердой металлической фазе. НВ могут попадать в металл также из огнеупоров и шлака. Даже с чисто количественной точки зрения НВ можно рассматривать как весьма значительный структурный компонент технических сталей и некоторых других металлов. Так, хотя содержание большинства неметаллических примесей обычно не превышает сотых, редко десятых долей процента, количество обычно определяемых частиц НВ, по имеющимся данным, может достигать $\sim 10^6$ [1], а субмикроскопических НВ — до 10^{14} на 1 см^3 стали [2]. В расчете на 1 см^2 поверхности число НВ в низколегированных [3] и нержавеющих сталях достигает $\sim 10^3$, нередко и больше.

Понятие «неметаллические включения» связано с металлургической технологией и является весьма условным. Так, к НВ в сталях обычно относят оксиды, сульфиды и нитриды, а в алюминиевых сплавах [4] — окислы и пузырьки водорода. С точки зрения механизма образования и расположения в структуре все включения соединений (сульфидов, карбидов, интерметаллидов и др.), выделяющиеся в твердом металле, можно рассматривать как избыточные (вторичные) дисперсные фазы или дисперсные полифазные конгломераты. По типу строения и некоторым химическим свойствам многие фазы, формально относимые к НВ, отличаются друг от друга гораздо сильнее (например, металлоподобные нитриды и сульфиды от окислов), чем от фаз, которые

как НВ не рассматриваются (карбиды типа твердых растворов внедрения, некоторые интерметаллиды). Тем не менее ниже мы ограничимся рассмотрением только НВ по металлургической классификации — как с учетом ее общепринятого характера, так и по той причине, что роль в коррозионных процессах других важных дисперсных фаз (интерметаллидов и карбидов) специально проанализирована в других работах обобщающего характера [5, 6].

Существенное влияние НВ на механические и физические свойства металлов известно уже давно, широко исследуется и в зависимости от характера этого влияния устраняется или используется металлургами и металловедами с целью улучшения качества многих сталей и специальных сплавов. Это достигается путем сознательного регулирования природы, количества и размеров НВ за счет подбора шихты, оптимизации технологических процессов выплавки, разливки и передела металла. В то же время выяснению роли НВ в коррозионных процессах уделялось явно недостаточное внимание — намного меньшее чем, например, роли границ зерен, карбидов, кристаллографических плоскостей, дислокационной структуры матрицы. Это связано, по-видимому, как с методическими трудностями, так и с имевшей место недооценкой действия включений как коррозионного фактора.

Первые четкие указания на возможность локализации коррозии сталей у НВ появились около 60 лет назад [7] и позднее неоднократно подтверждались [8—11]; полезные наблюдения такого рода сообщаются до самого последнего времени [12—14]. Однако серьезные сдвиги в этой области наметились лишь в конце 60-х — начале 70-х годов, благодаря, в первую очередь, целенаправленным исследованиям и обобщениям Шклярской-Смяловской, Яник-Чахор и Шуммера [15—19], Вранглена [20—22], Шатта, Ворха и Гарц [23—28], Хенторна [29] и некоторых других авторов. Достигнутые успешные результаты в немалой степени связаны с применением столь эффективных методов изучения твердой поверхности, как рентгеноспектральный микроанализ и электронная микроскопия.

Основной вывод, к которому приводят работы этих исследователей, заключается в том, что предпочтительными местами зарождения питтингов на некоторых сталях, железе и никеле служат границы образованных с участием примеси серы частиц НВ — сульфидов и оксидосульфидов различного состава. Однако при всей важности таких наблюдений следует указать, что они примерно до 1972 г. охватывали весьма ограниченный круг металлов и плавок и ограничивались в основном констатацией места возникновения питтингов. Изучение возможности влияния НВ на устойчивость к питтинговой и другим видам коррозии и механизма коррозионного действия включений в указанный период почти не проводилось.

В наших исследованиях, первые результаты которых были сообщены в 1971 г. [30], этим вопросам уделялось особое внимание.

2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ И ПИТТИНГОВАЯ КОРРОЗИЯ

Теоретической основой изучения взаимосвязи питтинговой коррозии и НВ явились развитые одним из нас ранее представления [31] о механизме локальной депассивации металлов галогенид-ионами. Согласно этим представлениям, решающую роль в устойчивости к питтинговой коррозии играет средство к кислороду, которое предопределяет ту или иную стабильность пассивирующего слоя по отношению к воздействию активирующих анионов. Однако депассивация протекает в первую очередь на самых активных, т. е. наиболее быстро растворяющихся участках поверхности металла, где за счет миграционного подвода скапливаются в достаточно большой концентрации активирующие анионы. Поэтому особенности состава и строения различных участков (в частности, границ «металл-НВ») могут предопределять их относительное значение как центров питтингообразования.

К настоящему времени топография питтингов, образующихся при локальной анодной депассивации, изучена нами уже на

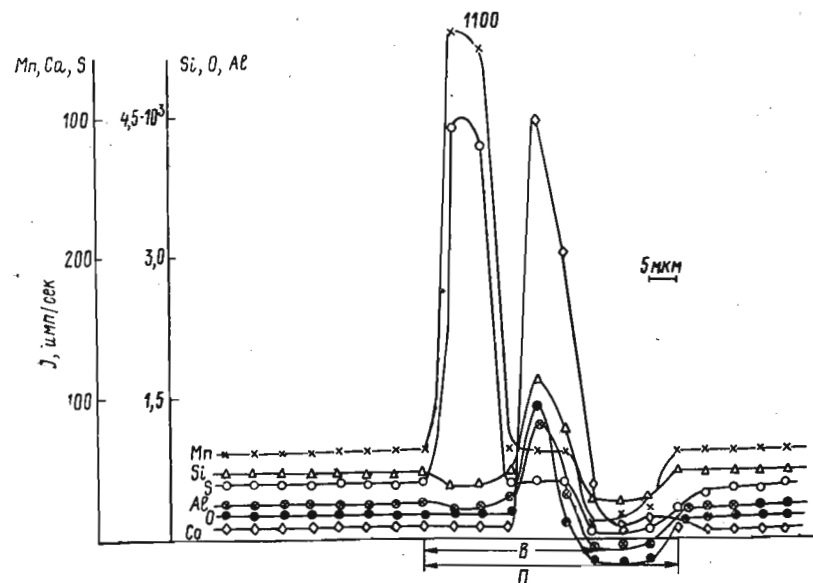


Рис. 1. Данные рентгеноспектрального микроанализа сложного оксидо-сульфидного включения в питтинге на стали X17H14 (кривые $I(l)$ распределения интенсивности характеристического рентгеновского излучения ($K\alpha$) при сканировании микрозонда через питтинг (П) с включением (В))

целом ряде металлических материалов. В их число входят аустенитные нержавеющие стали на хромоникелевой основе (около 20 различных плавок), ферритные хромистые стали, аустенито-мартенситная сталь X15H9Ю, аустенито-ферритная сталь X25H5M2, сплавы на основе никеля типа X20H80 и технический титан.

На всех указанных материалах, содержащих, несомненно, различные структурные и структурно-химические дефекты, образование питтингов происходило только у частиц НВ. Для сталей эти включения большей частью представляли собой сложные оксидо-сульфиды, что иллюстрируется на рис. 1, где приведены данные рентгеноспектрального микроанализа включения в питтинге на поверхности стали типа 03X17H14.

На рис. 2 показан типичный процесс развития питтинга у конгломератной оксидо-сульфидной частицы. Процесс начинается с зарождения узкой канавки вокруг включения, которое на этой стадии еще сохраняет целостность. В дальнейшем происходит расширение и углубление канавки одновременно с постепенным разрушением включения на составные части, растворением их и, в конечной стадии, удалением из питтинга. По-видимому, это связано с воздействием на включения концентрированного кислого хлоридного раствора, образующегося внутри питтинга.

Однако в целом ряде случаев зарождение питтингов происходит у окисных включений — как простых, так и сложных [30, 32, 33]. Например, данные микроанализа (рис. 3) свидетельствуют о возникновении питтинга на хромоникелькремнистой стали у частицы окисла кремния. На рис. 4а и 4б показан пример возникновения питтинга у включений в титане, которые представляли собой сложные окислы (Si, Ca, Fe, Al). На сплаве X20H80, в который при изготовлении был введен тонкодисперсный порошок окиси алюминия, крупные питтинги возникали только у включений оксидо-сульфидов, однако отдельные мелкие питтинги обнаруживались и у частиц Al_2O_3 . В сочетании с литературными данными это позволяет заключить, что в качестве центров питтингообразования могут выступать НВ различной природы, хотя активность их в данном аспекте может быть различной.

Значительный интерес представляет зарождение питтингов на границах зерен. В литературе неоднократно сообщалось об этом эффекте [35—38], однако практически не ставился вопрос, в каких именно точках границ зерен возникают питтинги. Можно было ожидать, что, по меньшей мере, одним из видов таких центров являются НВ, расположенные на границах зерен. Это предположение подтвердилось результатами опытов с крупнозернистыми образцами стали типа X18H10Т со специально сниженным отношением Ti/C, использование которых позволило четко определить расположение питтингов одновременно отно-

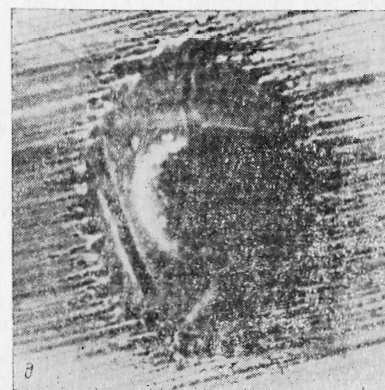
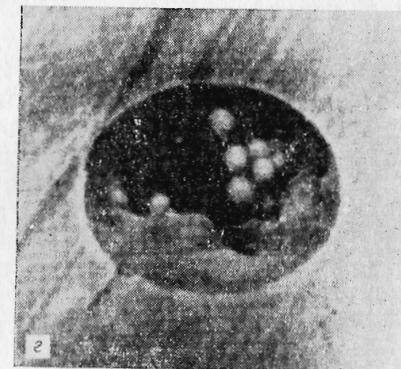
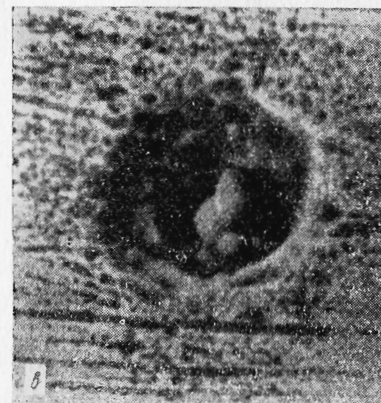
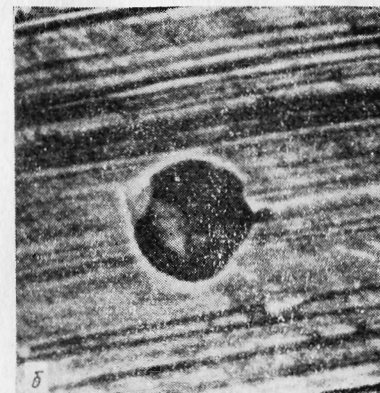
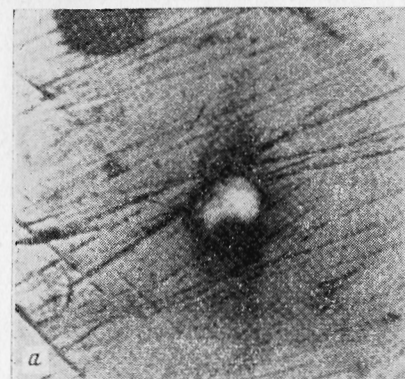


Рис. 2. Электронные микрофотографии типичных стадий развития питтингов на поверхности стали типа X17H14 у конгломератных оксидо-сульфидных включений (5 н. NaCl, 30°C, $i=6 \cdot 10^{-5}$ А/см²). Длительность анодной поляризации:

а — 1 мин ($\times 1500$), б — 5 мин ($\times 2000$), в — 30 мин ($\times 2000$), г — 4 час ($\times 3000$), д — 10 час ($\times 1500$)

сительно включений и границ зерен. Как было установлено [39], и на закаленных, и на сенсibilизированных после закалки электродах питтинги при анодной активации в хлоридном

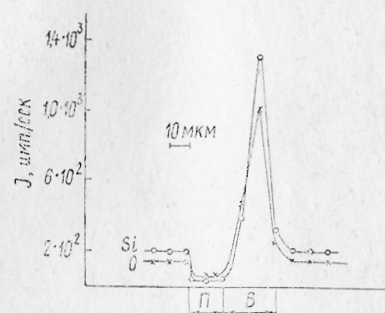


Рис. 3. Данные рентгеноспектрального микроанализа включения оксида кремния в питтинге на стали X17H14C4

растворе возникали у частиц НВ. Однако на закаленных электродах большая часть питтингов регистрировалась у включений в зернах, тогда как с ростом длительности отжига наблюдалось сосредоточение питтингов у НВ на границах зерен (рис. 4, б). Отсюда следует, что в крупнозернистой стали при понижении стойкости границ зерен за счет обеднения хромом местами более предпочтительного возникновения питтингов становятся НВ у границ зерен или зоны пересечения границ металл—НВ с границами зерен. На сенсibilизированной стали 03X17H14C5 наблюдалось возникновение питтингов у НВ, расположенных в местах стыка 3 или 4 зерен. На двухфазной стали X25H5M2 (закаленной или низкоотпущенной) питтинги зарождались у сульфидных включений, расположенных на границах зерен аустенит—феррит. Все это указывает на существенную роль включений и в процессе депассивации сталей по границам зерен.

Таким образом, если ограничиться здесь микродефектами поверхности (т. е. не рассматривать возникновение питтингов в макрощелях различного рода, на царапинах и т. д.), то изложенные и литературные данные позволяют заключить, что для ряда металлов и сплавов НВ можно рассматривать как четко воспроизводимые и наиболее активные центры питтингообразования.

Следует в то же время подчеркнуть, что эта важная новая закономерность локальной коррозии отнюдь не является универсальным правилом, а наличие включений не есть обязательное условие возникновения питтингов. Это вытекает уже из того факта, что питтинги возникают и на высокочистых металлах,

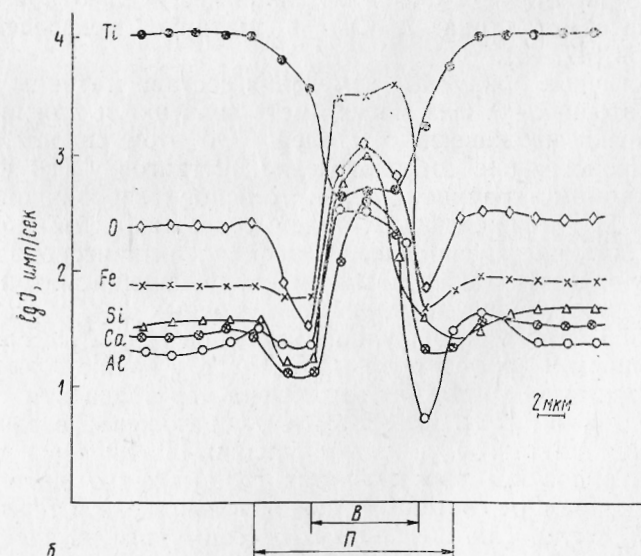
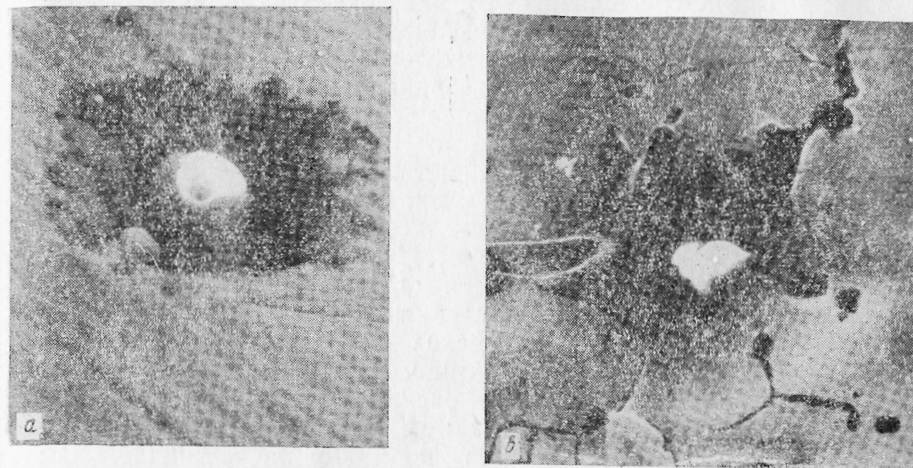


Рис. 4.

а — Питтинг у неметаллического включения на поверхности титана, анодно активированного в растворе 0,1 н. HBr + $5 \cdot 10^{-3}$ н. HF при 40° С ($\times 1500$); б — Кривые $\log J$ при сканировании микрозонда через питтинг с включением на титане; в — Питтинг у неметаллического включения в сенсibilизированной (650° С, 1 час) стали X18H9T, образовавшийся при анодной активации в 0,1 н. NaCl при 20° С ($\times 1000$)

практически не содержащих НВ, как показали, например, Ворх, Гарц и Шатт [27, 28] для никеля и Яник-Чахор, Шуммер и Шклярска-Смяловска [18] для железа. При этом в случае высокочистого никеля питтинги возникали на винтовых дислокациях, декорированных примесью серы, где в более загрязненном металле зарождаются сульфидные НВ. С другой стороны, и в случае некоторых технических металлов, обычно содержащих включения, преимущественное развитие питтингов может происходить на других центрах. Так, по данным Бонда с соавторами [40] и др. исследователей [41, 42], главными центрами питтингообразования на поверхности алюминия и его сплавов являются микрокатодные выделения — частицы более электроположительных интерметаллических фаз. Вуд с соавторами [43] сообщили о преимущественном зарождении питтингов на алюминии по микротрещинам в оксидной пленке.

В сплавах Ti—Al, судя по данным Томашова и Волкова [44], локальная анодная активация протекает на частицах фазы Ti_3Al_2 . Подобные эффекты могут быть связаны с более легкой активацией или самих интерметаллических фаз, например Mg_2Al_3 и Mg_2Si в сплавах Al—Mg и Al—Mg—Si [45, 46], или окружающих их участков матрицы, если при выделении интерметаллида матрица обедняется компонентом, который повышает потенциал питтингообразования (например, медью при образовании интерметаллида Al_2Cu) в матрице медьсодержащих Al-сплавов [47, 48].

Аналогичные локальные изменения состава матрицы у избыточных (вторичных) фаз могут иметь значение и для питтинговой коррозии нержавеющей стали. Об этом свидетельствует уже описанное выше сосредоточение питтингов у НВ на обедненных хромом границах зерен сенсibilизированной стали X18H10T. Для нержавеющей стали, содержащих молибден или кремний, которые увеличивают потенциал питтингообразования, следует учитывать также возможность обеднения матрицы этими элементами вокруг выделений избыточных фаз, обогащенных Mo или Si (молибденсодержащих карбидов [49, 50] и обогащенной кремнием и хромом σ -фазы [51, 52]), а также возможность падения защитного действия молибдена при обеднении твердого раствора хромом [53]. По-видимому, соотношение вероятностей зарождения питтингов у частиц различных дисперсных фаз, одним из видов которых являются НВ, может в значительной степени зависеть от состава, технологии выплавки и термической обработки стали. Так, по данным [54], питтинги на аустенитной хромоникелевой стали под действием Cl^- -ионов возникали в основном у частиц НВ, однако перезакалка с высокой температуры ($1350^\circ C$), создававшая в структуре ферритную фазу, приводила к образованию питтингов на границах аустенит-феррит. Для закаленных аустенито-ферритных хроммарганецникелевых сталей отмечалось образование питтингов у частиц карбидов и

карбонитридов [55], а в аустенитной стали с ниобием — у «карбосульфидов» — частиц карбида ниобия в сульфидных оболочках [56].

Совокупность изложенных данных позволяет признать необоснованными недавно еще распространенные представления о якобы статистическом, не связанном со структурой металла зарождении питтингов на его поверхности.

Переходя к вопросу о связи между НВ и устойчивостью металла к питтинговой коррозии, следует подчеркнуть, что главным условием локальной анодной активации пассивного металла является не наличие в нем НВ, а присутствие в растворе активирующих анионов в достаточно большой концентрации и достижение достаточно высокого потенциала, необходимого для вытеснения последними пассивирующего кислорода или предотвращения его посадки на обнажающиеся участки поверхности. Депассивация возможна без НВ, но невозможна без выполнения указанного условия. В то же время НВ, облегчающие процесс зарождения питтингов, могут оказывать влияние на значения кинетических параметров питтингообразования и тем самым на устойчивость к питтингу.

Реальная возможность такого влияния должна сильно зависеть от природы металла. С ростом сродства к кислороду в определенном интервале значений энергия связи пассивирующего кислорода с металлом должна возрастать как на поверхности в целом, так и на наиболее активных ее участках, что должно снижать возможность локальной депассивации и одновременно коррозионное значение НВ. Например, технический хром, который также содержит НВ, практически не подвергается питтинговой коррозии в водных растворах в тех же условиях, где ей подвергаются нержавеющие стали.

Для тех металлов, НВ в которых способствуют питтингообразованию, устранение всех или наиболее активных НВ из структуры может приводить к затруднению локальной депассивации и улучшению устойчивости к питтинговой коррозии. В упоминавшихся работах Яник-Чахор с соавторами [18] и Ворха с соавторами [27, 28] при переходе от загрязненных включениями к высокочистым, не содержащим НВ металлам наблюдали облагораживание потенциала питтингообразования на 0,1—0,2 В для железа и более чем на 0,5 В для никеля. С устранением НВ, по крайней мере, частично должна быть связана описанная Уайлдом и Армиджио [57], а также Ходджем с соавторами [58] резко повышенная устойчивость хромо-никелевых и хромистых сталей высокой чистоты к питтингу в растворах $FeCl_3$ по сравнению с техническими сталями аналогичного типа.

Следует подчеркнуть, что для повышения потенциала питтингообразования не обязательно полное устранение НВ из структуры металла: достаточно удаления или существенного сниже-

ния количества наиболее коррозионно-активных НВ. Так, при сравнении двух плавов стали типа X17H14, одна из которых («В») содержала в 8—10 раз больше НВ оксидо-сульфидного типа, мы наблюдали возникновение питтингов в 5 н. NaCl на обеих плавках у НВ. Однако потенциалы питтингообразования и репассивации, а также потенциал, устанавливающийся при гальваностатической анодной поляризации после локальной активации, для более чистой плавки были на 100—150 мВ положительнее (рис. 5). Аналогичное явление обнаружено [59,

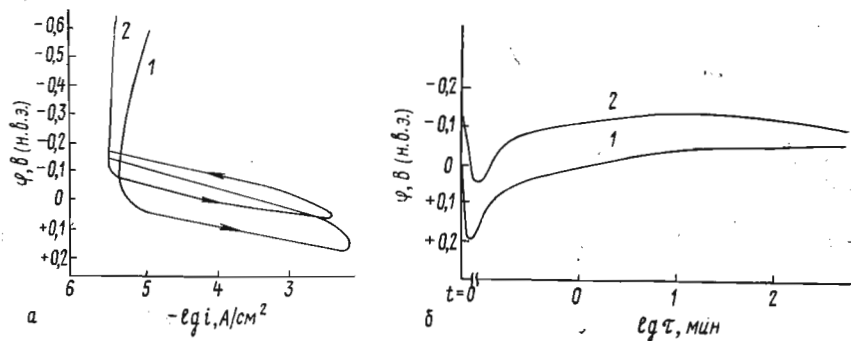


Рис. 5.

а — Анодные поляризационные (1 В/час) кривые стали X17H14 плавов (5 н. NaCl, 30° С): 1 — А, 2 — В; б — Зависимости потенциала от времени стали X17H14 плавов А и В при поляризации в 5 н. NaCl при 30° С постоянной анодной плотностью тока $6 \cdot 10^{-5}$ А/см²

60] при изучении плавов сталей X13, X18H10 и X17H14M3 повышенной чистоты по сере и марганцу (дополнительный индекс «0»: 0,003—0,008% S, < 0,2% Mn) и таких же сталей с содержанием серы 0,04—0,05% и марганца 0,9—1,2% (дополнительный индекс «МС»). Общая чистота плавов по включениям различалась мало, однако в плавках типа «0» было резко снижено содержание частиц сульфидов марганца и содержание MnS в частицах оксидо-сульфидов. Питтинги во всех случаях возникали только у НВ, но плавки «0» характеризовались заметно более положительными значениями потенциалов питтингообразования ($\varphi_{по}$) и отчасти репассивации ($\varphi_{рп}$, табл. 1), а также более отрицательными значениями так называемого потенциала ингибирования питтингов нитрат-ионами в растворах типа $Cl^- + NO_3^-$, что указывает на повышенную эффективность нитрата для чистой стали. В работах [13, 61, 62] наблюдались сдвиги $\varphi_{по}$ в положительную сторону при повышении чистоты некоторых аустенитных сталей по сульфидам. Хотя соответствие НВ и мест возникновения питтингов специально не проверялось, можно полагать, что и в этих случаях увеличение $\varphi_{по}$ обусловлено устранением лишь наиболее опасных НВ (в частности, сульфидов с высоким содержанием марганца [61]).

Таблица 1

Потенциалы питтингообразования и репассивации чистых («0») и загрязненных серой и марганцем («МС») нержавеющей сталей в 0,5 н. NaCl

Сталь	$\varphi_{по}$, В (н. в. э.)		$\varphi_{рп}$, В (н. в. э.)	
	«0»	«МС»	«0»	«МС»
01X13	0,27	0,15	—0,30	—0,30
01X18H10	0,40	0,08	0,10	—0,15
01X17H14M3	0,55	0,43	0,20	0,0

С другой стороны, одновременное присутствие в металле НВ различной коррозионной активности, по нашим данным, также может оказывать существенное, причем довольно своеобразное влияние на питтинговую коррозию.

Как известно, на анодных поляризационных кривых нержавеющей сталей в хлоридных растворах в области потенциалов, более отрицательных, чем потенциал образования устойчивых питтингов ($\varphi_{по}$), часто обнаруживаются всплески тока, вызываемые процессами неустойчивой локальной депассивации, т. е. образования репассивирующихся питтингов. Как мы наблюдали, эти явления в ряде случаев достаточно воспроизводимы, что иллюстрируется данными рис. 6, относящимися к трем нержавеющей сталям типа X17H14C4, X17H14M4 и X15H9Ю. Область начала неустойчивой активации (потенциал φ_a) в рассматриваемых условиях находится обычно на несколько десятых долей вольта отрицательнее потенциала образования стабильных питтингов ($\varphi_{по}$). При потенциостатической выдержке электро-

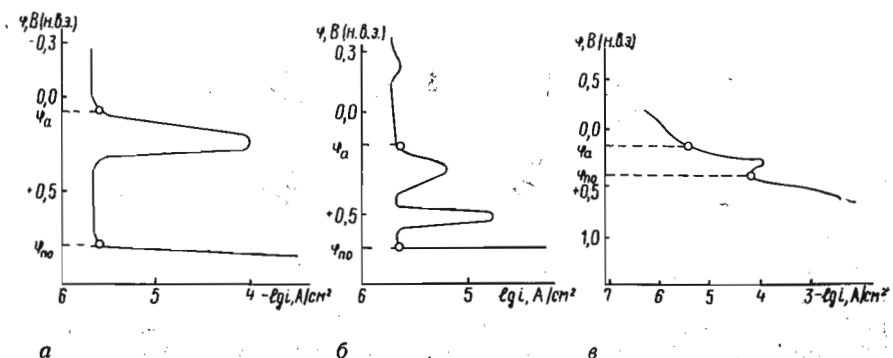


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые нержавеющей сталей в галогенидных растворах:

а — сталь 03X17H14C4, 0,1 н. NaCl, 20°, 1 В/час; б — сталь 03X17H14M4, 5 н. NaCl, 20° С, 1 В/час; в — сталь X15H9Ю, 0,05 н. KBr, 20° С, 1,2 В/час

дов в этой области, как видно из рис. 7, анодный ток, претерпевая колебания, спадает во времени до значений, характерных для пассивного состояния. При микроскопическом исследовании электродов после таких опытов на их поверхности обнаруживаются питтинги у включений. Однако по составу эти включения существенно отличаются от тех НВ, у которых питтинги возникают в области устойчивой активации. Так, для случая стали X17H14C4 [30, 32] неустойчивые питтинги возникали у включений SiO_2 , а устойчивые — у сложных оксидо-сульфидов; для стали X17H14M4 [63] — соответственно у аналогичных частиц без Ti и Mn и обогащенных Ti и Mn; для стали X15H9Ю — у оксидо-сульфидов, обогащенных кальцием (неустойчивые) и титаном (устойчивые питтинги).

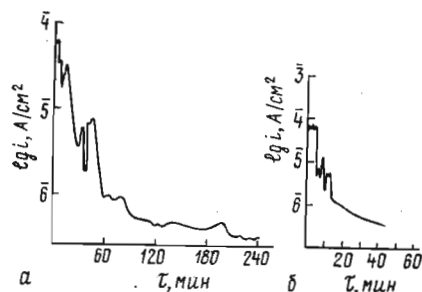


Рис. 7. Зависимость анодной плотности тока от времени при постоянном потенциале в области максимума тока, отвечающего неустойчивой анодной активации:

а — сталь 03X17H14C4, 0,1 н. NaCl, 20°С, $\phi=0,21$ В; б — сталь X15H9Ю, 0,05 н. KBr, 20°С, $\phi=0,25$ В.

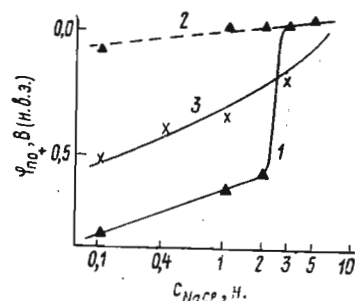


Рис. 8. Зависимости потенциалов питтингообразования (1), неустойчивой активации (2) стали 03X17H14C4 и потенциала питтингообразования (3) стали 03X17H14 от концентрации NaCl

Хотя указанные различия состава включений еще не дают объяснения соответствующих различий их питтингообразующих свойств, представляется очевидным, что характер и степень стабильности активационного процесса могут в известной мере определяться этими свойствами. Такая зависимость проявляется в наблюдавшихся нами эффектах взаимопревращения устойчивой и неустойчивой активации сталей при изменении состава или температуры среды. Так, на рис. 8 представлена зависимость потенциала питтингообразования стали 03X17H14C4 от концентрации NaCl в растворе (кривая 1). В области I устойчивые питтинги образуются у одностипных сложных включений, и потенциал питтингообразования сравнительно мало меняется с концентрацией Cl^- -ионов, как и потенциал (ϕ_a) образования репассивирующихся питтингов у включений SiO_2 (кривая 2).

Однако ввиду развития неустойчивой активации у последних с ростом концентрации Cl^- -ионов (при концентрации $c_{\text{NaCl}} \approx 3$ н.) эта активация становится устойчивой, чему и отвечает скачкообразное разблагораживание потенциала питтингообразования (кривая 1). Соответствующая область зависимости $\phi_{\text{по}}$ от c_{NaCl} (II, кривая 1) является продолжением зависимости ϕ_a от c_{NaCl} (кривая 2). Для изученной с целью сравнения стали типа 03X17H14, на которой питтинги во всем интервале c_{NaCl} возникали у сравнительно близких по составу сложных оксидо-сульфидных включений, получена обычная (без скачка), почти линейная зависимость $\phi_{\text{по}}$ от c_{NaCl} (кривая 3).

Аналогичная картина наблюдается для указанных сталей и стали 03X17H14M4 при повышении температуры (рис. 9, 10). Для стали 03X17H14C4 в 0,1 н. NaCl в области $\sim 55^\circ\text{C}$ происходит превращение неустойчивой активации у включений SiO_2 в устойчивую, чему отвечает скачок на кривой $\phi_{\text{по}}-t^\circ$ (рис. 9, кривая 1). Для стали 03X17H14M4 аналогичный скачок в ин-

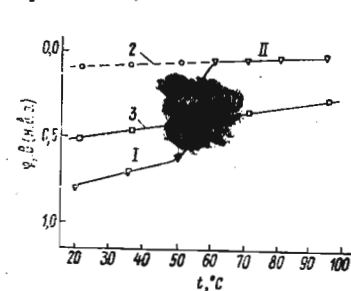


Рис. 9. Влияние температуры на потенциалы питтингообразования (1), неустойчивой активации (2) стали 03X17H14C4 и потенциал питтингообразования (3) стали 03X17H14 в 0,1 н. NaCl

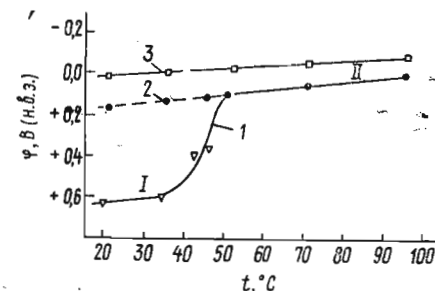


Рис. 10. Влияние температуры на потенциалы питтингообразования (1), неустойчивой активации (2) стали 03X17H14M4 и потенциал питтингообразования (3) стали 03X17H14 в 5 н. NaCl

тервале $35-45^\circ\text{C}$ (рис. 10, кривая 1) связан со стабилизацией питтингов у сложных включений, содержащих Mn и Ti. В обоих случаях участки II представляют собой продолжение зависимостей от температуры потенциала неустойчивой активации. В обоих растворах — 0,1 н. NaCl (рис. 9) и 5 н. NaCl (рис. 10) — для стали 03X17H14, на которой не было выраженных процессов неустойчивой активации и питтингообразование происходило у близких по составу НВ, регистрируются плавные, без скачков, температурные зависимости $\phi_{\text{по}}$ (кривые 3).

С учетом рассмотренных данных, целесообразно учитывать включения при объяснении известного эффекта снижения с ростом температуры устойчивости хромоникельмолибденовых аустенитных сталей к питтинговой коррозии (рис. 10, кривая 1), который имеет большое значение для эксплуатации сталей.

Полезный пример возможного соотношения влияния легирующих элементов и НВ на устойчивость стали к питтинговой коррозии дают следующие экспериментальные результаты. Как видно из рис. 8, при низких концентрациях Cl^- -ионов потенциал питтингообразования стали 03X17H14C4 значительно выше, чем стали 03X17H14, что связано с известным [35, 36, 64] эффектом благоприятного влияния кремния, растворенного в аустените, на значение $\Phi_{\text{по}}$. Однако при повышенных концентрациях NaCl ввиду указанной стабилизации питтингов у включений SiO_2 потенциал питтингообразования стали с кремнием оказывается уже более отрицательным, чем стали без добавки Si; более отрицателен для первой стали и потенциал репассивации питтингов. Из этих данных можно было заключить, что в концентрированных хлоридных растворах коррозионная устойчивость изученных плавок с кремнием может оказаться хуже, чем стали без кремния. Это полностью подтвердилось данными коррозионных испытаний в естественно-аэрируемом 5 н. растворе NaCl [32], в котором сталь 03X17H14C4, несмотря на повышенное содержание кремния, подвергалась сильной язвенной коррозии (питтинги у включений SiO_2), в то время как сталь 03X17H14 проявила высокую стойкость, связанную, очевидно, с сохранением пассивного состояния. Таким образом, неблагоприятное влияние включений в данном случае перекрывает благоприятное влияние легирующего элемента, увеличивающего устойчивость стали к питтинговой коррозии.

В другой исследованной серии сталей ($\text{X18H20} + \text{Si}$) наблюдалось резкое различие коррозионно-электрохимического поведения двух плавок с почти одинаковым содержанием кремния ($\sim 3,3\%$). Одна из этих плавок имела практически такой же потенциал питтингообразования в 0,1 н. NaCl ($\approx 0,35 \text{ В}$), как и сталь — основа X18H20 , и также почти не подвергалась коррозии в 0,5 н. FeCl_3 , тогда как образцы второй плавки имели заметно более отрицательный потенциал питтингообразования ($\approx 0,18 \text{ В}$) и резко пониженную устойчивость к питтингу в растворе FeCl_3 . В связи с тем, что во всех случаях питтинги возникали у НВ, был проведен рентгеноспектральный микроанализ включений на исходной поверхности сталей и в питтингах. Как выяснилось, в случае первой плавки питтинги образовались у преобладавших в структуре сложных окислов (Ca , Al , Si) с примесью сульфидов, а в случае второй плавки — у характерных для нее частиц оксидо-сульфидов с повышенным содержанием S и Mn или S и Ti. Эти данные не только подтверждают возможность существенного влияния НВ на образование питтинга, но и указывают, что одной из причин невоспроизводимости и различий в поведении однотипных по химическому составу и термообработке нержавеющих сталей может быть различие состава плавок по НВ.

Приведенные данные с несомненностью показывают, что НВ

могут облегчать зарождение питтингов и тем самым способствовать возникновению питтинговой коррозии металла. Представляет большой интерес и вопрос о роли НВ в уже протекающем процессе питтингового растворения. В практически важных условиях коррозии активированного металла, лимитируемой предельным диффузионным током восстановления окислителя (которую можно моделировать гальваностатической анодной поляризацией), а также, возможно, и при других условиях протекания катодного процесса с ростом загрязненности металла «питтингообразующими» НВ число питтингов должно возрастать, что обычно и наблюдается при коррозионных испытаниях. Средние же размеры питтингов должны уменьшаться, т. к. при постоянной суммарной скорости растворения средняя плотность тока в питтингах падает с увеличением их количества. Поскольку опасность питтингов определяется чаще всего их размерами, то отсюда вытекает возможность снижения интенсивности протекающей питтинговой коррозии с повышением загрязненности металла частицами НВ. Однако средние размеры питтингов менее важны, чем максимальные, которые могут и подчиняться, и не подчиняться указанной закономерности для средних размеров.

Например, при коррозионных испытаниях в растворе FeCl_3 образцов стали 03X25H5M2 повышенной и обычной чистоты по S и Mn на чистых образцах возникало меньше число питтингов, но максимальная глубина их была больше. В обоих данных случаях питтинги были закрытыми. Противоположное влияние чистоты стали иллюстрируется представленными на рис. 11 данными о кинетике питтинговой коррозии (открытые питтинги) в гальваностатических условиях двух упоминавшихся выше плавок аустенитной стали типа X17H4 , в различной степени загрязненных НВ. Как видно, для более грязной плавки «В» число питтингов намного больше, однако значительно больше (~ 5 раз) и максимальные диаметры питтингов. Кроме того, для этой плавки заметно больше (в 2—3 раза) максимальная глубина питтингов при одном и том же количестве пропущенного электричества. Бреннерт [34] предполагает, что растворяющиеся сульфидные включения в питтингах могут препятствовать репассивации последних. О неблагоприятном действии повышенного количества активных НВ косвенно свидетельствуют описанные Врангленом [20] случаи, когда углеродистые стали с большим количеством мелких сульфидных включений подверглись усиленной язвенной коррозии в морской и пресной воде, в отличие от таких же сталей с немногочисленными крупными сульфидами (полученными, в частности, с помощью отжига).

При испытании в 0,5 н. FeCl_3 образцов аустенитной стали X18H10 , охарактеризованных в табл. 1, потери массы для чистой плавки были не намного (~ 2 раза) меньше, чем для за-

грязненной. Это обусловлено образованием почти на всех образцах отдельных очень крупных коррозионных очагов (миллиметровых размеров), главным образом по краям. Однако наряду с

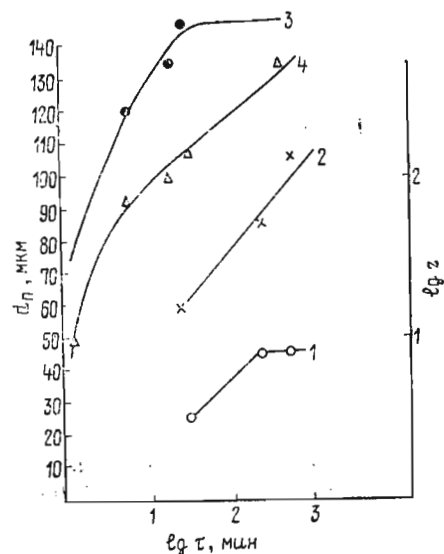


Рис. 11. Зависимость от времени максимального диаметра ($d_{\max}$) и числа (z) питтингов на стали X17H14 плавки А и В при поляризации электродов в 5 н. NaCl при 30°С постоянным анодным током $i=6 \cdot 10^{-5}$ А/см²:

1 - $d_{\max}$ (А), 2 - z (А), 3 - $d_{\max}$ (В), 4 - z (В)

увеличением числа питтингов на загрязненных плавках по сравнению с чистыми (в 36, 7 и 2 раза соответственно для X13, X18H10 и X17H14M3) для сталей без молибдена отмечено также увеличение максимального диаметра питтингов (для X13 и X18H10 — в 1,5 и 11 раз) и их максимальной глубины (соответственно в 3 и 10 раз). Очевидно, наиболее коррозионно-активные НВ до полного удаления их из питтингов могут ускорять развитие последних в различных условиях коррозии.

Следует, однако, учитывать возможную зависимость влияния сульфидных НВ на развитие питтингов от состава среды. В растворе NaCl + H₂O₂, в противоположность раствору FeCl₃, не наблюдалось явного различия стойкости к питтингу образцов чистой и загрязненной сульфидами стали X18H10.

Сопоставление результатов испытаний сталей X18H10 и X17H14M3 типов «0» и «МС» позволило заключить, что, независимо от загрязненности металла сульфидами, введение молибдена в хромоникелевый аустенит резко (на 2—3 порядка вели-

чины) уменьшает число питтингов, образующихся в FeCl₃. Однако влияние молибдена на рост питтингов существенно зависит от НВ. Введение Мо в сталь типа «МС» уменьшает максимальные размеры питтингов (глубину и диаметр) на порядок величины, тогда как в чистых плавках с Мо и без Мо эти характеристики практически не различаются. Кроме того, как видно из табл. 1, в случае загрязненной аустенитной стали легирование молибденом сдвигает потенциал питтингообразования в положительную сторону гораздо сильнее (на 350 мВ), чем в случае чистой стали (150 мВ). Относительные изменения потенциалов репассивации качественно аналогичны. Таким образом, одной из причин благоприятного влияния молибдена на устойчивость технических аустенитных сталей к питтинговой коррозии должно быть снижение им активирующего действия сульфидных включений. В случае молибденсодержащей аустенито-ферритной стали, как отмечено выше, повышение чистоты металла по НВ привело к некоторому увеличению глубины питтингов, образующихся в растворе FeCl₃.

3. ЛОКАЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛА У НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Как указывалось выше, локальный характер депассивации металла активирующими анионами предопределяется возможностью локального миграционного накопления анионов у наиболее быстро растворяющихся участков поверхности металла. Отсюда следует, что если питтинги возникают преимущественно на каком-либо определенном виде участков поверхности, например у включений, то эти участки должны растворяться с наибольшей скоростью и при потенциалах отрицательнее $\phi_{\text{по}}$, в частности в области устойчивого пассивного состояния. Этот вывод был полностью подтвержден опытами на образцах стали типа X17H14C2 [39, 65].

При анодной активации этой стали в хлоридных растворах питтинги возникали только у частиц НВ — большей частью сложных оксидо-сульфидов. В то же время после достаточно длительных (9—11 сут) выдержек образцов в естественно-аэрированных 0,1 н. растворах NaCl и NaJ, где сталь в условиях саморастворения имеет потенциал не менее чем на 0,3 В отрицательнее $\phi_{\text{по}}$, сохраняет устойчивое пассивное состояние и питтинги не образуются, при микроскопическом и микрорентгеноспектральном исследовании поверхности вокруг многих оксидо-сульфидных НВ были обнаружены кольца продуктов коррозии, практически отсутствовавшие на остальной поверхности. Следовательно, ускоренное растворение пассивной поверхности протекает именно в тех местах, которые при $\phi \geq \phi_{\text{по}}$ становятся центрами образования питтингов. Шуммер и Яник-Чахор [66] независимо наблюдали с помощью микроскопа точки локального

накопления хлорида у НВ на пассивной поверхности железа и стали типа Х18Н9 в слабощелочном хлоридном растворе, что также указывает на локальное растворение пассивного металла, окружающего НВ.

В более агрессивных средах преимущественное растворение металла по границам НВ выявляется уже непосредственно и с большей четкостью. Например, в 2,0 н. H_2SO_4 при $50^\circ C$ локальное растворение вокруг включений обнаруживается через сравнительно короткие промежутки времени. В этом растворе, из-за отсутствия в нем активирующих анионов, топография растворения стали, не осложненная возникновением и развитием питтинга, могла быть исследована в широком интервале потенциалов, соответствующем активному, переходному, пассивному и транспассивному состоянию поверхности. Микроскопические наблюдения показали, что во всех этих областях происходит усиленное

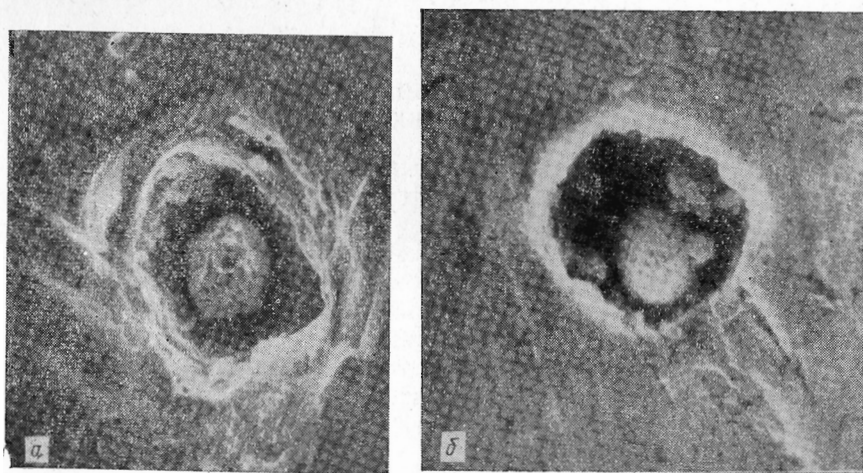


Рис. 12. Зоны усиленного локального растворения металла у частиц неметаллических включений, образовавшиеся при потенциостатических выдержках (30 мин) электродов из стали Х17Н14С2 в 2 н. H_2SO_4 при $50^\circ C$:

а — активная область, $\varphi = -0,15$ В ($\times 2000$); б — пассивная область, $\varphi = +0,45$ В ($\times 5000$)

растворение стали у включений, где выявляются многочисленные очаги локального растворения в разных стадиях развития — вплоть до углублений, по виду мало отличающихся от обычных питтингов, однако значительно меньших по размерам. Электронные микрофотографии таких углублений представлены на рис. 12*. Подобные питтингообразные очаги, в отличие от обыч-

* Образование таких очагов растворения в широкой области потенциалов при потенциостатической поляризации в хорошо электропроводном растворе исключает связь данного эффекта с действием НВ как «микрокатодов»

ных, активационных питтингов, получаемых в хлоридных и других растворах за счет локальной депассивации поверхности активирующими анионами, можно назвать безактивационными питтингами.

Определение максимальных диаметров последних позволило оценить максимальную скорость локального растворения стали у НВ, которая оказалась на 2 порядка величины выше, чем измеряемый (т. е. средний по поверхности) ток растворения металла. Такие эффекты вполне могут обеспечить избыточное миграционное накопление анионов у НВ. Следует в связи с этим подчеркнуть, что и при добавлении Cl^- -ионов к раствору серной кислоты в активной и пассивной области протекает процесс локального растворения стали у НВ. В то же время при достиже-

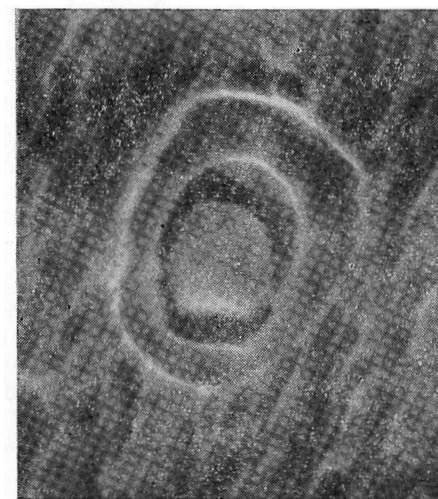


Рис. 13. Электронная микрофотография ($\times 1500$) локального растворения хрома у неметаллического включения (0,1 н. H_2SO_4 , $50^\circ C$, $\varphi = -0,4$ В, выдержка 15 мин)

нии потенциала питтингообразования, как и в нейтральном растворе $NaCl$, у НВ возникают обычные, активационные (депассивационные) питтинги. Максимальная скорость роста последних более чем на порядок величины превышает максимальную скорость роста безактивационных питтингов. В соответствии с [31] такое ускорение локального растворения вполне объяснимо: оно связано с изменением механизма локального растворения, в частности, с тем, что Cl^- -ионы каталитически ускоряют процесс ионизации депассивированных участков поверхности металла.

К настоящему времени существование «безактивационного» локального растворения у включений подтверждено уже для ряда металлов и сплавов при различных состояниях их поверхности; для пассивной пластины — в растворах HClO_4 и в щелочных растворах галлата натрия [67], для сплава Fe-35%Cr — в растворах серной кислоты в области катодной поляризации, для хромистых ферритных сталей X17 и X28 — в переходной и транспассивной области [75], для хрома — в активной области положительнее потенциала коррозии (рис. 13). Поэтому локальное растворение у включений следует считать, во всяком случае, не менее общей закономерностью, чем возникновение у НВ активационных питтингов.

4. ЛОКАЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛА У НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ И ОБЩАЯ КОРРОЗИЯ

Значение процессов локального растворения у НВ не исчерпывается их связью с обычным питтингообразованием и представляется более широким. На эту мысль наводит, например, давно известное [68] отрицательное влияние примесей серы (т. е. практически частиц сульфидов) в углеродистых сталях на их коррозионные свойства. Проведенные нами исследования указывают на необходимость в ряде случаев придавать самое серьезное значение зависимости механизма и скорости процессов так называемой общей («равномерной») коррозии от локального растворения металла вокруг НВ.

Отчасти это вытекает из экспериментальных данных [64], представленных на рис. 14, где показаны зависимости от потенциала тока анодного растворения стали X17H14C2 и числа « n » безактивационных питтингов на единицу площади поверхности металла в серной кислоте. Как видно, при изменении потенциала эти параметры изменяются симбатно. Отмечается также определенная корреляция между анодным током и размерами безактивационных питтингов, которые были наиболее крупными в области максимума $\varphi-i$ -кривой и при высоких токах в транспассивной области, а наиболее мелкими — в пассивной и катодной области. Отсюда следует, что при изменении потенциала величина наиболее быстро растворяющейся части поверхности стали, вероятно, не остается постоянной, а изменяется симбатно с током растворения металла. Проверка этого предположения представляет интерес для уточнения механизма растворения твердых технических металлов, поскольку обычно принимается, что потенциал влияет на состояние, но не на величину растворяющейся поверхности металла.

Уже на основании этих результатов допустимо предположение, что локальное растворение у включений может вносить определенный вклад в измеряемую скорость «равномерного» растворения металлов, например, в активной или пассивной обла-

сти. Более явно об этом свидетельствуют данные упомянутого выше исследования платины [67]. Ее анодное растворение в хлорной кислоте и в растворах галлата натрия наиболее быстро,

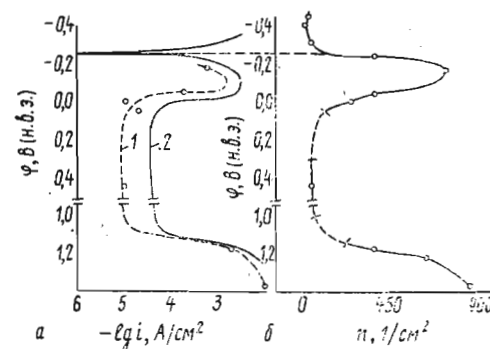


Рис. 14. Влияние потенциала стали X17H14C2 в 2 н. H_2SO_4 при 50° С;

а — на анодную плотность тока при стационарном (1) и потенциодинамическом (1,2 В/час, (2)) снятии анодной поляризационной кривой; б — на число безактивационных питтингов (n), образующихся при потенциостатических выдержках продолжительностью по 30 мин

с образованием безактивационных питтингов, протекало у окисных включений. При снижении же скорости растворения за счет добавки тиомочевины питтинги у включений не возникали, причем на НВ и вокруг них наблюдались толстые пленки ингибирующих продуктов разрушения добавки, не обнаруженные на остальной поверхности.

В рассматриваемом аспекте представляют интерес также данные Хенторна [29] об ускорении коррозии нержавеющей стали типа X13, X17 и X18H9 с высоким содержанием серы (0,25—0,35% S, для увеличения обрабатываемости) в целом ряде агрессивных сред при наличии в сталях сульфидных НВ с достаточно высоким содержанием марганца. Коррозионная стойкость таких сталей резко возрастала при снижении содержания марганца в металле ниже некоторого порогового значения, что было объяснено уменьшением содержания Mn в сульфидах и соответственно их коррозионной активности. Однако реальная топография растворения поверхности сталей в этой работе не была изучена, и электрохимические измерения почти не проводились.

Соответствующие данные других работ неоднозначны. Так, Уайлд и Армиджо [57] для высокочистых лабораторных плавок стали типа X14H14 установили возрастание скорости коррозии в ряде сред и критического тока пассивации ($i_{кр}$) в серной кислоте при увеличении содержания серы в металле. В то же время стойкость плавок даже с самыми высокими содержа-

ниями серы (до 0,17%) была выше, чем промышленных плавов стали того же типа, гораздо меньше загрязненных серой. Роль включений в указанных изменениях стойкости не выяснялась. По данным Уайлда и Грина [69], примеси Mn и особенно S в стали типа 18-9 независимо повышают величину $i_{кр}$ в серной кислоте. К аналогичным выводам приводят статистические данные Трозелиуса [69]. Однако в работах [70, 69] не было уделено должного внимания возможности связи влияния примесей Mn и S в стали; роль включений и их состава специально не рассматривалась. По Стерну [71], в случае железа примесь марганца (подобно меди) уменьшает вредное влияние примеси серы на коррозионную стойкость в серной кислоте. Вранглен [22] считает для железа включения FeS более опасными, чем MnS.

Наши исследования топографии локального растворения стали X17H14C2 [65] показали, что в активной области и в области питтингообразования локальное растворение наиболее быстро протекает у тех HB, которые содержат MnS, и гораздо медленнее у частиц сульфидов без марганца. Вытекающий отсюда вывод о наибольшей опасности марганецсодержащих оксидо-сульфидов был полностью подтвержден опытами [59] с серией плавов стали типа X18H10, в которую входили: упомянутая (табл. 1) плавка «0», содержащая практически только окисные включения; плавка «С» повышенной чистоты по марганцу (<0,2% Mn; 0,043% S), в которой сульфидные и оксидо-сульфидные HB почти не содержали Mn; плавка «М» повышенной чистоты по сере (1,3% Mn; 0,003% S), где содержание S в HB было резко пониженным, и упоминавшаяся плавка «МС», в которой имелось большое количество марганецсодержащих оксидо-сульфидов.

Потенциодинамические измерения в растворах серной кислоты при различных температурах показали, что пассивируемость плавов «0», «М» и «С» значительно выше, чем загрязненной одновременно серой и марганцем плавки «МС». Этот результат подтверждается стационарными измерениями в 0,1 н. H_2SO_4 при 50°С, где плавки «0», «М» и «С» склонны к самопассивации, а плавка «МС» в отсутствие поляризации корродирует в активном состоянии. Зависимости скорости растворения от потенциала в указанных условиях* (рис. 15) показывают, что для плавки «0» критический ток пассивации ($i_{кр}$) в 280 раз ниже, а критический потенциал пассивации и потенциал начала пассивной области на ≈ 250 мВ отрицательнее, чем для плавки «МС».** Поведение плавов «М» и «С» гораздо ближе к поведе-

* Получены с использованием анализа растворов на хром и железо фотокаториметрическим и атомно-абсорбционным методами

** На образцах, отличающихся повышенным содержанием частиц MnS (вместо оксидо-сульфидов), зарегистрировано значительное повышение анодного тока растворения и в пассивной области

нию плавки «0», чем плавки «МС». Так, критические потенциалы пассивации и потенциалы начала пассивной области для плавов «0», «М» и «С» практически одинаковы, величины $i_{кр}$ для плавов «М» и «С» всего в 2,5—3 раза выше, чем плавки «0». Испытания в 0,5 н. $FeCl_3$ показали, что и стойкость к пит-

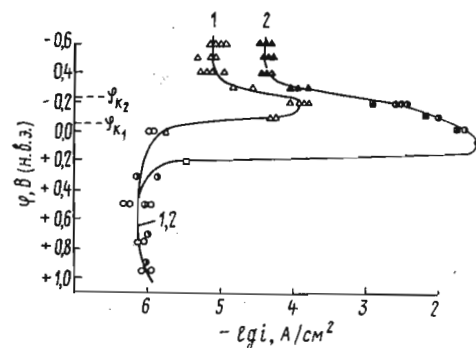


Рис. 15. Зависимости скорости растворения от потенциала для сталей X18H10 типа «0» (1) и «МС» (2) в 0,1 н. H_2SO_4 при 50°С. $\varphi_{к1}$ и $\varphi_{к2}$ — соответствующие потенциалы коррозии

тингу, оцениваемая по количеству и максимальным размерам питтингов, плавов «0», «М» и «С» весьма близка и значительно выше, чем плавки «МС».

Все эти данные указывают на решающую роль сульфидов марганца в снижении коррозионной стойкости нержавеющей стали. Об этом же свидетельствует исследование топографии растворения поверхности сталей, проведенное после выдержек электродов при одном и том же потенциале в активной области. Число очагов локального растворения на стали «МС» на порядок величины выше, чем на стали «0», причем у марганецсодержащих сульфидов в стали «МС» образуются широкие и со временем перекрывающиеся зоны травления, а вокруг окисных HB в чистой стали «0» — лишь сравнительно узкие мелкие канавки (рис. 16), и поверхность в целом сохраняет блеск. Таким образом, именно локальное растворение у марганецсодержащих сульфидных HB должно быть ответственным за наблюдаемое в довольно широком интервале потенциалов (рис. 14) существенное различие скоростей растворения исследованных сталей.

Согласно результатам опытов с другой серией плавов стали X18H10, марганецсодержащие оксидо-сульфиды образуются в стали и резко снижают ее пассивируемость и при значительно меньших количествах серы и марганца в металле по сравнению с имевшимися в плавке «МС». Это видно из сравнения анодных

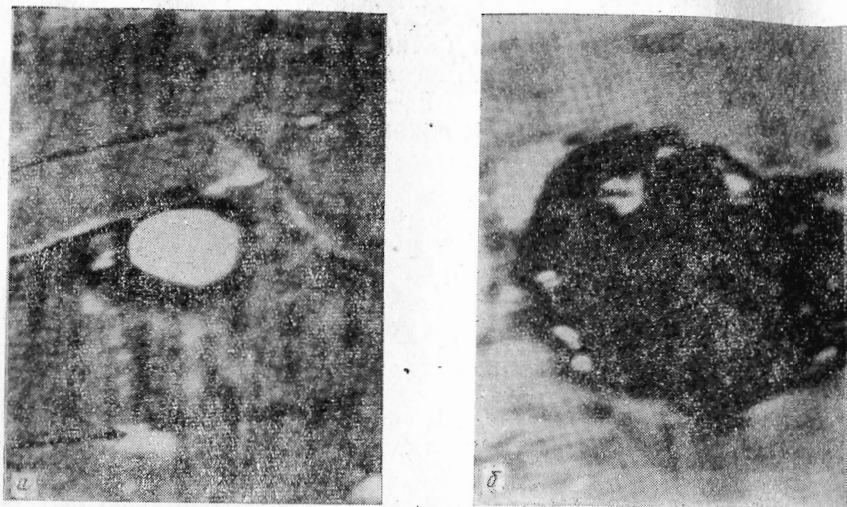


Рис. 16. Локальное растворение стали X18H10 «0» у окисного включения (а) и стали X18H10 «МС» у марганецсодержащего сульфидного включения (б). Выдержка электродов в 0,1 н. H_2SO_4 при $50^\circ C$ в активной области, $\varphi = -0,2$ В ($\times 800$)

потенциодинамических кривых (рис. 17), относящихся к чистой плавке (0,005% S, 0,06% Mn), где имелись только окисные НВ (Al_2O_3), и к плавкам, содержащим 0,026% S и 0,14% Mn;

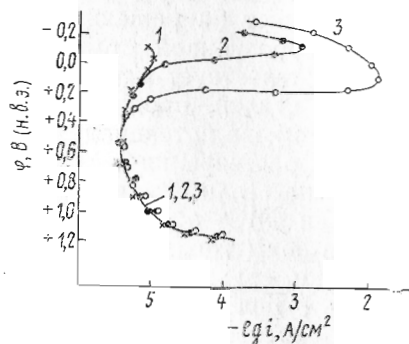


Рис. 17. Анодные потенциодинамические кривые (1,2 В/час) сталей X18H10 в 0,1 н. H_2SO_4 при $50^\circ C$. Примеси в стали, %:
1 — 0,005 S, 0,06 Mn; 2 — 0,026 S, 0,14 Mn; 3 — 0,025 S, 0,29 Mn

0,025% S и 0,29% Mn, где преобладали частицы MnS и оксиды (хромомарганцевая шпинель или Al_2O_3) в сульфидных оболочках. Очевидно, допускаемые ГОСТом и стандартом США содержа-

ния серы и марганца ($\leq 0,02-0,03\%$ S, $\leq 2\%$ Mn) в хромоникелевых аустенитных сталях в общем случае создают возможность ухудшения коррозионной стойкости металла в слабоокислительных средах и средах, вызывающих питтинговую коррозию.

Как и в рассмотренном выше случае питтинговой коррозии, отмечается явная зависимость влияния легирования молибденом на поведение стали в серной кислоте от загрязненности стали сульфидными НВ. Пассивационные характеристики (критический ток, критический потенциал пассивации, потенциал начала пассивной области) сталей X18H10 «0», X17H14M3 «0» и X17H14M3 «МС» весьма близки и в то же время значительно лучше, чем стали X18H10 «МС». Следовательно, в данном аспекте молибден дает наибольший положительный эффект при введении в загрязненный металл и менее эффективен при легировании чистой стали, т. е. роль молибдена при растворении стали в серной кислоте частично сводится к подавлению активирующего действия марганецсодержащих сульфидов. Напротив, в области так называемого аномального растворения ($\varphi < -0,4$ В, рис. 15) защитное действие молибдена отмечается для чистой стали.

На основе данных рис. 15 и высказанных соображений представляется очевидным, что при теоретической разработке фундаментальных механизмов активного растворения и пассивации (по крайней мере, для железа и сталей), не учитывающих локального растворения у НВ, можно опираться на экспериментальные данные только для металла достаточно высокой степени чистоты. Конкретным примером этому может служить также работа Окада и Хосои [72], которые показали, что для железа, загрязненного серой (0,062% S), в отличие от чистого железа, не соблюдается известная [74, 73] закономерность возрастания скорости активного электрохимического растворения с увеличением pH раствора.

С другой стороны, в результате влияния НВ механизмы коррозии, растворения и пассивации, разработанные для чистых металлов, могут оказаться частично или полностью непригодными для технических сталей.

Изложенное относится, в частности, и к широко исследуемому в последние годы процессу селективного растворения компонентов сплавов. При рассмотрении селективного растворения принимали, что оно протекает более или менее равномерно по всей поверхности твердого раствора. Однако эксперименты Княжевой и Каспаровой [75] с хромистыми сталями показали, что это не совсем так. Как было найдено с помощью радиоизотопных методов, в растворах серной кислоты в широком интервале потенциалов из хромистого феррита селективно растворяется железо. При исследовании поверхности электродов после опытов с помощью микрозонда было установлено (рис. 18), что обогащение поверхности хромом (а также связанным с ним кислоро-

дом) наиболее четко выявляется для участков металла, непосредственно прилегающих к включениям и растворяющихся с наибольшей скоростью, и гораздо более слабо выражено на остальной поверхности стали. Обогащение поверхности хромом

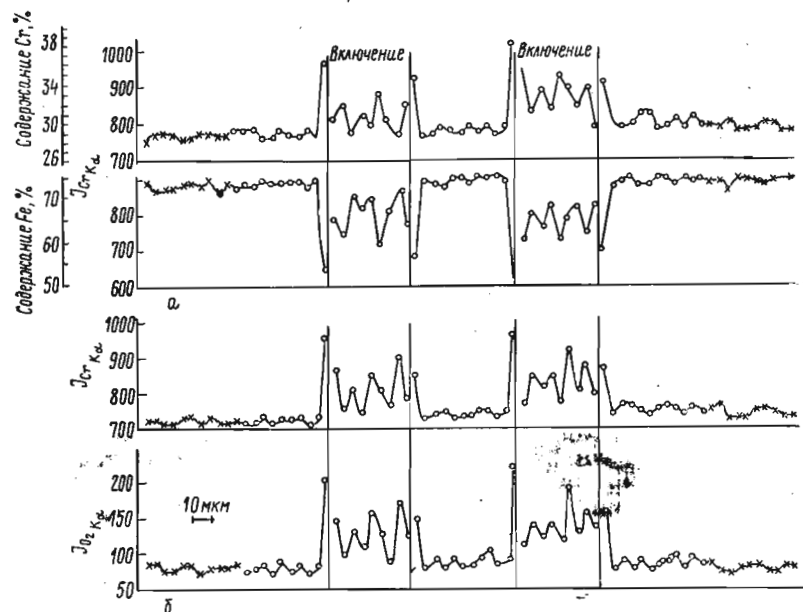


Рис. 18. Данные рентгеноспектрального микроанализа поверхностных слоев стали X28 после анодной поляризации (1 н. H_2SO_4 , $\varphi=1,22$ В, 6,5 час, $40^\circ C$): а — I (I) для $Cr_{K\alpha}$ и $Fe_{K\alpha}$; б — I (I) для $Cr_{K\alpha}$ и $O_{K\alpha}$

должно тормозить растворение металла в пассивной области, и можно думать, что этот эффект является одной из причин, приводящих к замедлению во времени локального растворения нержавеющей стали у включений. По-видимому, с процессами такого рода частично связаны [75] периодические колебания скоростей растворения сплавов и парциальных скоростей растворения отдельных их компонентов во времени. Например, периоды роста тока могут быть обусловлены обнажением новых включений, а периоды спада тока — репассивацией металла у НВ по механизму селективного растворения.

Рассмотренные данные о взаимосвязи растворения и пассивации с локальным растворением металла у НВ относятся в основном к условиям, исключающим влияние катодного процесса. Однако, как будет видно из дальнейшего, локальное растворение у НВ вызывается такими особенностями структуры металла и состава приэлектродного слоя раствора в данных зонах поверхности, которые могут изменять и скорость катодной реакции. Нельзя исключить также, что на некоторых достаточно

электропроводных включениях перенапряжение восстановления окислителей (H^+ -ионов и др.) может быть ниже, чем на металле. Так, в гальванопаре «железо—сульфид железа», работающей в деаэрированных хлоридных растворах, сульфид служит катодом, причем э. д. с. достигает 10—30 мВ [76]. Указанные причины могут приводить к ускоренному протеканию катодной реакции на участках металла, окружающих НВ, либо на самих НВ. Например, скорость выделения водорода на чистой стали X17H14M3 (типа «0») в довольно широком (~ 200 мВ) интервале потенциалов отрицательнее $\varphi_{корр}$ примерно в 4 раза ниже, чем на такой же стали, загрязненной сульфидами марганца (тип «МС»).

Поэтому влияние НВ на поведение металла в условиях саморастворения в общем случае может быть связано с ускорением как собственного процесса растворения, так и катодной реакции. Подавляющее большинство опубликованных данных о коррозионном действии НВ относится именно к условиям саморастворения и поэтому почти не дает информации о механизме наблюдаемых явлений. В то же время такие исследования представляют практический интерес с точки зрения оценки зависимости коррозионной стойкости металла от НВ. Последние работы такого типа показывают стимулирующее влияние искусственных включений Al_2O_3 на коррозию железа в серной кислоте [77], возможность значительного снижения скорости коррозии железа путем модификации оксидо-сульфидных НВ добавками в металл церия [150], а также отмечают благоприятное влияние рафинирующих переплавов (особенно электроннолучевого), которые, как известно, очищают металл от НВ, на коррозионную стойкость низколегированных сталей [78].

Независимо от механизма, коррозию металла, вызываемую НВ в активной, пассивной областях и некоторых других условиях, нельзя рассматривать как равномерную лишь на том основании, что при ней не возникает отдельных особо локализованных коррозионных разрушений. С учетом приведенных данных (рис. 12, 13, 16) и классификации Томашова и Черновой [79] коррозию, вызываемую включениями следует считать микроне-равномерным процессом. Механизм такого процесса, как и межкристаллитную коррозию, можно понять только с учетом структурно-химической гетерогенности металла.

5. МЕХАНИЗМ ЛОКАЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ И ПИТТИНГОВАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛА У НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Наиболее распространенными причинами локального растворения металла у НВ могут быть локальная деформация, повышающая электрохимическую активность металла, и активирующее действие продуктов растворения включений.

5.1. Локальная деформация

По современным представлениям [80], локальная деформация металла вокруг НВ может происходить за счет различия коэффициентов термического расширения металла и включения, в результате фазовых превращений в металле или во включении, сопровождающихся изменениями объема, а также при выделении частиц неметаллических фаз из твердого раствора.

Например, коэффициент термического расширения для включений Al_2O_3 и муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ соответственно на 32 и 62% меньше, чем для железа [81]. Поэтому при охлаждении металл будет сжимать такие включения, а в нем самом возникнут растягивающие напряжения. В процессе охлаждения металла с включениями SiO_2 вначале стеклообразный кремнезем превращается в α -кристобалит, а последний при более низких температурах ($\sim 250^\circ C$) — в β -кристобалит, причем объемный эффект составляет +3,7%, и в металле у НВ возникают напряжения сжатия [82]. Значительные объемные эффекты возможны при образовании ряда неметаллических фаз в твердой матрице (например, при росте частиц фаялита $2FeO \cdot SiO_2$ — 43% [82]). По некоторым данным [83], при выделении частиц нитрида $Fe_{16}N_2$ в железе могут развиваться напряжения порядка 10^3 кгс/мм². В этой зоне металла у НВ, где напряжения превышают предел текучести, происходит генерирование дислокаций [81].

К настоящему времени благодаря ряду исследований [84—91] уже накоплено значительное количество данных о генерировании дислокаций у НВ в металлах и разработан [92—96] ряд вопросов теории этого процесса. Следует подчеркнуть, что у НВ скапливаются скорее всего не чистые, а декорированные примесями дислокации. На это указывает, в частности, обнаруженное Голиковым и Молотилковым [88] усиленное травление металла у НВ в монокристаллах сплава Fe—Si специальным реактивом, который выявляет дислокации, декорированные углеродом. Кроме того, зона в поле упругих напряжений вокруг НВ может обогащаться или, напротив, обедняться примесными атомами (например, углерода, азота, серы, кремния) [80].

Размеры зоны напряженного металла вокруг НВ зависят от величины и природы НВ и могут быть весьма значительными. Согласно [87], напряжения фазового наклепа в стали убывают с расстоянием R от включения по закону

$$\sigma \sim \left(\frac{R_0}{R}\right)^3$$

(R_0 — радиус включения), причем при $(R_0/R) > 1,5$ напряжения превосходят предел текучести. Из данных [97], полученных для стали 12ХМФ методом микротермо-э. д. с., также следует, что напряжения у НВ возрастают с размером включения. Как

наблюдалось, напряжения обычно охватывают зону металла у НВ размером в одно зерно, но иногда и 2—3 зерна (150—200 мкм), причем у силикатных НВ напряжения выше, чем у частиц глинозема. Для литой титановой губки, полученной магнетермическим методом, повышенная микротвердость металла вокруг частиц окислов и нитридов (или оксинитридов) титана наблюдалась на расстояниях до 1 мм от НВ [98]. Отчасти это может быть связано с повышенной концентрацией атомов внедрения. По мнению авторов [77], при достаточно большом числе окисных НВ в металле происходит перекрытие полей напряжений от отдельных частиц, ведущее к миграции дислокаций из зон взаимного наложения полей.

Большое значение для величины и распределения напряжений вокруг НВ должны иметь, помимо размеров, форма, строение и деформируемость НВ. Вероятно, у остроугольных пластинчатых НВ возможна большая концентрация напряжений, чем у сферических. Из работы Бручсбэнка [99] следует, что мягкие сульфидные оболочки, окружающие твердые окисные включения типа $mCaO \cdot nAl_2O_3$, могут способствовать релаксации напряжений на границе металл—НВ. При снижении отношения (O/S) для включений типа « Al_2O_3 в оболочке MnS » такая релаксация уменьшает напряжения в решетке матрицы вокруг НВ вплоть до полного их устранения.

Скопление структурно-химических дефектов, особенно декорированных дислокаций на границе металл—НВ и в прилегающей зоне металла, должно приводить к увеличению электрохимической активности металла и, вероятно, снижению защитных свойств пассивирующего слоя на данных участках поверхности. Эффект образования ямок травления на дислокациях широко используется в исследованиях металлов и других твердых тел. Согласно [100], металл в ядре дислокации настолько насыщен энергией деформации, что состояние решетки здесь подобно очагу локального плавления. Из теоретического анализа [100] следует, что скорость ионизации металла в ядре дислокации может быть на 2 порядка величины больше, чем в области правильной кристаллической решетки.

Можно предположить, что в зоне повышенной плотности дислокаций у НВ зародыши отдельных ямок травления могут сливаться, образуя участок почти сплошного растворения, распространяющийся от всего или части периметра границы металл—НВ. Рассматривая скопление дислокаций у НВ как «очаг плавления», Гутман [100] показал совпадение с экспериментальными данными расчетных значений локального сдвига потенциала металла у НВ. Как нам представляется, описанным механизмом можно объяснить локальное растворение у многих окисных, труднорастворимых сульфидных и некоторых других НВ, создающих достаточно сильные локальные искажения структуры металла.

В этом аспекте представляет интерес работа [151]. При исследовании топографии анодной активации (в диметилсульфоксидном растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{HClO}_4 + 1$ М $\text{NaClO}_4 + 5\%$ H_2O) никелевого покрытия толщиной ~ 200 мкм, нанесенного на Pt-подложку, наблюдалось образование питтингов в тех точках поверхности осадка, под которыми находились включения в платиновой подложке (рис. 19). По-видимому, и

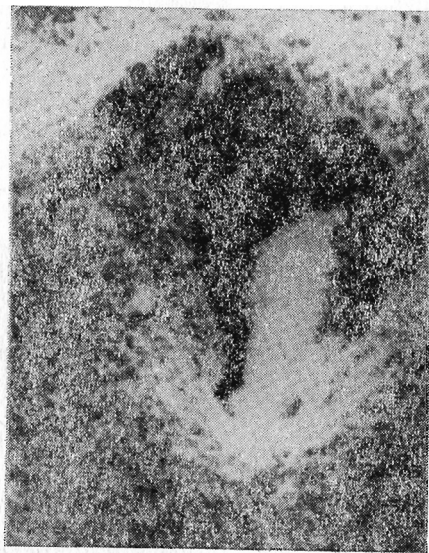


Рис. 19. Питтинг в электролитическом Ni-покрытии толщиной 200 мкм, образовавшийся над частицей включения в платиновой подложке ($\times 2000$). Анодная активация при потенциале $+0,35$ В в диметилсульфоксидном растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{HClO}_4 + 1$ М $\text{NaClO}_4 + 5\%$ H_2O

на довольно далеких расстояниях НВ создают искажения в структуре растущих кристаллов осадка.

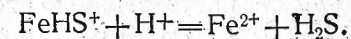
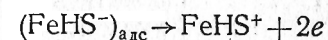
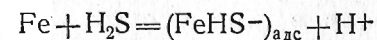
В качестве способов защиты от коррозии, вызываемой локальными напряжениями у НВ, могут, вероятно, использоваться снижение загрязненности металла включениями (особенно наиболее твердыми и наиболее сильно отличающимися от металла по коэффициенту термического расширения), отжиг, а также модификация элементами (например, редкоземельными металлами), способствующими измельчению и сфероидизации НВ.

5.2. Активирующее действие продуктов растворения включений

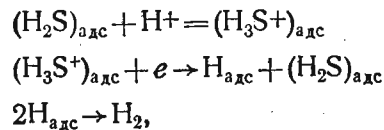
Хор и Гэвенхенд [101], по-видимому, впервые предположили, что сульфид-ионы, переходящие в раствор из включений, могут при последующей адсорбции ускорять анодный процесс растворения стали. По предложенной позднее гипотезе Вранглена [20, 22], начальная стадия развития питтингов у сульфидных включений в углеродистой стали обусловлена тем, что окружающая матрица загрязнена большим количеством химически активных мельчайших сульфидных частиц. Растворение их приводит к достаточно высокой местной концентрации сульфид-ионов, каталитически ускоряющих анодный процесс, а также реакцию выделения водорода. Позднее такие коррозионно-активные зоны с дисперсными сульфидами вокруг крупных включений MnS в малоуглеродистых сталях были экспериментально обнаружены, но лишь в образцах, быстро охлажденных с температур $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$ [102].

Что касается обычной питтинговой коррозии, вызываемой Cl^- -ионами или другими депассивирующими анионами раствора при достижении потенциала питтингообразования, то мнение о решающей роли сульфид-ионов из включений в этом процессе трудно признать убедительным; экспериментальные подтверждения своей гипотезы Вранглен не привел. Однако сама идея об активирующем действии на металл сероводорода или сульфид-ионов, переходящих в раствор из включения, представляется правильной, особенно если учитывать, что эти реагенты могут существенно ускорять растворение металла уже при очень низких концентрациях в растворе ($\sim 10^{-5}$ М в случае нержавеющей стали).

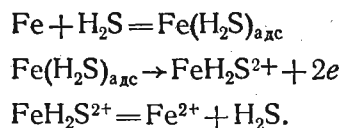
Стимулирующее действие растворенного в электролитах сероводорода на коррозию конструкционных сталей (так называемая «сероводородная коррозия») в условиях добычи и переработки нефти и газа известно уже давно [103]. Детальная разработка представлений об ускорении катодного и анодного процессов коррозии железа сероводородом проводилась Иофа с сотр. [104—107]. Ускорение обоих процессов объяснено адсорбцией на металле HS^- -ионов, образующихся при диссоциации H_2S и создающих отрицательный ψ_1 -потенциал. Для процесса ионизации металла дополнительное ускорение связано с каталитическим действием промежуточных поверхностных комплексов $(\text{FeHS}^-)_{\text{адс}}$:



Антропов и Панасенко [108] допускают возможность стимулирующего действия на коррозию HS^- - или S^{2-} -ионов в слабых, нейтральных и щелочных средах, однако считают, что в кислых средах, где наиболее устойчивы молекулы H_2S , именно они выступают в роли катализатора. Предполагается, что катодный процесс частично протекает с образованием иона сульфид-иона:



а анодный — с образованием комплекса $\text{Fe}(\text{H}_2\text{S})_{\text{адс}}$



Скорость каждого из указанных трех процессов прямо пропорциональна концентрации сероводорода.

Не касаясь здесь деталей механизма, можно предположить, что если образование сульфид-ионов или H_2S при растворении сульфидного включения приводит к достаточному повышению концентрации этих реагентов вблизи НВ, то становится возможным локальное растворение металла на этих участках. Такое растворение может быть обусловлено ускоренной ионизацией активного или активацией пассивного металла, а при потенциале коррозии (саморастворения) — и ускоренным восстановлением H^+ -ионов.

Имеется ряд доказательств справедливости такого предположения. Как указывалось выше, в нержавеющей стали наиболее опасны с коррозионной точки зрения марганецсодержащие сульфиды, а в углеродистых сталях [18, 20—22] — включения MnS и FeS . Именно эти сульфиды наиболее растворимы в электролитах и должны являться наиболее интенсивными источниками H_2S или сульфид-ионов (произведения растворимости MnS и FeS составляют соответственно $\sim 10^{-13}$ и $\sim 10^{-17}$, сульфида никеля $\sim 10^{-21}$ — 10^{-26} , меди (II) — $\sim 10^{-40}$ и т. д.). Для случая нержавеющей стали в растворах H_2SO_4 (активная область) и FeCl_3 мы наблюдали, что марганецсодержащие сульфиды растворяются значительно быстрее всех остальных НВ, включая безмарганцевые сульфиды. По упомянутым данным Хенторна [29], коррозионная активность имеющихся в нержавеющей сталях сульфидов типа $(\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_z)\text{S}$ может резко снижаться при уменьшении содержания марганца в этих включениях. В наших опытах [65] наиболее быстрое локальное растворение нержавеющей стали X17H14C2 в растворах H_2SO_4 и $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ в ак-

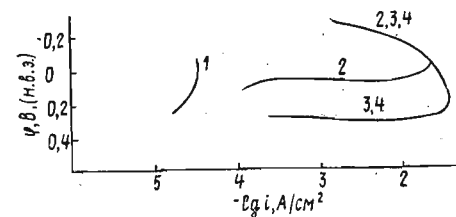


Рис. 20. Анодные потенциодинамические кривые (1,2 В/час) стали X18H10 типа «0» (1, 3) и «МС» (2, 4) в 0,1 н. H_2SO_4 (1, 2) и в 0,1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4 \cdot 10^{-4}$ н. Na_2S (3, 4) при 50°C

тивной области и в области питтингообразования наблюдалось у частиц марганецсодержащих сульфидов. У таких включений, в отличие от других НВ, образуются особенно широкие очаги растворения (рис. 16), что должно быть связано с распространением сульфид-ионов (или H_2S) в приэлектродном слое вдоль поверхности металла от НВ. С качественной стороны ясно, что чем быстрее растворяется сульфидное включение, тем быстрее может растворяться окружающий металл.

Введение сульфид-ионов в раствор в определенном интервале потенциалов резко ускоряет активное растворение чистой нержавеющей стали (типа X18H10 «0») и практически не изменяет скорость анодного процесса на загрязненной марганцем и серой стали X18H10 «МС» (рис. 20). Напротив, добавка к раствору достаточных количеств окислителей (KMnO_4 , H_2O_2), которые могут окислять сульфид-ионы до серы, тормозит активное растворение стали X18H10 «МС» в широкой области потенциалов значительно сильнее, чем чистой стали X18H10 «0» (табл. 2).

Таблица 2

Отношения скоростей растворения и коэффициенты ингибирования γ для сталей X18H10 типа «0» и «МС» в растворах 0,1 н. H_2SO_4 и 0,1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{M}$ H_2O_2 при 50°C

ϕ , В (н. в. э.)	Концентрация H_2O_2 , М	$\frac{i_{\text{MC}}}{i_0}$	$\gamma_0 = \frac{i_0 \text{H}_2\text{O}_2}{i_0}$	$\gamma_{\text{MC}} = \frac{i_{\text{MC}} \text{H}_2\text{O}_2}{i_{\text{MC}}}$
-0,60	0 1	5 ~1	— ~2	— 9,4
-0,20	0 1	25 ~1	— 20	— 380
+0,05	0 1	9600 ~1	— ~1	— 7600
+0,20	0 1	~1 ~1	— ~1	— ~1

В частности, при потенциале $+0,05$ В, при котором сталь «0» уже пассивна, а сталь «МС» еще активно растворяется, добавка перекиси практически не влияет на скорость растворения первой стали, но уменьшает скорость растворения второй стали в $\sim 10^4$ раз. Очевидно, как пассивация технических сталей, так и действие окислителей на этот процесс могут быть тесно связаны с окислением продуктов растворения сульфидных НВ.

Исходя из представлений о сульфидно-каталитическом механизме действия НВ, Вранглен предположительно указал следующие возможные методы повышения коррозионной стойкости сталей:

а) Легирование элементами с большим сродством к сере, чем марганец, которые образуют в металле сульфиды, труднорастворимые в электролитах (хром, титан, ванадий). Такие элементы должны уменьшать переход в раствор электролита сульфид-ионов из НВ.

б) Легирование элементами, которые образуют труднорастворимые в электролитах сульфиды, но имеют меньшее сродство к сере, чем марганец. Такие элементы в стали находятся в матрице либо в растворенном состоянии (Cu, W, Ni, Mo), либо в виде металлических включений (Pb). Переходя в электролит в процессе коррозии, катионы таких металлов связывают сульфид-ионы, образующиеся из легкорастворимых сульфидов, и тем самым резко снижают концентрацию активатора в приэлектродном слое.

в) Введение в раствор электролита катионов металлов, образующих труднорастворимые сульфиды (Ni, Co, Zn, Sn, Cu и др.).

Вранглен в качестве подтверждения таких рекомендаций упоминает лишь известные факты увеличения атмосферостойкости углеродистых и кислотостойкости нержавеющей сталей при легировании медью, а также разработанную фирмой «Сандвик» сталь с высоким содержанием серы (для повышения обрабатываемости), в которую для «нейтрализации» отрицательного влияния серы на коррозионную стойкость вводят титан и медь. В самое последнее время сообщено об уменьшении локальной коррозии углеродистой стали у сульфидных включений при легировании металла небольшими добавками Cu и Cu+Ti (в отличие от добавок Zr, Nb, Cr и Cr+Cu+Ti) [109], Ni и Cu (в отличие от Cr и Al) [110]. Однако причины защитного действия меди, а в данном аспекте и титана в сталях изучены недостаточно и могут быть различными.

Что касается молибдена, то легирование им, действительно, сообщает стали большую устойчивость к активизирующему действию сульфид-ионов или H_2S , переходящих в раствор из включений или добавляемых к раствору. Как отмечалось, введение мо-

либдена в аустенитную нержавеющую сталь существенно улучшает пассивационные характеристики, если металл загрязнен серой и марганцем, и меньше влияет на эти характеристики для чистой стали в серной кислоте. В пользу возможности «противосульфидного» механизма действия молибдена свидетельствует и тот наблюдавшийся нами факт, что добавление сульфида натрия к серной кислоте значительно снижает коррозионные потери самого молибдена, а также тормозит анодный процесс на молибдене в той же области потенциалов, в которой сульфид-ионы активируют нержавеющую сталь (рис. 21). Снижению активизирующего действия сульфид-ионов или H_2S для сталей с Mo может способствовать и установленное в работе [111] обогащение поверхностного слоя стали молибденом в процессе активного растворения. Однако пока не ясно, обусловлено ли действие молибдена осаждением сульфида в приэлектродном слое или процессами на поверхности стали. По данным Бреннерта [112], содержащие Mo^{3+} продукты растворения хромоникель-молибденовой стали в соляной кислоте взаимодействуют с сероводородом в объеме раствора весьма медленно.

Для сталей, содержащих активные сульфидные включения, может быть эффективна также ингибиторная защита с использованием добавок к раствору, окисляющих сульфид-ионы, или специальных органических ингибиторов [108], сильнее тормозящих коррозию в присутствии сероводорода и используемых для защиты от сероводородной коррозии. По-видимому, для загрязненных сульфидами сталей защитные концентрации окислительных ингибиторов больше, чем для чистых сталей. Напротив, защитные концентрации органических ингибиторов, эффективность которых значительно повышается в присутствии H_2S , для загрязненной стали могут оказаться ниже, чем для чистой.

Вопрос о механизме действия сульфидных включений в случае питтинговой коррозии более сложен. Судя по работам шведских авторов [22, 113], необходимо принимать во внимание возможность анодного окисления MnS при потенциалах положительнее $+0,2$ В в кислых и $-0,1$ В в нейтральных растворах. Как было показано Эклундом [113], при анодной поляризации MnS в нейтральном растворе (0,1 н. NaCl), начиная с потенциала $+0,2$ В, на поверхности электрода обнаруживаются

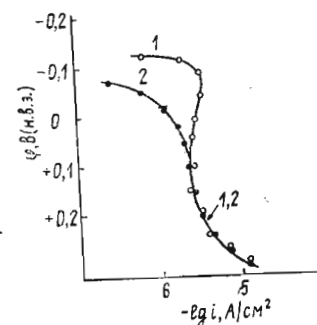
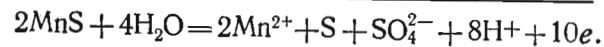
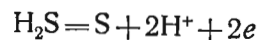
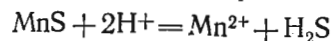
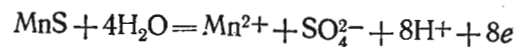


Рис. 21. Анодные потенциодинамические кривые (1,2 В/час) молибдена в 0,1 н. H_2SO_4 (1) и в 0,1 н. $H_2SO_4 + 0,05$ н. Na_2S (2) при $50^\circ C$

микроскопические шарики серы, образование которой, вероятно, связано с реакциями:



С учетом этого, по мнению Вранглена [22], каталитическое действие сульфид-ионов (или H_2S) следует учитывать только в случае питтинговой коррозии углеродистых сталей, при потенциалах протекания которой сульфид не окисляется.* Предполагается, что матрица вокруг обычных (микроскопических размеров) сульфидных НВ загрязнена мельчайшими частицами сульфидов, которые и в нейтральных электролитах имеют достаточно высокую растворимость. Эти мельчайшие частицы и являются основным источником сульфид-ионов, которые ускоряют растворение металла, что и приводит к зарождению питтинга у НВ. Стадия роста питтинга связывается преимущественно с реакцией растворения Fe, в которой участвуют OH^- -ионы.

В случае нержавеющих сталей Вранглен считает причиной зарождения питтингов у сульфидных НВ процесс анодного растворения и окисления сульфидов, который приводит к обнажению прилегающего к НВ металла, не защищенного пассивной пленкой, а также к локальному подкислению раствора за счет образования H_2SO_4 и H_2SO_3 . Эклунд подчеркивает, что под действием анодной поляризации ввиду низкой электропроводности сульфида может растворяться лишь тонкий слой его, непосредственно примыкающий к металлу. Это приводит к образованию микрощели между металлом и сульфидом, при достаточном подкислении раствора в которой (ввиду гидролиза продуктов растворения металла и сульфида) прекращается пассивация металлической «стенки» щели и начинается развитие питтингов. Шклярска-Смяловска [19] в качестве одной из причин питтингообразования у НВ типа «оксид в сульфидной оболочке» рассматривает образование щели между металлом и оксидом (в результате растворения оболочки), которая облегчает депассивацию. Однако Карлберг [56] показал, что предварительное растворение сульфидной оболочки вокруг карбидных включений не способствует, а препятствует анодной активации. По Карлбергу, решающее значение для возникновения питтинга имеет

* Судя по данным [112, 114], добавление сульфид-ионов или H_2S к хлоридным растворам может вызывать также активацию пассивных нержавеющих сталей в области достаточно отрицательных потенциалов, где «хлоридные» питтинги еще не возникают

обнажение незапассивированной поверхности металла в процессе растворения сульфида.

Несомненно, что ускоряющее действие сульфидных НВ на растворение металла при потенциалах положительнее $+0,2$ В может быть слабее, чем в активной области. Об этом свидетельствует совпадение в пределах ошибки опыта скоростей растворения пассивных сталей $i_{\text{п}}$ X18H10 типа «0» и «МС» (рис. 15), что может быть объяснено анодным окислением сульфид-ионов или H_2S (однако выше отмечалось, что возрастание $i_{\text{п}}$ при увеличенном содержании MnS в стали все же возможно).

Однако в приведенных гипотезах недостаточно учитывается тот принципиальный факт, что включения обычно не являются причиной питтингообразования, а лишь облегчают этот процесс, который вызывается Cl^- -ионами или другими активирующими анионами раствора. До достижения потенциала питтингообразования, определяемого, в частности, природой и концентрацией активирующих анионов, никакие «самостоятельные» эффекты типа локального подкисления, образования микрощели с открытием незапассивированной поверхности металла не могут привести к возникновению стабильных питтингов. О вспомогательной роли указанных эффектов свидетельствует, например, тот факт, что потенциалы образования питтингов у марганецсодержащих сульфидов не так уж сильно сдвинуты в отрицательную сторону по сравнению с соответствующими величинами для депассивации нержавеющей стали у окисных НВ (табл. 1) и для депассивации чистого металла без включений в случае железа [18]. Кроме того, как указывалось выше, при определенных условиях стабильные питтинги на сталях X17H14+Si образовывались раньше у частиц SiO_2 , а не у оксидо-сульфидов.

В изложенных гипотезах исключается из рассмотрения возможность активирующего действия сульфид-ионов (или H_2S) на пассивный металл. Однако из термодинамической возможности анодного окисления MnS еще не следует, что скорость этого процесса обязательно достигает столь высоких значений, при которых сульфид-ионы в приэлектродном слое у НВ полностью отсутствуют. Следует учитывать, что и в активной области сульфид-ионы могут выводиться из зоны реакции за счет связывания катионами легирующих металлов с намного более низкой растворимостью сульфидов, чем у MnS или FeS*. По предположению авторов работы [53], молибден в стали может тормозить рост питтинга за счет образования молибдат-ионов при растворении металла (что возможно, если потенциал дна питтинга находится в области перепассивации молибдена).

* На это указывает многократно наблюдавшееся нами с помощью микронзонда наличие повышенных количеств серы (очевидно, в форме сульфидных осадков) вокруг очагов локального растворения у марганецсодержащих сульфидов (рис. 22)

Проявление и интенсивность этого эффекта могут существенно зависеть от конкурирующей адсорбции между молибдат- и сульфид-ионами (или молекулами H_2S).

Наконец, потенциалы питтингообразования для железа в разбавленных галогенидных растворах могут достигать значений 0,25—0,50 В [115], т. е. находиться в области, где, как и для нержавеющей стали, возможно анодное окисление MnS .

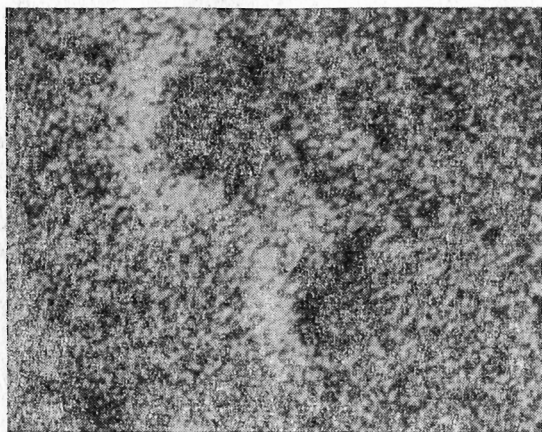


Рис. 22. Снимок в характеристических рентгеновских лучах серы ($K\alpha$) ($\times 800$) участка локального растворения у сульфидного включения на поверхности стали X17H14C2 (2 н. H_2SO_4 , 50° С). Светлые участки соответствуют повышенному количеству серы

Очевидно, для выяснения истинного механизма облегчения питтинговой коррозии у сульфидных НВ необходимы специальные дополнительные исследования. В то же время можно предположить, что совместное действие активации сульфид-ионами, которые, вероятно, в небольших количествах могут находиться у НВ даже в условиях протекания анодного окисления, обнажения незапассивированного металла и локального подкисления приводит к ускоренному локальному растворению металла у НВ в пассивной области независимо от присутствия активирующих анионов раствора. Однако в присутствии таких анионов они будут скапливаться за счет миграционного переноса, в первую очередь, у сульфидных НВ, где локальные токи растворения могут быть наибольшими. При достаточном повышении потенциала в этих местах раньше, чем в других, должны быть достигнуты столь высокие концентрации галогенидов, которые

могут предотвратить репассивацию зародышей питтингов и, согласно [31], обеспечить возможность протекания ионизации металла с участием активирующих анионов в качестве катализатора. Для достижения достаточных скоростей локального растворения и критических концентраций галогенидов у окисных НВ и на других участках поверхности в обычных условиях необходимы, вероятно, более высокие потенциалы.

В развивающихся питтингах раствор постепенно подкисляется и потенциал сдвигается в отрицательную сторону, что должно приводить к ускорению химического растворения сульфида, замедлению его анодного окисления и соответствующему росту концентрации сульфид-ионов в полости питтинга. Более быстрый рост активационных питтингов у марганецсодержащих сульфидов в сталях без молибдена, наблюдавшийся нами на опыте, можно поэтому объяснить дополнительным ускорением ионизации металла сульфид-ионами из НВ.

Как предполагают некоторые авторы [8, 19, 116], питтингообразованию у НВ могут способствовать микротрещины и микрополости на границах металл—НВ, образующиеся в процессе охлаждения затвердевшего металла, при термической обработке

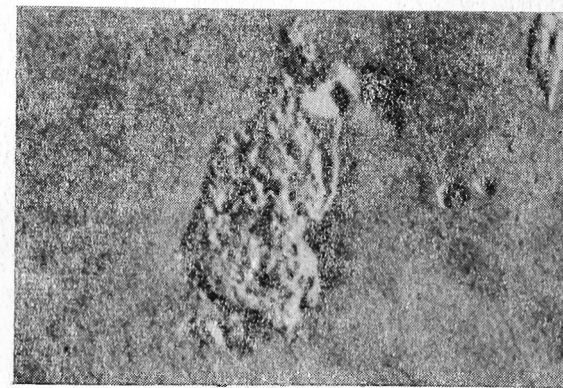


Рис. 23. Неметаллическое включение со щелями на части периметра на исходной (полированной) поверхности стали X17H14C2 ($\times 12\,000$)

и деформации. Считают, что образование трещин весьма вероятно у частиц Al_2O_3 и богатых этим окислом шпинелей и алюминатов при невысоких температурах горячей деформации стали [116]. В изучавшихся нами нержавеющих сталях микрощели наблюдались (рис. 23), но сравнительно редко. По-видимому, более вероятны субмикроскопические размеры таких дефектов.

Возникновение микрощелей и микрополостей наиболее вероятно у крупных остроугольных включений, которые создают наибольшие напряжения в металле, могущие привести к разрывам по границе с НВ. Однако значение первичных дефектов такого рода может уменьшаться в результате образования и расширения микрощелей между металлом и НВ в самом процессе коррозии (за счет растворения металла или НВ).

Если мельчайшие микрощели на границах НВ и существуют, то не они являются причиной ускоренного растворения в активной области и затрудненной пассивации сталей, загрязненных марганецсодержащими сульфидами. Из приведенных данных Карлберга [56] следует, что микрощели между металлом и НВ не облегчают зарождение питтингов. Тем не менее, если на исходной поверхности металла у крупных НВ имеются многочисленные глубокие щели, роль их в процессах растворения пассивного металла и питтингообразования требует специального выяснения. Опасность микрополостей у НВ как коллекторов водорода отмечается ниже.

6. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ И ДРУГИЕ ВИДЫ КОРРОЗИИ

Значение НВ для других видов коррозии — межкристаллитной (МКК), коррозии под напряжением, водородного охрупчивания — представляется пока более проблематичным. Отчасти это обусловлено слабой изученностью данного вопроса и недостаточной определенностью части имеющихся экспериментальных данных.

Так, в работе [118] отмечено, что несоблюдение оптимального режима сварки стали X18H10T, приводящее к некоторому увеличению количества НВ в металле шва, вызывает увеличение потерь массы сварных образцов в 1,5—2 раза при стандартных испытаниях на МКК. Однако связь между НВ и развитием МКК не прослежена. Отмечено, что сульфидные включения увеличивают устойчивость сплава инконель к МКК в горячих растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ за счет сдвига потенциала коррозии в область стимулируемого сульфидами активного растворения [119]. Отмечена возможность МКК азотсодержащих сталей за счет связывания хрома в нитриды, выделяющиеся по границам зерен [120]. Высказывалось мнение [121], что выделение некоторых азотсодержащих включений в стали X20H35B может влиять на устойчивость к коррозионному растрескиванию за счет изменения степени ближнего порядка у включений. В ряде работ отмечено увеличение в 1,5—3 раза устойчивости сталей к коррозионному растрескиванию [122, 123] и к коррозионной усталости [78, 124] при очистке металла от НВ рафинирующими переплавами. Однако не уделялось достаточного

внимания доказательству возникновения трещин именно у НВ и не рассматривалась возможность влияния других изменений состава и свойств рафинированного металла. Не было обнаружено влияния электрошлакового переплава на коррозионно-усталостную прочность стали 16ГНМА в щелочном растворе [125].

Наблюдалось возникновение трещин коррозии под напряжением, идущих от сульфидных включений, в деформированном поверхностном слое хромоникелевой аустенитной стали при испытаниях в хлоридном растворе [126] и трещин, начинающихся от микроскопических питтингов у сульфидных НВ в низколегированной стали [127].

С теоретической точки зрения влияние НВ на коррозию под напряжением вполне возможно. Обычно оно связывалось с действием НВ в качестве концентраторов напряжений от внешней нагрузки. Хотя эта точка зрения подвергалась критике [128] с учетом данных модельных опытов [129, 130], недавно с помощью метода фотоупругих покрытий концентрация напряжений от внешней нагрузки наблюдалась у естественных НВ экспериментально [131—133]. В работе [128] наибольшее значение для коррозии под напряжением придается рассмотренным выше локальным объемным напряжениям у НВ, которые обуславливают дефектную структуру металла в этих зонах. Согласно [128], такая структура облегчает проникновение компонентов среды в глубь металла по механизму адсорбционной миграции. По-видимому, в общем случае возникновению трещин у НВ могут способствовать оба указанных вида локальных напряжений.

В определенных условиях коррозионные трещины при статических или циклических нагрузках могут начинаться от ранее возникших питтингов [127, 134, 135, 136]. Имеется также ряд указаний [136—141] на близость или совпадение потенциалов образования питтингов и трещин, а также на водородное охрупчивание металла у дна питтингов как одну из причин коррозионного растрескивания [141—143]. С учетом рассмотренной связи между включениями и питтингообразованием это указывает на возможность хотя и косвенной (через питтинги), но важной зависимости коррозии под напряжением от НВ.

С включениями может быть в определенной степени непосредственно связана водородная хрупкость сталей: неоднократно предполагалось [143—146] действие НВ как центров молизации растворенного в металле водорода. Недавно было показано [147], что наводороживание закаленной низколегированной стали (0,4% С, 1% Сг) приводит к образованию трещин у оксидных включений внутри металла. У сульфидов трещины не возникали, что было объяснено меньшими локальными напряжениями у таких включений и соответственно необходимостью достижения значительно большего давления водорода в микрополостях на границе металл—НВ (по расчетной оценке

[147] критические давления водорода, требующиеся для начала разрушения металла у сульфидных и оксидных включений, составляют соответственно $\sim 3000-8000$ и $\sim 12\,000$ ат). Однако ввиду большого числа факторов, влияющих на возможность образования трещин у НВ (размеры, форма и расположение включений, микроструктура металла и др.), эта закономерность вряд ли имеет общий характер.

По данным Рубенчика с соавторами [148, 149], низкотемпературное водородное растрескивание стальных аппаратов переработки сернистой нефти и газа связано с наличием сульфидов $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$ в виде плёнок по границам зерен металла у сварных швов, и в меньшей степени также силикатных и вуститных НВ. Трещины развиваются от острой части пластинчатых сульфидов, что связывается с большим давлением водорода, скапливающегося в микрополостях у таких НВ. Опасность возникновения указанных разрушений может быть резко уменьшена при микролегировании металла церием*, которое приводит к изменению состава, формы и распределения НВ в структуре металла. С увеличением присадки церия его содержание в оксидах и сульфидах растёт, а содержание других металлов падает. Например, в стали 16ГС содержание Fe и Mn в сульфидах составляет соответственно 24 и 37,5%. При введении в сталь 0,07% Се его содержание в сульфидах составляет 56%, железа и марганца — 4,6 и 6,3%; при 0,18% Се в металле присутствуют практически только сульфиды церия. Церий способствует также сфероидизации пластинчатых НВ, равномерному распределению НВ внутри зерен и, таким образом, очищает границы зерен от сульфидов и оксидов. В результате существенно увеличивается устойчивость к водородному растрескиванию и расслаиванию углеродистых и низколегированных сталей, а также толстолистовых сталей X17H13M3T и X23H28M3D3T, в которых влияние церия на структуру аналогично. Значительно улучшает церий также устойчивость сталей к коррозионному растрескиванию в щелочных и нитратных растворах [148, 149].

С учетом известного стимулирующего действия присутствующих в растворе сульфидов на проникновение водорода в сталь представляет интерес исследовать сульфидные включения в процессах водородного охрупчивания и коррозии под напряжением не только как места образования микрополостей и концентрации напряжений в металле, но и в качестве источника promotora наводороживания. В этой связи одной из причин указанного положительного влияния микролегирования сталей редкоземельными металлами может быть пониженная растворимость образующихся сульфидов редкоземельных металлов в электролитах.

* О положительном влиянии микролегирования церием на коррозионную стойкость железа сказано выше.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последние годы появились заметные сдвиги в области исследования роли НВ в коррозионных процессах. Для ряда металлов и сплавов выявлено действие НВ как наиболее активных центров питтингообразования. Обнаружены случаи сильного влияния НВ на устойчивость металла к питтинговой коррозии. Установлен эффект ускоренного растворения металла у НВ, который не только позволяет лучше понять причины локальной депассивации металла у НВ, но и имеет немаловажное значение для выяснения механизма растворения металлов, содержащих НВ, в различных условиях. Получены сведения о существенной зависимости процессов активного растворения и пассивации нержавеющих сталей, а также эффективности ингибиторов от включений сульфидов, относительно легко растворимых в электролитах. Учитывается действие НВ как источников локальных напряжений и концентраторов напряжений от внешней нагрузки, а также как коллекторов абсорбированного водорода. Имеются отдельные данные о возникновении трещин у НВ при коррозии под напряжением и водородном охрупчивании. На примере молибдена показано, что эффективность влияния легирующих элементов на коррозионную стойкость сталей может существенно зависеть от загрязненности металла включениями определенного типа. В зависимости от условий коррозии, при повышении чистоты стали по сульфидам защитное действие молибдена может либо усиливаться, либо ослабевать.

Имеющийся экспериментальный материал позволяет предполагать, что уменьшение неблагоприятного коррозионного и коррозионно-механического действия НВ является одним из резервов дальнейшего повышения устойчивости сталей к различным видам коррозионных разрушений. По эффективности этот путь в некоторых случаях может не уступать противокоррозионному легированию, а в сочетании с ним, по-видимому, создаст предпосылки как для экономии легирующих элементов, так и для повышения их защитного действия.

Наряду с исследованием легирующих элементов, ослабляющих неблагоприятное влияние включений, представляет интерес выявление ингибиторов, подавляющих локальное растворение металла у НВ, а также изучение влияния на стойкость металла различных методов уменьшения количества содержащихся в нем коррозионно-активных НВ. Для снижения загрязненности металла опасными включениями в настоящее время применяют более чистые шихтовые материалы, используют определенные технологические приемы выплавки (специальный подбор раскислителей, обработка синтетическими шлаками и др.), различные методы рафинирующих переплавов. Значительное влияние на состав, количество, размеры и форму НВ оказывает введение в металл редкоземельных элементов, а в определенной сте-

пени, вероятно, и термическая обработка. Заслуживает внимания изучение возможного влияния НВ на коррозию сварных швов и околошовных зон металла.

Задачи и возможности современной металлургии диктуют необходимость развития исследований как роли НВ в коррозионных процессах в зависимости от условий коррозии, природы, количества и размеров включений в металле, так и влияния НВ на коррозионную стойкость металла в зависимости от технологии его производства. Необходима технико-экономическая оценка возможностей улучшения коррозионной стойкости сталей за счет повышения их чистоты по включениям, регулирования состава и размеров НВ. Повышение чистоты нержавеющей сталей по углероду уже оправдало себя как эффективная мера борьбы с межкристаллитной коррозией. Можно надеяться, что модификация НВ и повышение чистоты по примесям, образующим наиболее опасные НВ (например, по сере или марганцу), также станут реальными и выгодными для ряда марок стали способами улучшения пассивационных свойств и устойчивости к коррозионным разрушениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Franklin A. G.* Intern. Conf. on Pure Steel, Balatonfured, 1970.
2. *Молютилов Б. В., Петров А. К., Боровский В. М., Цырлин М. Б., Зайдман И. Д.* Сера в электротехнических сталях. М., «Металлургия», 1973.
3. *Виноград М. И., Громова Г. П.* Включения в легированных сталях и сплавах. М., «Металлургия», 1972.
4. *Альтман М. Б.* Неметаллические включения в алюминиевых сплавах. М., «Металлургия», 1965.
5. *Маршakov И. К.* Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т. 1. М., ВИНТИ, 1971, с. 138.
6. *Колотыркин Я. М., Князева В. М.* Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т. 3. М., ВИНТИ, 1974, с. 5.
7. *Stead J. E.* «J. Iron and Steel Inst.», 1916, 94, 5.
8. *Tronstad L., Sejerstad J.* «J. Iron and Steel Inst.», 1933, 127, № 1, 425.
9. *Homer C. E.* Iron and Steel Inst., 2-nd Rep. Corr. Comm., 1934, p. 225.
10. *Uhlig H. H.* «Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs», 1940, 140, 411.
11. *Streicher M.* «J. Electrochem. Soc.», 1965, 103, 375.
12. *Wilde B. E.* «Corros. Sci.», 1967, 7, 315.
13. *Forchammer B., Engell H.-J.* «Werkstoffe und Korrosion», 1969, 20, 1.
14. *Карпенко Г. В., Замостяник И. Е., Гутман Э. М., Куслицкий А. Б.* «Физ.-хим. механика материалов», 1970, 6, № 1, 3.
15. *Szumner A., Szklarska-Smialowska Z., Janik-Czachor M.* «Corros. Sci.», 1968, 8, 827.
16. *Szumner A., Szklarska-Smialowska Z., Rychcik R., Szumner A.* «Corros. Sci.», 1969, 9, 123.
17. *Szklarska-Smialowska Z., Szumner A., Janik-Czachor M.* «Brit. Corros. J.», 1970, 5, 159.
18. *Janik-Czachor M., Szumner A., Szklarska-Smialowska Z.* «Brit. Corros. J.», 1972, 7, 90.
19. *Szklarska-Smialowska Z.* «Corrosion», 1972, 28, 388.
20. *Wranglen G.* «Corros. Sci.», 1969, 9, 585.
21. *Wranglen G. U. R. Evans* Intern. Conf. on Localised Corrosion, USA, Williamsburg, Dec. 1971; publ. by NACE, Houston, 1974, p. 462.
22. *Wranglen G.* «Corros. Sci.», 1974, 14, 331.
23. *Schatt W., Worch H.* «Prakt. Metallogr.», 1970, 8, № 9, 483.
24. *Garz I., Worch H.* «Wiss. Z. TH Otto von Guericke, Magdeburg», 1970, 14, № 1, 77.
25. *Schatt W., Worch H.* «Corros. Sci.», 1969, 9, 869.
26. *Garz I.* «Wiss. Z. TH Otto von Guericke, Magdeburg», 1970, 14, № 7, 779.
27. *Schatt W., Worch H.* «Corros. Sci.», 1971, 11, 623.
28. *Worch H., Garz I., Schatt W.* «Werkstoffe und Korrosion», 1973, 24, 872.
29. *Henthorne M.* «Corrosion», 1970, 26, 511.
30. *Фрейман Л. И., Глазкова С. А., Раскин Г. С., Шварц Г. Л.* Научно-техн. конф. специалистов стран — членов СЭВ по проблеме «Разработка мер защиты металлов от коррозии». Вып. IV. М., октябрь, 1971, с. 135.
31. *Колотыркин Я. М.* «Хим. пром-сть», 1963, № 9, 678—686.
32. *Глазкова С. А., Фрейман Л. И., Раскин Г. С., Шварц Г. Л.* «Защита металлов», 1972, 8, 960.
33. *Wagner H., Desestret A., Coriou H., Grall L.* «C. r. Acad. sci.», 1970, C, № 12, 23.
34. *Brenner S.* Report of the Swedish Corrosion Institute, № 64017, 30.11.1976.
35. *Маркова О. Н.* Дисс. канд. хим. н. М., Ин-т физ. химии АН СССР, 1970.
36. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Маркова О. Н.* Сб. «Коррозия металлов и сплавов». М., Гос. НТИ лит. по черн. и цветн. металлургии, 1963, с. 73.
37. *Brauns E., Schwenk W.* «Arch. Eisenhüttenwesen», 1961, 32, 387.
38. *Szklarska-Smialowska Z., Janik-Czachor M.* «Corros. Sci.», 1967, 7, 65.
39. *Фрейман Л. И., Раскин Г. С., Колотыркин Я. М., Харитонова Л. Я.* Сб. II-я Международная научно-техн. конференция по проблеме СЭВ «Разработка мер защиты металлов от коррозии». Секция I. Прага, апрель, 1975, с. 440.
40. *Bond A. P., Bolling G. F., Domian H. A., Billom H.* «J. Electrochem. Soc.», 1966, 113, 773.
41. *Исида С.* Сб. «Труды III Междунар. конгр. по коррозии металлов. Москва, 1966.» Т. I. М., «Мир», 1968, с. 177.
42. *Zahavi J., Yahalom J.* 6th Intern. Congress on Metallic Corrosion, Sydney, 1975. Extended Abstracts, 9—9.
43. *Wood G. et al.* In: «Intern. Conf. on Localised Corrosion, USA, Williamsburg, Dec. 1971.» Houston, 1971, p. 526.
44. *Томашов Н. Д., Волков Л. Н.* Сб. «Коррозионностойкие металлические материалы и их применение». М., Изд-во МДНТП, 1974, с. 159.
45. *Батраков В. П.* Сб. «Тр. III Междунар. конгр. по коррозии металлов. Москва, 1966 г.» Т. I. М., «Мир», 1968, с. 309.
46. *Ронжин М. Н., Педанова В. Г., Голубев А. И., Кошечкин В. И.* «Докл. АН СССР», 1968, 180, 1161.
47. *Galvele J. R., de Michelis S. M.* «Corros. Sci.», 1970, 10, 795.
48. *Galvele J. R. et al.* In: «Intern. Conf. on Localised Corrosion, USA, Williamsburg, Dec. 1971.» Houston, 1974, p. 580.
49. *Колотыркин Я. М.* «Electrochim. acta», 1973, 18, 593.
50. *Пласкеев А. В. и др.*, «Защита металлов», 1975, 11, № 4, 410.
51. *Шаронова Т. Н., Васильева Н. М., Жадан Т. А., Брусенцова В. М.* Сб. «Коррозионностойкие металлические конструкционные материалы и их применение». М., Изд-во Моск. Дома научно-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1974, с. 43.
52. *Бабаков А. А., Новожицкова С. М., Левин Ф. Л., Жадан Т. А., Шаронова Т. Н.* «Защита металлов», 1974, 10, 552.

53. Sugimoto K., Sawada J. Paper presented at the 6-th Intern. Congr. on Metallic Corrosion. Sydney, 1975.
54. Stalder F., Duquette D. J. In: «6th Intern. Congress on Metallic Corrosion. Sydney, 1975. Extended Abstracts, 1—33.
55. Яник-Чахор М., Лунарска Э., Шклярска-Смяловска З. II-я Международная научно-техн. конференция по проблеме СЭВ «Разработка мер защиты металлов от коррозии». Секция I. Прага, апрель, 1975, с. 518.
56. Karlberg G. «Scand. J. Metallurgy», 1974, 3, № 1, 46.
57. Wilde B. E., Armijo J. S. «Corrosion», 1967, 23, 208.
58. Ходджес Р. Дж., Грегор Э., Лов Дж. Сб.: «Вакуумная металлургия». М., «Металлургия», 1973, с. 162.
59. Фрейман Л. И., Колотыркин Я. М., Раскин Г. С. Сб. докл. научного симпозиума «Коррозия под напряжением и водородное охрупчивание». Дрезден, 1975, с. 198.
60. Фрейман Л. И., Раскин Г. С., Колотыркин Я. М., Медведев Э. А. «Докл. АН СССР», 1976, 226, 1140.
61. Degerbeck J., Wold E. «Werkstoffe und Korrosion», 1974, 25, 172.
62. Osozawa Koichiro et al. Ext. Abstr. 5-th Intern. Congr. on Metallic Corrosion. Tokyo, 21—22 May. 1972, p. 125.
63. Колотыркин Я. М., Фрейман Л. И., Глазкова С. А., Раскин Г. С. «Защита металлов», 1974, 10, 508.
64. Глазкова С. А., Шварц Г. Л., Фрейман Л. И., Тавадзе Ф. Н. «Защита металлов», 1974, 10, 10.
65. Колотыркин Я. М., Фрейман Л. И., Раскин Г. С., Гойнацкая Ж. О. «Докл. АН СССР», 1975, 220, 156.
66. Szummer A., Janik-Czachor M. «Brit. Corros. J.», 1974, 9, № 4, 216.
67. Миронов Ю. М., Чемоданов А. Н., Раскин Г. С., Скуратник Я. Б., Шубин Н. Г., Гильман В. А., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1974, 10, 401.
68. Спеллер Д. Коррозия железа, ее причины и предупреждение. М., ОНТИ-НКТП, 1936.
69. Wilde B. E., Greene N. D. «Corrosion», 1969, 25, 300.
70. Troselius L. «Corrosion Sci.», 1971, 11, 473.
71. Stern M. «J. Electrochem. Soc.», 1955, 102, 12.
72. Okada H., Hosoi J. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, 2036.
73. Kabanov B., Burstein R., Frumkin A. «Disc. Faraday Soc.», 1947, 1, 259.
74. Флорианович Г. М., Соколова Л. А., Колотыркин Я. М. «Электрохимия», 1967, 3, 1027.
75. Колотыркин Я. М., Князева В. М. «Изв. Северо-Кавказск. научн. центра высшей школы. Сер. естеств. н.», 1974, № 2, 11.
76. Khokhar M. I., Haney E. G., Fugassi P. «Corrosion», 1970, 26, 180.
77. Кубицкий Ю., Петкевич Я., Равич А. Сб.: «II-я Международная научно-техн. конференция по проблеме СЭВ «Разработка мер защиты металлов от коррозии», Секция I, Прага, апрель, 1975, с. 242.
78. Чабан Д. В., Михеев А. А., Ефименко Ю. М., Куслицкий А. Б. «Защита металлов», 1974, 10, 151.
79. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. М., «Металлургия», 1973, с. 17.
80. Грацианов Ю. А., Молотилов Б. В., Путинцев Б. Н., Овчаров В. П., Красных В. И. Металлургия прецизионных сплавов. М., «Металлургия», 1975.
81. Harries D., Smith D. J. «J. Inst. Metals», 1959, № 4, 88.
82. Молотилов Б. В., Казиджан Л. Б. Сб.: «Прецизионные сплавы». Вып. 51. М., «Металлургия», 1967, с. 227.
83. Bhargava K. D., McLean D. J. «J. Iron and Steel Inst.», 1965, 203, 699.
84. Holden J. «Acta metallurgica», 1960, 8, 424.
85. Fourdeux A., Berghezan A. «C. r. Acad. Sci.», 1961, 252, № 10, 1462.
86. Schmidtman E., Klärner H., Schenk H. «Arch. Eisenhüttenwesen», 1961, 32, № 11, 769.
87. Молотилов Б. В., Голиков И. Н. «Металловедение и термич. обработка металлов», 1961, № 8, 46.
88. Голиков И. Н., Молотилов Б. В. «Металловедение и термич. обработка металлов», 1962, № 2, 21.
89. Молотилов Б. В., Голиков И. Н. «Сталь», 1964, № 1, 69.
90. Бришван Г. А. и др. Сб. ЦНИИЧМ «Прецизионные сплавы», Вып. 71. М., «Металлургия», 1969, с. 124.
91. Бришван Г. А., Казиджан Л. Б., Молотилов Б. В., Неделина Т. Т. «Металловедение и термич. обработка металлов», 1967, № 2, 64.
92. Kuyano Hideo «J. Jap. Inst. Metals», 1957, 31, 316.
93. Jones D. A., Mitshel J. W. «Phil. Mag.», 1958, 3, 334.
94. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М., Изд-во ин. лит., 1963, с. 247.
95. Фридель К. Дислокации. М., «Мир», 1967, с. 643.
96. Фастов Н. С. «Докл. АН СССР», 1961, 138, 344.
97. Бабей Ю. И., Рябов Б. Ф., Куслицкий А. Б., Зимин Г. Г., Шильникова Г. К. «Физ.-хим. механика материалов», 1973, 9, № 2, 79.
98. Фалькевич Э. С., Люкевич Е. А., Кучеренко А. Н. Сб. «Металловедение титана. Тр. V-го Совещ. по металлургии, металлловедению и применению титана и его сплавов». М., «Наука», 1964, с. 302.
99. Broochsbank D. «J. Iron and Steel Inst.», 1970, 206, 495.
100. Гутман Э. М. Механохимия металлов и защита от коррозии. М., «Металлургия», 1974.
101. Hoar T. P., Havenhand D. «J. Iron and Steel Inst.», 1936, 133, 239.
102. Kato Ch., Otoguro J., Kado S. «Boshoku Gijutsu», 1975, 25, 223.
103. Гоник А. А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения. М., «Недра», 1976.
104. Кузнецов В. А., Иофа З. А. «Ж. физ. химии», 1947, 21, 201.
105. Иофа З. А., Томашова Г. Н. «Ж. физ. химии», 1960, 34, 1036.
106. Иофа З. А., Ба Хо Нгюк, Васильева М. К. «Ж. физ. химии», 1965, 39, 2182.
107. Иофа З. А., Баграков В. В., Ба Хо Нгюк. «Защита металлов», 1965, 1, 55.
108. Антропов Л. И., Панасенко В. Ф. Итоги науки и техники. Сер. «Коррозия и защита от коррозии». Т. 4. М., ВИНТИ, 1974, с. 46.
109. Ejrd K. D. 6th Intern. Congress on Metallic Corrosion. Sydney, 1975. Extended Abstracts, 6—3.
110. Gainer L. I., Wallwork G. R. 6th Intern. Congress on Metallic Corrosion. Sydney, 1975. Extended Abstracts, 18—6.
111. Родин Н. Н., Плассеев А. В., Дембровский М. А., Колотыркин Я. М., Князева В. М. «Защита металлов», 1973, 9, 387.
112. Brennert S. Progress Report 1975—11—10 of the Swedish Corrosion Institute.
113. Eklund G. «J. Electrochem. Soc.», 1974, 121, 467.
114. Улановский И. Б., Коровин Ю. М. Сб.: «Коррозия и защита металлов». М., «Наука», 1970, с. 177.
115. Freiman L. I., Min Lap Le, Kolotyrykin Ja. M. «Z. phys. Chem. (Leipzig)», 1973, 252, 76.
116. De Castro M., Maunheirner W. A., Mattos O. R. 6th Intern. Congress on Metallic Corrosion. Sydney, 1975. Extended Abstracts, 1—4.
117. Ицкович Г. М. «Сталь», 1976, № 12, 1082.
118. Цан Ю. П. «Сварочное производство», 1974, № 3, 38.
119. McIlkee A. R., Michels H. T., Morris P. E. «Corrosion», 1975, 31, 441.
120. Фельдмангер Э. Г., Савкина Л. Я. «Защита металлов», 1975, 11, 31.
121. Рябченков А. В., Герасимов В. И. «Защита металлов», 1970, 6, 134.
122. Василенко И. И., Мелихов Р. К., Шумле А. Ю., Калинин Е. С. «Физ.-хим. механика материалов», 1971, 7, № 4, 31.
123. Василенко И. И., Мелихов Р. К., Лангер Н. А., Юшкевич З. В. «Физ.-хим. механика материалов», 1971, 7, № 2, 101.

124. Лискевич И. Ю., Ткаченко Н. Н., Бабей Ю. И., Карпенко Г. В. «Физ.-хим. механика материалов», 1969, 5, № 6, 743.
125. Лангер Н. А., Бабей Ю. И., Мелихов Р. К. «Физ.-хим. механика материалов», 1972, 8, № 6, 81.
126. Overman R. F. «Corrosion», 1966, 22, № 2, 48.
127. Parker J. G. «Brit. Corros. J.», 1973, 8, 124.
128. Карпенко Г. В., Куслицкий А. Б. «Физ.-хим. механика материалов», 1973, 9, № 1, 46.
129. Куслицкий А. Б., Замостяник И. Е., Карпенко Г. В. «Докл. АН СССР», 1970, 194, 887.
130. Замостяник И. Е., Куслицкий А. Б., Карпенко Г. В. «Физ.-хим. механика материалов», 1970, 6, № 2, 95.
131. Финкель В. М., Елесина О. П., Зрайченко В. А. «Докл. АН СССР», 1968, 183, 576.
132. Финкель В. М., Елесина О. П., Федоров В. А. «Металловедение и термич. обработка», 1971, № 4, 26.
133. Елесина О. П., Епанчищев О. Г., Мордухович А. М. Сб.: «Термодинамика, физическая кинетика, структурообразование чугуна и стали». М., «Металлургия», 1971, с. 293.
134. Seys A. A., Barbers M. J., Van Haute A. A. «Corrosion», 1974, 30, № 2, 47.
135. Ронжин М. Н., Педанова В. Г., Розенфельд И. Л. Сб.: «Разработка мер защиты металлов от коррозии». Тез. докл. научного симпозиума «Ингибирование и пассивирование металлов». Ростов на Дону, окт. 1973. Изд-во РГУ, 1973, с. 179.
136. Левин В. А., Романушкина А. Е., Новаковский В. М. «Защита металлов», 1967, 3, 711.
137. Новаковский В. М., Сорокина А. Н. «Защита металлов», 1966, 2, 416.
138. Wilde B. E. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, 1717.
139. Staehle R. W., Royala J. J., Raredon T. L., Sarrate E., Morin C. R., Farrar R. V. «Corrosion», 1970, 26, 451.
140. Герасимов В. В., Александрова В. Н., Громова А. И., Попова К. А., Шаповалов Э. Т. Сб.: «Коррозия реакторных материалов». М., Атомиздат, 1960, с. 52.
141. Wilde B. E. «Corrosion», 1971, 27, 326.
142. McGuire M. F., Troyano A. R., Henemann R. F. «Corrosion», 1973, 29, 268.
143. Электрохимическое наводороживание и водородная хрупкость. Прогноз Ин-та физ. химии Польск. АН. Варшава, 1973.
144. Tetelman A. S. Proc. Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Sept. 1967, Ohio State University, Publ. by NACE, 1969, p. 446.
145. Smialowski M. Proc. Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Sept. 1967, Ohio State University, Publ. by NACE, 1969, p. 446.
146. Смяловски М. «Защита металлов», 1967, 3, 267.
147. Smialowski M. Сб. докл. научного симпозиума «Коррозия под напряжением и водородное охрупчивание», Дрезден, 1975, с. 18.
148. Рубенич Ю. И. Автореф. дисс. докт. техн. н. Московск. ин-т нефтехим. и газовой пром-сти им. И. М. Губкина, 1974.
149. Рубенич Ю. И., Верещагин К. И., Медицинская И. П., Карпенко Г. В. «Физ.-хим. механика материалов», 1972, 8, № 5, 100.
150. Shemada R., Sakakibara Y., Okada H. «Corrosion», 1977, 33, № 6, 196.
151. Абрашкина Н. П., Агладзе Т. Р., Раскин Г. С. «Защита металлов», 1977, 13, 674.

УДК 620.193:669.295

КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ

Н. Д. Томашов

1. ВВЕДЕНИЕ

За последние 2—3 десятилетия в научно-технической литературе значительное количество публикаций посвящено титану и его сплавам. Такой интерес к этим новым конструкционным материалам вполне понятен, ибо эти материалы обладают новым и весьма благоприятным для многих условий эксплуатации сочетанием физико-механических и химических свойств. Техническое значение новых конструкционных материалов — титана и сплавов на его основе — можно пояснить следующими данными.

Высокопрочные титановые сплавы имеют удельную прочность (отношение прочности к удельному весу) более высокую, чем максимально прочные сплавы на основе алюминия и никеля, соизмеримую с самыми высокопрочными сталями. Первыми отраслями промышленности, широко потребляющими титановые сплавы, которые в основном стимулировали необычайно быстрый рост производства титана, явились авиация и техника освоения космоса, заинтересованные в основном в высокой удельной прочности титана. В настоящее время примерно половина производимого титана потребляется именно этими отраслями. Однако уже сейчас намечается изменение основных областей применения титана, и в ближайшие годы начнется превалирующее использование титана в «земных» сферах. Такие области применения титана, как химическая промышленность, морское судостроение, цветная металлургия, пищевая промышленность, ставят на первое место коррозионную стойкость титановых сплавов, которая оказалась не менее примечательной, чем его высокая удельная прочность. Коррозионная устойчивость титана и его сплавов наблюдается в гораздо более широком ассортименте агрессивных сред, чем сплавов на основе железа, никеля или алюминия. Особо важна для широкого технического исполь-

зования титана и его сплавов их повышенная стойкость к средам, содержащим хлорид-ионы. Это как раз то качество, которого не доставало наиболее широко используемому классу конструкционных сплавов на основе железа, включающему и нержавеющие стали.

Практически титан и его сплавы устойчивы во всех природных условиях: атмосфере, почве, пресной и морской воде. Титан и особенно некоторые его сплавы имеют высокую коррозионную стойкость и в ряде окислительных кислых сред. Титан и титановые сплавы устойчивы к воздействию хлоридов, сульфатов, гипохлоридов, азотной кислоты, царской водки, двуокиси хлора, влажного хлора, а также многих органических кислот и физиологических сред. Отмечена также повышенная стойкость титана и его сплавов к местным видам коррозии — питтингу, межкристаллитной щелевой коррозии, коррозионной усталости и растрескиванию. Однако титан нестоек во фтористоводородной кислоте и кислых фторидах, а также в концентрированных горячих щелочах, хотя и устойчив в аммиачных растворах. Он также нестоек в горячих концентрированных неокислительных кислотах (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, щавелевой, муравьиной, трихлоруксусной), в концентрированных горячих кислых растворах хлористого алюминия и хлористого кальция (во многих этих средах, как мы увидим дальше, специальные сплавы на основе титана могут иметь высокую стойкость). Титан также нестоек в некоторых сильно окислительных средах — дымящей HNO₃, сухом хлоре и других безводных галогенах, в жидком или газообразном кислороде, сильно концентрированной перекиси водорода. С этими средами реакция титана может носить даже взрывной характер.

К достоинствам титана и его сплавов надо отнести их хорошую технологичность. За некоторыми исключениями они хорошо обрабатываются, прокатываются, штампуются на холоду и свариваются. Титан мало склонен к контактной коррозии, что позволяет соединять его с другими металлами без специальной изоляции. Помимо листов, профилей, труб, штамповок, прутков, титан и его сплавы могут применяться в виде литья, а также в виде металлокерамики. Технология получения металлического титана пока еще не проста, но уже вполне промышленно освоена и продолжает непрерывно совершенствоваться.

В настоящее время в ряде развитых стран в таких, как США, Англии, Японии, ФРГ, Франции, а также у нас в СССР широким фронтом ведутся работы по исследованию свойств титановых сплавов, установлению новых областей их применения и совершенствованию технологии производства титана и его сплавов [1—4]. Совершенствуются технические способы получения высокочистого титана. По-видимому, в ближайшее время техническое применение найдет новая многообещающая технология получения титана из расплавов его солей методом электролиза. Решается проблема получения многотоннажных слитков тита-

новых сплавов повышенной однородности; намечается, в частности, переход от электро-дугового переплава с расходуемым электродом к гарнисажному методу выплавки титановых сплавов. Разрабатываются новые методы прокатки высокопрочных титановых сплавов, в частности прокатки в инертных атмосферах. Совершенствуются методы сварки и литья титановых сплавов. Разрабатываются новые методы порошковой и композиционной металлургии титановых сплавов с применением электролитических и гранулированных порошков. Предложены более рациональные методы переработки отходов титановых сплавов (переплав, гранулирование, электролитическое рафинирование и др.).

Стоимость титановых сплавов еще высока, что определяется в основном сложностью технологии их получения, однако по мере усовершенствования технологии и введения в строй более крупных мощностей наблюдается ее неуклонное снижение. Уже сейчас стоимость титана и его сплавов стала соизмеримой со стоимостью высоколегированных нержавеющих сталей и заметно ниже стоимости сплавов на основе никеля и меди.

Учитывая наличие в природе больших разведанных запасов рудных месторождений титана, можно с уверенностью считать, что титан и его сплавы прочно войдут в современную технику. Намечается, что в текущую пятилетку (1976—1980 гг.) производство титана и его сплавов в СССР возрастет в 1,4 раза. Это значительно превосходит темпы роста других конструкционных металлов. В табл. 1 дано сравнение динамики изменения соот-

Таблица 1

Изменение процентного соотношения в мировом производстве основных индустриальных металлов по годам*

Металл	Отношение к общему производству металлов в % (по массе) за годы:				Металл	Отношение к общему производству металлов в % (по массе) за годы:			
	1880	1939	1950	1975		1880	1939	1950	1975
Fe	95,6	94,0	92,4	90,0	Mn	0,0	—	0,84	0,82
Al	0,0	0,60	1,04	3,00	Mg	0,0	—	0,027	0,33
Cu	0,83	1,97	1,83	1,67	Ni	0,01	0,11	0,11	0,13
Cr	0,0	—	1,03	1,31	Sn	0,27	0,17	0,098	0,078
Pb	1,97	1,57	1,27	1,30	Ti	0,00	0,00	0,00	0,04
Zn	1,27	1,52	1,22	1,07	Mo	0,00	—	0,013	0,023

* Порядок расположения металлов в таблице дан по уменьшению процента их добычи в 1975 г.

ношения в мировом производстве 12-и основных металлов по годам. Видно, что в результате роста производства других металлов преобладающее значение железа и его сплавов начинает несколько снижаться. Можно видеть, что, тенденция к неуклонному относительному возрастанию доли производства на-

блюдается только для алюминия, хрома, никеля, магния, молибдена и титана. Доля производства остальных металлов имеет тенденцию к некоторому снижению. Существенно, что, начиная с 1975 г., титан в приведенной табл. 1 уже не стоит на последнем месте.

Такие металлы, как Cr, Mn, Mo, из-за их недостаточной пластичности (Cr, Mn) или дефицитности (Mo) не являются самостоятельными конструктивными металлами и входят главным образом в сплавы на основе других металлов. Свинец, цинк, олово из-за их недостаточной прочности, а магний также из-за недостаточной коррозионной стойкости имеют большие ограничения как конструкционные материалы и применяются в значительной мере как материалы для защитных покрытий (Pb, Zn, Sn), а также в ряде технологических процессов. Таким образом, основных конструкционных металлов остается пять: железо (сталь), алюминий, медь, никель и титан. И есть все основания предполагать, что в этой пятерке титан вскоре переместится на третье место. Отсюда понятно, что введение титана и его сплавов в современную технику является не меньшим событием, чем начавшееся 60—80 лет тому назад широкое использование алюминия и его сплавов. Всестороннее изучение всех свойств титана и его сплавов позволит наиболее рационально использовать эти новые ценные конструкционные материалы в развивающейся новой технике [3, 4].

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТАНА

Для процессов электрохимической коррозии критерием термодинамической неустойчивости данного металла может служить величина стандартного равновесного электрохимического потенциала предполагаемой коррозионной реакции.

Стандартный электродный потенциал для реакции ионизации титана с образованием трехвалентных ионов, т. е. для наиболее характерной реакции растворения титана в активном состоянии, равен $-1,21$ В. Таким образом, этот потенциал имеет заметно более отрицательное значение по сравнению с потенциалами ионизации таких металлов, как железо или цинк, что указывает на большую термодинамическую нестабильность титана по сравнению с этими металлами. Тем не менее титан, как правило, гораздо более коррозионно устойчив, чем железо или цинк, что обусловлено, в первую очередь, его большой склонностью к пассивации.

Стационарные потенциалы титана (потенциалы коррозии в агрессивных средах) располагаются между равновесным потенциалом указанной реакции ($-1,21$ В) и равновесным потенциалом катодно деполяризующего процесса. В кислых растворах это обычно потенциал водородного электрода в соответствующей среде, а при наличии окислителей таких, например, как

кислород, он может быть и гораздо положительнее. По значению стационарных потенциалов коррозии титана и его сплавов можно однозначно судить, находится ли металл в пассивном или в активном состоянии. А так как коррозионная стойкость титановых сплавов зависит, как правило, от их способности самопроизвольно переходить в пассивное состояние, то, следовательно, и величина стационарного потенциала является достаточно определенной характеристикой коррозионной стойкости титанового сплава в данных условиях. В большинстве водных растворов пассивация титана и его сплавов начинается при потенциале $\sim -0,3$ В по водородному электроду, а при потенциалах, лежащих положительнее $0,0$ В, они полностью запассивированы и, следовательно, характеризуются высокой коррозионной стойкостью. В табл. 2 даны устанавливающиеся потенциалы

Таблица 2

Стационарные потенциалы титана $E_{ст}$ в различных средах при температуре 20° относительно E_H°

Электролит	$E_{ст}, В$	pH	Электролит	$E_{ст}, В$	pH
0,5%-ная HF	$-0,74$	2,4	2,2 М H_3PO_4	$+0,18$	0,80
2%-ная HF	$-0,81$	1,2	4,6 М H_3PO_4	$+0,16$	0,50
10%-ная HF	$-0,82$	1,0	9,8 М H_3PO_4	$+0,13$	$-0,45$
0,01 М HCl	$+0,26$	2,0	0,2 М $HClO_4$	$+0,26$	0,78
0,1 М HCl	$+0,24$	1,1	1,0 М $HClO_4$	$+0,29$	0,36
1,0 М HCl	$+0,22$	0,1	10 М $HClO_4$	$+0,40$	$-1,0$
10,0 М HCl	$-0,35$	$-1,0$	1 М NaOH	$+0,27$	13,7
0,1 М H_2SO_4	$+0,36$	0,65	5 М NaOH	$+0,045$	14,1
1 М H_2SO_4	$+0,26$	0,30	9,8 М NaOH	$-0,016$	14,9
5 М H_2SO_4	$-0,36$	$-0,70$	6%-ная HNO_3	$+0,54$	—
10 М H_2SO_4	$-0,41$	$-0,9$	Морская вода	$+0,14$	7

коррозии титана в ряде характерных сред. Отрицательные значения потенциала в растворах HF, 10 М HCl, 5 и 10 М H_2SO_4 свидетельствуют, что в этих средах титан находится в активном состоянии и что его растворение осуществляется с выделением водорода. Положительные значения потенциалов коррозии в остальных растворах свидетельствуют о пассивном коррозионно-устойчивом состоянии титана. В растворе 9,8 М NaOH титан находится в состоянии частичной пассивности.

Даже в условиях активного растворения потенциал коррозии титана сильно сдвинут от равновесного потенциала в положительную сторону, что указывает на значительную заторможен-

ность анодного процесса (анодный контроль) растворения титана даже в активном состоянии [5, 6].

Пассивация титана в электролитах происходит только в присутствии воды, т. к. осуществляется за счет кислорода воды, а не молекулярного кислорода, растворенного в воде, как это впервые было показано в работе [7]. Растворенный в воде кислород воздействует, однако, как катодный деполяризатор (окислитель) и, смещая стационарный потенциал в положительную сторону, способствует пассивации через повышение эффективности катодного процесса.

Было установлено, что в метанольных растворах брома (2% Br), даже при наличии кислорода воздуха, пассивация титана не происходит, и, если ранее образованная окисная пленка с поверхности удалена, то идет равномерная коррозия. При добавлении в систему воды сначала наступает частичная пассивация и коррозия принимает питтинговый характер. При дальнейшем увеличении концентрации воды (около 30%) наступает полная пассивация и устойчивость титана. Аналогичные явления были установлены при действии метанольных растворов бромистого натрия [7], хлористого водорода [8], а также хлористого натрия и натриевой соли хлорной кислоты [9], если изменять в этих растворах содержания воды.

Характерной особенностью пассивности титана является относительно малая чувствительность пассивирующего слоя к активным хлорид-ионам. Следствием этого является устойчивость пассивного состояния титана в хлоридах, например морской воде, и даже при невысоких температурах в разбавленных растворах соляной кислоты или подкисленных хлоридах.

Следует также отметить, что в отличие от Mo, Cr, V, Zr титан не склонен к перепассивации, т. е. к потере пассивности и коррозионной стойкости в кислых растворах сильных окислителей или при анодной поляризации до значительных положительных потенциалов.

Другой особенностью пассивности титана является возможность участия гидридов в образовании окисных слоев. Образование гидридов на поверхности титана установлено при растворении титана в серной, соляной кислотах и даже плавиковой кислоте [10]. В широкой области потенциалов (—1,3 до +0,65 В) принципиально возможно сосуществование окислов и гидридов на поверхности титана. Таким образом, для титана возможно существование не только пассивности окисного типа, но также и гидридно-окисный пассивности [11, 12]. О наличии гидрида в составе пассивной пленки на титане, образованной при длительных коррозионных испытаниях (10%-ная HCl + Cl₂), сообщалось также в работе [13]. По данным этой работы, структура пленки со стороны титана соответствовала: TiH₂—TiO—TiO₂ (рутил) — TiO₂ (анатаз).

Состав и структура окисных пленок зависят от условий окисления и, как показано в исследованиях, могут меняться в широком диапазоне от TiO, в условиях более мягкого окисления, до TiO₂ со структурой рутила и анатаза, в условиях более энергичного окисления [6]. Для нестехиометрических составов окислов типа TiO_{2-x} установлен полупроводниковый характер окисных пленок [14, 15]. Окисел TiO₂ структуры рутила и анатаза приближается к диэлектрикам и не обладает электронной проводимостью. Толщины окисных слоев на титане в зависимости от условий могут колебаться в широких пределах от 10—12 Å до сотен ангстрем и выше.

Ряд исследователей [16—18] на основании емкостных измерений, а также импульсной или переменноточной поляризации приходят к выводу, что пассивность титана (т. е. торможение анодных процессов) определяется в основном более тонким, примыкающим к поверхности металла, так называемым барьерным слоем, толщина которого может укладываться в один или несколько атомных слоев. Основная же часть толщины пленки, так называемый кроющий слой, является менее защитной. Защитные свойства барьерного слоя выше, если он формируется при более положительных потенциалах, и определяются в основном не химической стойкостью барьерного слоя, а торможением протекания ионного тока в анодном направлении, т. е. связаны с характером дефектности и полупроводниковыми свойствами барьерного слоя окисла [19, 20].

3. РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ [3, 4, 21—24]

Чистый титан имеет сравнительно невысокую прочность. Чем выше чистота титана, тем ниже его прочность и больше пластичность. Данные по механическим свойствам различных титановых сплавов приведены в табл. 3.

Способность титана к полиморфному превращению кубической модификации (α) в гексагональную (β) при повышении температуры до 882,5°С открыло широкие возможности получения сплавов на основе титана путем их легирования, термообработки и деформации с самыми разнообразными сочетаниями механических свойств, вплоть до максимально прочных сплавов. Поскольку первоначальных потребителей титановых сплавов (авиация и космос) вполне удовлетворяла присущая чистому титану коррозионная устойчивость, то основное внимание исследователей в первые два десятилетия использования титана были направлены на изучение влияния легирования и термообработки на прочностные свойства титана и разработку наиболее рациональной технологии получения, обработки и применения титановых сплавов в указанных областях. В этом отношении к настоящему времени достигнуты большие успехи.

Краткая сводка о наименовании, составе, структуре и меха-

Таблица 3

Марки, состав, структура и механические свойства основных титановых сплавов, применяемых в СССР [3]

Марка	Основные компоненты, вес. %	Структура	Механические свойства в охлажденном состоянии (для ВТ15 в упругом состоянии) при комнатной температуре					Общая характеристика	Примерные области применения
			предел прочности σ_B , МПа	предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	предел пропорциональности σ_p , МПа	предел выносливости σ_{-1} , МПа	удлинение δ , %	сужение ψ , %	удельная вязкость K_{CV} , МДж/м ²
ВТ1-00	Максимально технически чистый титан	α	294—441	245	147	—	25	60	1,18
ВТ1-0		α	392—539	343	196	—	20	55	0,98
ОТ4-0	0,2—1,4 Al; 0,2—1,3 Mn	$\alpha + \alpha'$	490—637	392	245	314	15	35	0,8
ОТ4-1	1—2,5 Al; 0,7—2 Mn	$\alpha + \alpha'$	588—735	490	343	441	15	30	0,5
ОТ4	3,5—5 Al; 0,8—2 Mn	$\alpha + \alpha'$	686—785	588	392	402	10	25	0,5
ВТ5-1	4—6 Al; 2—3 Sn	α	785—981	686	441	490	10	30	0,4
ВТ5	4,3—6,2 Al	α	735—932	637	412	—	10	30	0,4
ВТ6С	5—6,5 Al; 3,5—4,5 V	$\alpha + \beta$	834—981	735	637	520	10	25	0,4
ВТ6	5,5—7 Al; 4,2—6 V	$\alpha + \beta$	932—1079	884	732	520	10	20	0,3
ВТ3-1	5,5—7 Al; 2—3 Mo; 0,8—2,3 Cr; 0,15—0,4 Si; 0,2—0,7 Fe	$\alpha + \beta$	981—1180	912	686	490	10	20	0,3

ВТ8	6—7,3 Al; 2,8—3,8 Mo; 0,2—0,4 Si	$\alpha + \beta$	981—1180	932	735	520	10	20	0,3	Отожженный термостоек до 500°. Упрочненный — до 450°C. Деформируется в горячем состоянии	Поковки, штамповка, прутки, профили
ВТ9	5,8—7 Al; 2,8—3,8 Mo; 0,8—2 Zr; 0,2—3,5 Si	$\alpha + \beta$	1030—1226	932	735	530	6	14	0,3		
ВТ14	3,5—6,3 Al; 2,5—3,8 Mo; 0,9—1,9 V	$\alpha + \beta$	883—1030	873	686	402	10	20	0,4		
ВТ15	2,3—3,6 Al; 6,8—8 Mo; 9,5—11,5 Cr	β	1270—1470	1059	883	—	3	15	0,25	Слава повышенной прочностью после закалки и старения	Удовлетворительно сваривается
ВТ16	1,6—3 Al; 4,5—5,5 Mo; 4—5 V	$\alpha + \beta$	814—932	716	588	—	8	20	1,18	Механически термостоек при длительных нагревах до 350°C. Хорошо сваривается и деформируется	Рекомендуется для крепежных деталей
ВТ20	5,5—7,5 Al; 0,5—2 Mo; 0,8—1,8 V; 1,5—2,5 Zr	α	932—1128	834	735	412	10	25	0,5	Не закаливается, хорошо сваривается	Термостоек до 500°C
ВТ22	4,4—5,9 Al; 4—5,5 Mo; 4—5,5 V; 0,5—2 Cr; 0,5—1,5 Fe	$\alpha + \beta$	1079—1226	1030	932	520	8	25	0,35	Обладает хорошей технологической пластичностью	В упругом состоянии термостоек до 350°C
АТ3	2—3,5 Al; 0,2—0,5 Cr; 0,2—0,4 Si; 0,2—0,5 Fe	α	588—735	539	294	392	15	40	0,7	Обладает хорошей пластичностью	Применяется в химическом производстве и для обсадочных труб глубокого бурения
АТ6	5,6—5,9 Al; 0,3—0,9 Cr; 0,2—0,4 Si; 0,25—0,6 Fe	α	981—1079	932	735	549	10	25	0,4		
4200	0,15—0,30 Pd	α	471	402	196	—	25	55	0,98	Имеет по сравнению с Ti повышенную кислотостойкость и стойкость к щелочной коррозии	В различных конструкциях химической промышленности
4201	31—35 Mo	β	863	765	441	—	16	28	0,8	Имеет уникальную устойчивость в HCl и H ₂ SO ₄	В различных конструкциях химической промышленности

МПа = 0,1 кг/мм²; МДж/м² = 10 кгм/см²

нических свойствах основных титановых сплавов, применяемых в СССР, приводится ниже (см. также табл. 3).

Элементы, используемые при легировании титана, принято характеризовать по их влиянию на температуру полиморфного превращения T_i ($\alpha \rightleftharpoons \beta$). К элементам, повышающим температуру этого превращения и, таким образом, расширяющим область существования α -фазы (α -стабилизаторы), относятся Al, Ga, In, C, O, N.

К элементам, понижающим температуру полиморфного превращения и, следовательно, расширяющим область существования β -фазы (β -стабилизаторы), относятся Mo, Cr, V, Mn, Nb, Fe, Cu, H. К элементам, мало влияющим на температурную протяженность областей α и β (нейтральные упрочнители), относятся Sn, Zr, Ge. В соответствии с этим титановые сплавы по их структуре принято подразделять на сплавы с чисто или почти чисто α -структурой, сплавы двухфазные с $\alpha + \beta$ -структурой и сплавы с чисто β -структурой.

Сплавы с чисто α -структурой, имеющие структуру однофазного твердого раствора, не упрочняются термообработкой. Повышение прочности в них достигается легированием твердого раствора нейтральными упрочнителями или холодной деформацией. Прочностные характеристики этих сплавов относительно невысоки. Однако эти сплавы хорошо свариваются и имеют высокую термическую стабильность. Если α -сплавы легированы небольшими добавками β -стабилизаторов в количествах, лишь немного превышающих их растворимость в α -титане, то такие сплавы могут закаливаться из β -области и дают при этом мартенситоподобную структуру (α') достаточно высокой прочности.

Двухфазные титановые сплавы имеют смешанную структуру из твердых растворов α и β в разных соотношениях, зависящих от соотношения в сплаве α и β -стабилизаторов. Их структура фиксируется закалкой. Последующее старение этих сплавов дает дополнительное повышение их прочности (за счет частичного распада β -фазы и выделения β -стабилизаторов из α -фазы). Эти сплавы, однако, гораздо хуже свариваются и требуют дополнительной термообработки после сварки.

К двухфазным сплавам относятся также некоторые α -сплавы типа Ti—Cu, в которых после закалки и старения упрочнение достигается выделением из α -твердого раствора дисперсного интерметаллида. Сплавы с чисто β -структурой, как правило, сохраняют после закалки достаточно высокую пластичность, но сильно упрочняются при последующем старении за счет частичного распада β -твердого раствора. Эти сплавы удовлетворительно свариваются аргоно-дуговой сваркой.

В СССР [3, 21, 23] и за рубежом [1, 24] сейчас существует большое количество разнообразных стандартных и в еще большем количестве опытных сплавов на основе титана. Они сильно различаются как по прочностным свойствам, так и методам их

оптимальной термической, пластической и механической обработки, свариваемости и областям применения. Это могут быть сплавы — деформируемые и литейные, повышенной, средней или более низкой прочности (соответственно с низкой, средней или более высокой пластичностью). Основные свойства и состав серийных сплавов, выпускаемых нашей промышленностью, даны в табл. 3. Более детальные данные по свойствам титановых сплавов различных прочностных свойств и технологии их обработки можно найти в ряде специальных изданий [3, 4, 21—24].

Углерод, кремний, кислород, азот, водород и, как правило, железо считаются вредными примесями. Их количество обычно не превышает для водорода — 0,015%, азота — 0,05%, углерода — 0,1%, кремния — 0,15% и железа 0,3%, а при создании ряда специальных сплавов стараются еще больше снизить содержание этих примесей. Однако в литейных сплавах содержание примесей может несколько превышать указанный уровень.

Ряд марок титановых сплавов как, например, BT1Л, BT5Л, BT6Л, BT3-1Л, BT9Л, BT14Л и др. применяются в литом виде. Они имеют состав, структуру, свойства и области применения, близкие к аналогичным деформируемым сплавам.

Коррозионные свойства конструкционных сплавов на основе титана с относительно невысокой и средней прочностью и с невысоким содержанием легирующих компонентов обычно не сильно отличаются от коррозионных свойств чистого титана. Вопросы коррозионностойкого легирования титановых сплавов, а также вопросы особых (локальных) типов коррозии этих сплавов детально обсуждаются в последующих разделах этой статьи.

4. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Основными возможными путями повышения стойкости сплава против электрохимической коррозии, как это вытекает из теоретического рассмотрения вопроса [5, 27] и кинетики коррозионных процессов, могут быть:

1. Уменьшение термодинамической нестабильности сплава, т. е. сближение равновесных потенциалов катодного и анодного процессов.

2. Торможение катодных процессов, т. е. увеличение катодной поляризуемости.

3. Торможение анодных процессов, т. е. увеличение анодной поляризуемости.

Однако для создания коррозионностойких сплавов на основе титана первые два пути не удастся реализовать вследствие высокой термодинамической нестабильности титана и значительной стойкости его только в пассивном состоянии, поэтому перспективным остается лишь третий путь — повышение анод-

ного торможения, т. е. такое легирование, которое облегчает переход сплава в пассивное состояние или еще больше повышает устойчивость пассивного состояния титана. Имеются две принципиально отличные возможности повышения пассивируемости титана путем легирования: легирование, непосредственно повышающее пассивируемость (анодную поляризуемость) титана, и легирование, облегчающее протекание катодного процесса. В последнем случае происходит смещение потенциала сплава в пассивную область и его переход в пассивное состояние при неизменной анодной характеристике основы сплава.

Несмотря на то, что титан является одним из самых легко пассивирующихся металлов, однако путем подходящего легирования удастся в ряде случаев или улучшить или изменить в желаемую сторону характер пассивируемости титана.

Второй путь повышения пассивируемости снижением катодной поляризуемости, так называемый метод катодного легирования, установленный в лаборатории коррозии сплавов ИФХ АН СССР [25, 26], открывает новые возможности получения более коррозионноустойчивых сплавов на основе титана. Многочисленными последующими исследованиями, в этой области, продолженными как у нас в Союзе [6, 27, 28], так и за рубежом [29, 30 и др.], показано значительное повышение коррозионной стойкости ряда пассивирующихся конструкционных металлических материалов (титана и его сплавов, ряда нержавеющих сталей и др. сплавов) при их дополнительном легировании катодными присадками.

Принцип защитного действия катодного легирования наглядно можно пояснить на поляризационной диаграмме коррозии (рис. 1).

Скорость коррозии на подобной диаграмме определяется по величине тока в точке пересечения катодной и анодной кривых. Из диаграммы видно, что даже в случае, если собственная пассивационная характеристика основы сплава и, следовательно, анодная кривая $E_A D F C Q$ остается постоянной, скорость коррозии сплава может значительно изменяться за счет изменения эффективности протекания катодного процесса.

Важно отметить, что для систем, непассивирующихся (т. е. до точки D на анодной кривой), всегда с увеличением катодной эффективности (например, переход от катодной кривой K_1 к K_2 увеличивается и скорость коррозии. Наоборот, для систем, пассивирующихся на диаграмме имеется широкая область между потенциалами пассивации (E_n) и потенциалом перепассивации или питтингообразования (E_{np}), где увеличение катодной эффективности приводит не к увеличению, а к уменьшению коррозионного процесса (например, при переходе от катодного процесса K_2 к K_3). Так как токи в области устойчивой пассивности ($i_{пп}$) могут быть на несколько порядков меньше, чем токи в зоне активного растворения, очевидно, сколь значительным

может быть снижение коррозии при правильном использовании метода катодного легирования сплавов. Таким образом, для перевода подобной коррозионной системы в пассивное состояние и, следовательно, для понижения скорости коррозии необ-

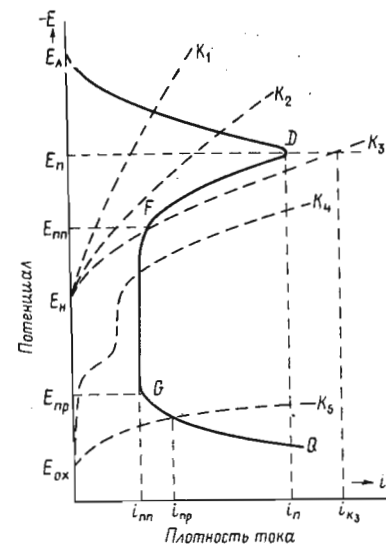


Рис. 1. Поляризационная диаграмма для объяснения действия катодных легирующих добавок на коррозию сплава:

$i_n, i_{пп}, i_{пр}$ — соответственно токи начала пассивации, полной пассивации (пассивного состояния), питтингообразования (или перепассивации); $E_n, E_{пп}, E_H, E_{пр}, E_{ок}$ — потенциалы пассивации, полной пассивации, водородного электрода, питтингообразования (или перепассивации), кислородного (или окислительного) электрода

ходимо стремиться к возможному увеличению катодной эффективности. Конечно, при условии, исключающем случаи недостижения пассивного состояния (катодный процесс K_2) или попадания в область питтингообразования или перепассивации (катодный процесс K_5).

Основными условиями достижения положительного эффекта при катодном легировании сплава являются:

1. Наличие процесса пассивации основы сплава (область DFG).
2. Возможность перемещения под влиянием катодного легирования потенциала сплава (в данных условиях коррозии) в область устойчивой пассивности, т. е. в область между потенциалом полной пассивации ($E_{пп}$) и потенциалом перепассивации или питтингообразования ($E_{пр}$). Для осуществления самопроизвольной пассивируемости сплава необходимо, чтобы катодный

ток ($i_{k,}$), который может генерировать данная система при потенциале пассивации ($E_{п}$), превосходил предельный анодный ток пассивации, т. е. $i_{k,} > i_{п}$. В противном случае катодное легирование может только поддерживать пассивное состояние, но не будет создавать его самопроизвольно.

Эффективность различных металлов в качестве катодных присадок будет различной. Чем меньше катодная поляризуемость, тем большего эффективного пассивирующего действия следует ожидать от данного металла в качестве катодной присадки. Чаще в кислых средах основным катоднодеполяризующим процессом будет являться разряд и выделение водорода, поэтому обычно более высокой катодной эффективности компонента будет соответствовать возможно низкое перенапряжение выделения водорода на нем. Если сравнить величины водородного перенапряжения на различных металлах, можно заключить, что этому условию более всего удовлетворяют Rh, Re, Ru, Pt, Pd, т. е. главным образом благородные (электрохимически положительные) металлы. В некоторых условиях (для менее агрессивных условий коррозии), как будет показано далее, могут быть использованы также и менее благородные металлы, например Ni, W, Ag, Co, Mo, Cu. Дальнейшие исследования возможности применения в качестве активных катодных центров для увеличения пассивируемости титановых сплавов некоторых интерметаллидов и таких соединений, как карбиды, нитриды, бориды, силициды, особенно при условии их введения путем металлокерамических композиций (чтобы не происходило их растворение в титане), может привести также к интересным результатам. Подобные вопросы уже обоснованно обсуждались Колотыркиным и Княжевой в отношении возможности повышения пассивируемости нержавеющей стали [31]. Однако следует иметь в виду, что материал катодной присадки должен являться сам вполне устойчивым в данных условиях коррозии. Стационарный потенциал катодной присадки должен быть положительнее потенциала водородного электрода в данных условиях. Именно это обеспечит ее устойчивость и даже накопление на поверхности сплава в процессе коррозии и, следовательно, устойчивость ее катодной эффективности. Некоторые наиболее важные примеры практического применения катодного легирования сплавов излагаются далее в разделе 6.

В первоначальный период воздействия коррозионной среды на поверхность твердого металла или сплава всегда будет происходить то или иное изменение (формирование) его исходной поверхности [27, 28]. Это — или изменение структуры и соотношения фаз на поверхности гетерогенных сплавов, или изменение соотношения концентраций атомов, входящих в твердый раствор компонентов.

Накопление или образование новых фаз на поверхности может идти либо путем кристаллизации компонентов из пре-

существенного прилегающего к поверхности слоя электролита, либо путем избирательного растворения менее стойкой в данных условиях фазы или компонента сплава. Для твердого раствора характерно накопление на поверхности атомов более стойкого компонента, которое может приводить или к образованию поверхностного слоя с повышенной концентрацией в нем более устойчивого компонента по сравнению с объемом сплава, или к кристаллизации устойчивого компонента в виде самостоятельной новой фазы.

Эти процессы формирования поверхности на начальных стадиях в зависимости от конкретных условий могут приводить как к образованию поверхностных защитных структур у коррозионностойких сплавов, так и к разрушению исходной воздушно-окисной пленки, повышению гетерогенности поверхности и стабилизации высоких скоростей коррозии для нестойких в данных условиях сплавов.

Можно утверждать, что в сплаве типа твердого раствора (а также интерметаллического соединения) атомы различных компонентов сплава не теряют полностью своей индивидуальности [27]. Атом металла, более стойкого в данных условиях, остается, как правило, более устойчивым по сравнению с атомом менее стойкого компонента. Это можно понять из чисто энергетических соотношений. Термодинамическая активность атомов сплава по отношению к раствору, конечно, не будет такой же, как у атомов чистого компонента, обычно она уменьшается при образовании сплава, на что указывает экзотермичность реакции образования сплава. Однако энергии образования сплавов типа твердых растворов невелики (порядка тысячи калорий на г-атом) по сравнению с энергией коррозионных реакций, которые для технических (неблагородных) металлов могут превышать десятки тысяч калорий на г-атом. Поэтому термодинамическая активность атомов различных компонентов после образования сплава изменяется не слишком существенно и реакционно-способность разнородных атомов по отношению к коррозионному раствору не выравнивается. Также можно предполагать, что после образования твердого раствора не происходит полного невиллирования способности разнородных атомов в отношении хемосорбции. Можно полагать, что атомы более пассивирующего компонента, например титана, и в сплаве более легко образуют хемосорбционную связь с кислородом и в этом состоянии как бы эквивалентны более благородному, стабильному атому. Хорошим подтверждением электрохимической субмикронеоднородности поверхности сплава типа твердого раствора может служить экспериментально наблюдаемое изменение соотношения концентраций компонентов в поверхностных слоях подобных сплавов, особенно в начальных стадиях коррозии. Например, в сплавах на основе Ti—Pd наблюдается обогащение поверхности более термодинамически стабильным палладием, а

в сплавах Fe—Cr, Ti—Ta или TiMo — более пассивирующимся в условиях испытания хромом, танталом или молибденом.

Можно сформулировать следующие общие принципы коррозионностойкого легирования титановых сплавов:

1. Не может существовать одного определенного способа конструирования коррозионностойкого титанового сплава. В зависимости от предполагаемых условий службы сплава пути создания стойкого сплава могут весьма различаться.

2. Повышение термодинамической стабильности сплава или понижение его катодной эффективности путем легирования мало перспективное направление для получения коррозионно-устойчивых титановых сплавов.

3. Наиболее перспективным будет являться легирование присадками, облегчающими пассивацию титана, т. е. установление состояния самопассивации для данных условий службы и возможное снижение скорости растворения из пассивного состояния.

4. Возможны два типа легирования, повышающие пассивацию титана, это:

1) легирующие добавки, непосредственно повышающие пассивируемость (анодную поляризуемость) титана;

2) добавки, повышающие катодную эффективность титанового сплава.

В зависимости от условий службы может более предпочтительным оказаться первый или второй путь. Одновременное легирование сплава компонентами, тормозящими анодный процесс и повышающими эффективность катодного процесса, в принципе наиболее благоприятно, но не всегда практически реализуемо.

5. Легирование, повышающее анодную пассивируемость титана, требует введения значительных количеств легирующего компонента (20—30, а иногда 50%), что может коренным образом менять структуру, технологию и свойства сплавов.

6. Катодное легирование (модифицирование) требует введения в титан небольших катодно эффективных добавок (0,1—0,3%), не изменяет условий получения сплавов и его технологических и механических свойств и поэтому проще в использовании, хотя и связано часто с затратой дорогостоящей присадки.

7. Основные условия для получения положительного эффекта при легировании, повышающем анодную пассивность сплава, заключаются в следующем:

1) легирующий компонент должен иметь повышенную пассивируемость и коррозионную стойкость для данных условий коррозии;

2) легирующий компонент должен давать сплавы типа твердых металлических растворов с титаном в достаточно широкой области концентраций;

3) легирующий компонент не должен изменять физические и технологические свойства в нежелательную сторону сверх допустимых пределов.

8. Основные условия для получения положительного эффекта от катодного легирования можно кратко сформулировать так:

1) принципиальная возможность перехода основы сплава (титана) в данных условиях в пассивное состояние;

2) не слишком большие критические токи пассивации (i_p), которые могли бы быть перекрыты токами катодного процесса при потенциале пассивации (E_p);

3) достаточно отрицательные значения потенциалов пассивации (E_p) и полной пассивации ($E_{пл}$) для того, чтобы вводимый катодный компонент мог сместить общий потенциал коррозии сплава (E_x) в зону более положительных значений.

9. Можно допустить, что атомы легирующего компонента в значительной степени сохраняют свою электрохимическую индивидуальность при образовании сплава типа твердого раствора.

10. Повышенная коррозионная стойкость сплава, как правило, устанавливается не сразу, а после некоторого взаимодействия со средой, во время которого имеет место определенная перестройка (формирование) поверхности сплава.

5. ЛЕГИРОВАНИЕ, НЕПОСРЕДСТВЕННО ПОВЫШАЮЩЕЕ ПАССИВНОСТЬ ТИТАНА

Как уже указывалось, титан является одним из наиболее склонных к пассивации металлов. Трудно назвать другие металлы (по-видимому, кроме тантала и ниобия), которые являлись бы более склонными к пассивации, чем титан. Однако, учитывая различный характер пассивируемости металлов, оказалось возможным для улучшения пассивационных и коррозионных свойств титана использовать гораздо большее число подходящих присадок. К легирующим добавкам, в основном воздействующим непосредственно на изменение характера пассивности титанового сплава, надо причислить такие элементы, как Ta, Mo, Nb, Zr, Hf, V, W, Cr, Al, Si. Как правило, заметное изменение пассивности и коррозионной стойкости под влиянием этих присадок происходит при довольно значительном проценте введения их в титановый сплав. Эффективность действия подобных присадок на изменение пассивности и повышение стойкости титана будет зависеть от многих причин: собственной характеристики пассивности и коррозионной стойкости легирующего компонента в данных условиях, характера образования сплава с титаном и вхождения легирующих атомов в тонкую структуру сплава и пассивирующей пленки. При этом эффект влияния легирующей присадки может быть весьма различным в зави-

симости от коррозионных условий. На рис. 2, по данным работы [32], даны устанавливающиеся скорости коррозии в кипящей 10%-ной HCl для чистого титана и ряда его сплавов с 10 ат. %

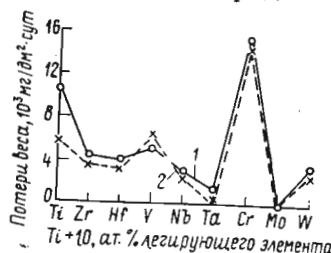


Рис. 2. Коррозионное поведение бинарных титановых сплавов, легированных 10 ат. % различных добавок, в 10%-ных кислотах при кипении:
1 — в HCl, 2 — в H₂SO₄.

легирующих добавок (Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W). В табл. 4 дана коррозионная стойкость некоторых сплавов титана (для двух указанных добавок каждого из легирующих компонентов) в кипящих 10%-ной HCl и 15%-ной H₂SO₄.

Таблица 4

Коррозионная стойкость некоторых сплавов титана [33]

Легирующая добавка, вес. %	Скорость коррозии в кипящих растворах, мм/год		Легирующая добавка, вес. %	Скорость коррозии в кипящих растворах, мм/год	
	10%-ная HCl	15%-ная H ₂ SO ₄		10%-ная HCl	15%-ная H ₂ SO ₄
Чистый Ti	60	95	2—10 Ta	60—50	95—50
2—10 Cu	230—>250	95—20	1—10 Cr	90—165	130—215
1—10 Ag	70—90	130—180	20—30 Mo	0,2—>0,1	0,2—<0,1
2—10 Be	>200—>200	>200—>200	2—10 Fe	>200—>200	>200—>200
1—50 Zr	50—5	90—8	2—10 Co	235—>230	200—>270
1—50 Y	65—20	100—15	2—10 Ni	170—200	>200—>200
2—10 Nb	80—200	105—230			

Рассмотрим более детально влияние различных легирующих добавок к титану на коррозионные и электрохимические характеристики некоторых титановых сплавов, частично уже используемых в практике или еще экспериментально исследуемых, но представляющих интерес в перспективе.

5.1. Сплавы Ti—Ta, Ti—Nb, Ti—Ta—Nb

В кислотах окислительного и восстановительного характера тантал является наиболее стойким металлом и поэтому он мог бы явиться в качестве одной из наиболее эффективных добавок

к титану, если бы он был более доступным. Положительное влияние тантала на повышение пассивируемости и коррозионной стойкости титана отмечалось в ряде исследований [32, 34, 35]. Однако для получения сплавов Ti—Ta, стойких к воздействию горячих растворов HCl и H₂SO₄, необходимо, чтобы содержание тантала в сплаве было не ниже 20 вес. %. Это следует также из приведенных данных в табл. 4 и на рис. 2 (если иметь в виду, что 10 ат. % тантала в титане соответствуют примерно 29 вес. % тантала). По данным [34], сплавы Ti—Ta, содержащие не менее 40%* Ta, по стойкости в кипящих концентрированных растворах HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ почти не уступает чистому танталу (см. табл. 5)

Таблица 5

Коррозионная стойкость сплавов Ti—Ta в кипящих растворах кислот [34]

Сплав	Скорость коррозии, в мм/год				
	20%-ная HCl	30%-ная H ₂ SO ₄	60%-ная H ₂ SO ₄	20%-ная H ₃ PO ₄	1%-ная щавелевая кислота
Ti—40% Ta	0,99	0,13	0,14	0,007	1,02
Ti—50% Ta	0,025	0,017	0,457	0,017	0,114
Ti—60% Ta	0,015	0,0	—	0,0	0,017
Ta	0,0	0,13	0,13—0,5	0,13	0,0

Тантал является дорогой и дефицитной легирующей добавкой, но в некоторых случаях стоимость сплавов Ti—Ta могла бы быть снижена за счет применения для легирования титана не чистого тантала, а мишметалла (например, сплава 60% Ta—40% Nb), непосредственно получаемого из тантал-ниобиевых руд. С другой стороны, процент легирования танталом, по-видимому, может быть снижен за счет дополнительного катодного модифицирования сплава, как это будет обсуждено в следующем разделе. Преимущество сплавов Ti—Ta по сравнению со сплавами Ti—Mo в том, что сплавы Ti—Ta стойки также и в окислительных средах, где сплавы Ti—Mo нестойки.

Ниобий, в ряде случаев, является также благоприятной легирующей добавкой к титану, т. к. Nb, как и Ta, не склонен к перепассивации, присущей молибдену, хотя в концентрированных кислотах (HCl, H₂SO₄) при повышенных температурах коррозионная устойчивость ниобия уступает танталу, однако она все же заметно выше, чем у титана. Как было установлено в ряде исследований [36, 37, 38], легирование титана ниобием повышает коррозионную стойкость сплава. Однако в горячих солянокислых растворах высокая коррозионная стойкость таких сплавов достигается, начиная с 40% содержания ниобия. Так, например, в работе [37] сплавы Ti—43% Nb и Ti—60% Nb названы как технически изготавливаемые сплавы. Сплавы Ti—Nb,

* Везде, где нет специальных оговорок, имеются в виду весовые проценты

содержащие не менее 50% Nb, характеризуются не только высокой коррозионной стойкостью и хорошей технологичностью (хорошо свариваются), но также и тем, что они не обладают пиррофорностью, присущей Ti и многим сплавам на его основе. Возможность повышения стойкости более низколегированных сплавов Ti—Nb небольшими добавками палладия (0,2%) было установлено в работах [38, 32].

Было проведено сравнение коррозионного поведения тройных сплавов Ti—Ta—Nb (при соотношении Ta:Nb=1:1) с двойными сплавами Ti—Ta и Ti—Nb в 5%-ной HCl при 100° [38]. Сплавы испытывались после длительного отжига для достижения термического равновесия при 600° и последующей закалки с этой температуры (рис. 3). На рис. 3 видно, что с увеличением

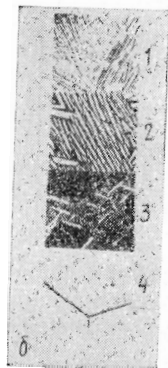
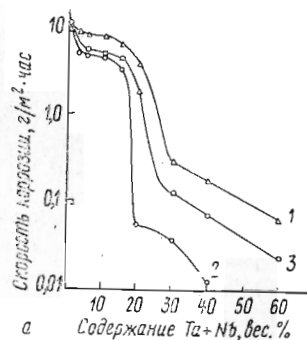


Рис. 3.

а — Скорость коррозии сплавов системы: 1 — Ti—Nb, 2 — Ti—Ta, 3 — Ti—Ta—Nb (Ta:Nb=1:1); б — Микроструктура сплавов, закаленных с 600°, с соотношением Ta:Nb=1:1 ($\times 200$). Содержание Ta+Nb, вес. %: 1 — 2,5 (α -фаза), 2 — 10 (α + β -фаза, α -фаза — основной фон), 3 — 20 (α + β -фаза, β -фаза — основной фон), 4 — 60 (β -фаза)

содержания легирующих компонентов в сплаве примерно до 15% Ta, 25% Nb или 20% Ta+Nb скорость коррозии снижается незначительно (в 1,5—2 раза) и только при содержании 20—30% легирующих компонентов скорость коррозии сильно снижается (в 10—70 раз). При этом тантал гораздо эффективнее повышает коррозионную стойкость, чем ниобий.

При содержании легирующих компонентов до 15—20% сплавы корродируют из активной области ($\varphi_{\text{н}} = -0,3 \div -0,4$ В) при более высоком их содержании — из пассивной области ($\varphi_{\text{н}} = 0 \div +0,15$ В). Установлено, что появление повышенной стойкости сплавов в системе Ti—Ta—Nb достигается не тогда, когда устанавливается гомогенная β -структура (более высоколегированная танталом и ниобием и более стойкая), но несколько ранее, а именно, когда β -структура становится основным фоном

(матрицей) структуры. Это хорошо видно из сравнения кривой для сплава Ti—Ta—Nb и структур сплавов этой системы, представленных на рис. 3, б (структура 3). Возможна частичная замена тантала на ниобий, однако для сохранения примерно одинаковой стойкости количество вводимого ниобия должно втрое превосходить количество заменяемого тантала.

Близкие результаты при исследовании коррозионного поведения тройных сплавов Ti—Ta—Nb были получены также в работах [39, 40].

5.2. Сплавы Ti—Zr и Ti—Hf

Чистый цирконий обладает уникальной устойчивостью в растворах соляной кислоты (гораздо большей, чем титан). Однако это остается справедливым только при отсутствии в системе окислителей или анодной поляризации, смещающих потенциал в положительную сторону. В таких случаях пассивная пленка на цирконии склонна к разрушениям, что в разбавленных растворах кислот приводит к возникновению питтингов и в концентрированных кислых окислительных растворах — к сильной общей коррозии. Установлено, например, что в подкисленных растворах, содержащих хлориды, возникновение питтингов на цирконии наблюдается уже при потенциалах, положительнее +0,24 В (анодная поляризация или наличие окислителей). Сплавы системы Ti—Zr были изучены в работах [32, 33, 35, 36]. Установлено, что в растворах соляной кислоты сплавы, содержащие до 50% Zr, ведут себя еще подобно титану, однако при дальнейшем повышении содержания циркония эти сплавы по своей коррозионной стойкости постепенно приближаются к цирконию. Сплавы с повышенным содержанием циркония (50—70%), очевидно, могут иметь практическое значение, поскольку они могут заменять более дорогой чистый цирконий. Возможно, также, что эти сплавы могут иметь и некоторое преимущество перед чистым цирконием при использовании в системах, где возможно накопление в агрессивной среде окислительных агентов, например FeCl_3 (когда чистый цирконий гораздо менее устойчив). Согласно французским публикациям [37], сплав Ti—65% Zr, обладающий повышенной стойкостью к серно-азотной кислоте, указан как коммерчески выпускаемый сплав.

Титан с гафнием, так же, как и с цирконием, дает непрерывный ряд твердых растворов. Коррозионные свойства этой системы сравнительно мало изучены. В работе [32] было обследовано коррозионное поведение систем Ti—Zr и Ti—Hf в 10%-ных растворах соляной и серной кислот. Гафний так же, как и цирконий, обладает высокой устойчивостью в неокислительных кислотах, и можно ожидать, что легирование титана гафнием так же, как и цирконием, будет способствовать пассивации и повышению коррозионной стойкости титанового сплава.

Как видно из приведенного на рис. 4 графика, легирование титана цирконием и гафнием дает значительный эффект снижения скорости коррозии титана в соляной (а также и серной) кислоте, непрерывно, возрастающий с увеличением в сплаве легирующего компонента. Гафний, введенный в титан в тех же атомных процентах, что и цирконий, действует примерно также эффективно. Только при очень значительных добавках легирующего компонента (около 75 ат. %), когда коррозионные свойства сплава приближаются к таковым чистого легирующего компонента, цирконий более эффективно снижает скорость коррозии сплава, в связи с тем, что в исследованных условиях чистый цирконий несколько более стоек, чем чистый гафний.

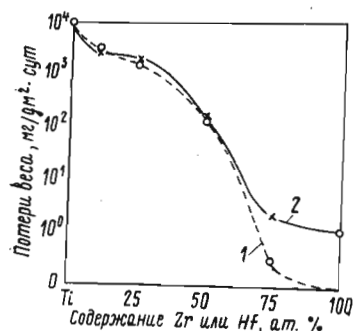


Рис. 4. Коррозионное поведение бинарных сплавов Ti—Zr (1) и Ti—Hf (2) в 10%-ной HCl при температуре кипения [32]

были изучены коррозионные и электрохимические свойства сплавов Ti—25% Hf и Ti—50% Hf в ряде агрессивных сред, включая HCl (20 и 32%-ную), H₂SO₄ (20 и 50%-ную), HNO₃ (20 и 69%-ную), H₃PO₄ (20%-ную) и некоторые смеси этих кислот, при комнатной температуре и температуре кипения. В этих исследованиях также установлено повышение устойчивости сплавов Ti—Hf по сравнению с чистым титаном в HCl и H₂SO₄ при комнатной температуре. Однако в кипящих концентрированных кислотах (HCl и H₂SO₄) все сплавы Ti—Hf оказались недостаточно стойкими. В кипящей 20%-ной H₃PO₄ коррозионная стойкость сплава несколько возросла с увеличением содержания в нем гафния. В общем, из имеющихся данных пока можно сделать вывод о том, что легирование титана гафнием приводит к повышению его кислотостойкости в неокислительных кислотах, хотя кислотостойкость сплавов Ti—Hf не превышает таковую сплавов Ti—Zr. Гафний, по-видимому, не будет являться по сравнению с цирконием более оптимальной легирующей добавкой к титану вследствие более высокой стоимости и отсутствия видимых коррозионных преимуществ перед цирконием.

5.3. Сплавы Ti—Mo

Молибден так же, как и титан, обладает высокой способностью к пассивации в растворах, содержащих хлорид-ионы, однако в растворах неокислительных кислот (H₂SO₄, HCl и т. п.)

пассивная пленка на молибдене более устойчива, чем на титане, но менее стойка в кислых окислительных растворах (HNO₃) или при положительных потенциалах (анодная поляризация). Последнее обусловлено тем, что в этих условиях молибден переходит в раствор в шестивалентном состоянии (явление перепассивации). Эти свойства молибдена при введении его в титан в заметном количестве, передаются и сплаву. У сплавов Ti—Mo отмечается повышение устойчивости в кислых неокислительных средах тем в большей степени, чем больше в титановом сплаве молибдена.

Большая эффективность молибдена как противокоррозионной легирующей добавки должна быть объяснена, в первую очередь, повышенной стойкостью двуокиси молибдена (MoO₂) в кислых неокислительных средах и большой легкостью ее образования (сдвиг потенциалов пассивирования сплавов титана с молибденом к более отрицательным значениям). Однако, помимо этого, атомы молибдена как электрохимически значительно более положительного металла имеют тенденцию к накоплению на поверхности [42, 43, 37]. Таким образом, молибден, имея более низкое водородное перенапряжение [44], может выступать в начальном активном периоде как катодная добавка, способствуя сдвигу стационарного потенциала в положительную сторону, и, таким образом, облегчать переход сплава в пассивное состояние также и по механизму катодного легирования. Установлено [36, 45], что при низком содержании молибдена (3—5%) коррозионная стойкость сплава Ti—Mo заметно возрастает только в не очень агрессивных средах (разбавление HCl и H₂SO₄) и при невысоких температурах. Можно предполагать, что в этих условиях молибден в основном выступает как катодная добавка.

Было обследовано [42, 43] влияние фазового состава на коррозионное поведение сплава Ti—15%Mo, который в зависимости от термообработки может иметь или гомогенную структуру β-фазы, или гетерогенную β+ω- или β+α-структуру. Сплав Ti—15% Mo с гомогенной β-структурой (закалка с 850°) обладает более высокой коррозионной стойкостью (40%-ная H₂SO₄, 70—100°) как в пассивной, так и в активной области потенциалов по сравнению с тем же сплавом с гетерогенной β+ω- или β+α-структурой (отпуск при 400 или отпуск при 550°), как это видно из рис. 5. На двухфазном сплаве в активной области потенциалов избирательно растворяется ω- или α-фаза и накапливается на поверхности более стойкая в этих условиях и более обогащенная молибденом β-фаза. Наоборот, в пассивной области (φн = +0,74 В) β-фаза является менее стойкой вследствие склонности к перепассивации и преимущественно переходит в раствор.

Установлено, что только более высокие степени легирования титана молибденом, начиная от 20% и особенно 30—40% дают

сплавы с повышенной стойкостью в горячих концентрированных растворах неокислительных кислот [36, 37, 45—53]. По данным работы [36], можно построить, например, зависимость скорости коррозии титанового сплава в 40%-ной H_2SO_4 при 100° от содержания в нем молибдена (рис. 6). Как видно из рис. 6, только сплавы, содержащие 30% Мо и более, корродируют со скоростью ниже 0,1 г/м²·час. Подобную же высокую коррозионную

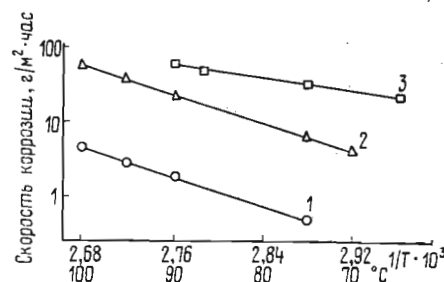


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии в активном состоянии сплавов Ti—15% Мо с различной структурой в 40%-ной H_2SO_4 от обратной абсолютной температуры:

1 — β-, 2 — β+ω-, 3 — β+α-структура

стойкость эти сплавы будут иметь при 100°С в 60%-ной H_3PO_4 и 20%-ной HCl. Наоборот, в концентрированной 57%-ной HNO_3 коррозионной стойкостью будут обладать сплавы Ti—Мо, содержащие не выше 5% Мо.

Влияние повышения содержания молибдена в титане на электрохимические и коррозионные характеристики сплава в неокислительных кислотах находится в полном соответствии с их электрохимическими характеристиками, представленными на рис. 7 в виде потенциодинамических кривых, снятых из катодной области со скоростью 50 мВ/мин. (данные Казарина). Видно, что для сплавов, содержащих до 20% Мо, в исследованных условиях (20%-ная HCl, 60°) обнаруживается анодная петля активного растворения и тем меньшая, чем больше в сплаве молибдена. Таким образом, в области потенциалов, начиная от стационарных значений, т. е. от —0,35 В (для 12% Мо), —0,3 В (для 16% Мо) и —0,23 В (для 20% Мо) до потенциала 0,0 В, эти сплавы могут активно растворяться с тем меньшими скоростями, чем больше в сплаве молибдена. В этой области потенциалов сплав Ti—32% Мо будет вполне устойчив. При положительных потенциалах все сплавы будут склонны к растворению и тем с более высокой скоростью, чем больше в них молибдена (вследствие его склонности к перепассивации).

На базе системы Ti—Мо в Советском Союзе был разработан сплав 4201, содержащий 31—35% Мо [54]. Коррозионные свойства этого сплава представлены в табл. 6, из которой видна большая стойкость этого сплава в ряде агрессивных растворов,

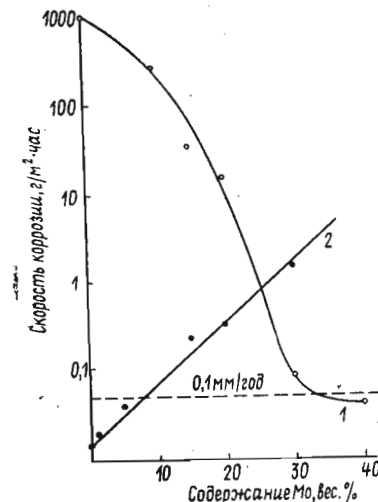


Рис. 6. Скорость коррозии титана в 40%-ной H_2SO_4 (1) и 57%-ной HNO_3 (2) при 100° в зависимости от содержания в нем молибдена

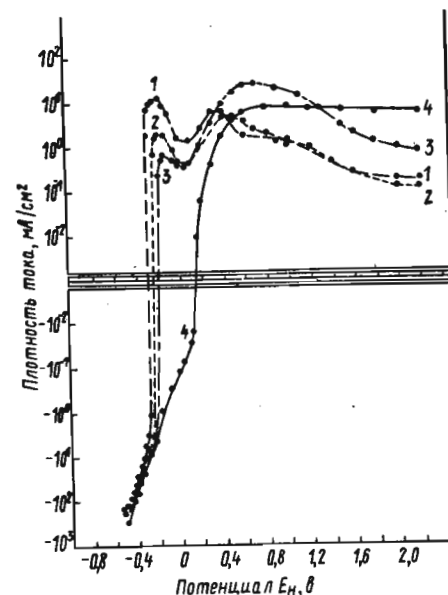


Рис. 7. Потенциодинамические кривые для сплавов Ti—Мо в 20%-ной HCl при 60°С ($d\phi/d\tau=50$ мВ/мин) с содержанием Мо, вес. %:

1 — 12, 2 — 16, 3 — 20, 4 — 32

включая и горячие солянокислые растворы. Только в очень концентрированных горячих растворах соляной и серной кислот этот сплав недостаточно устойчив. В азотной кислоте и окислительных кислотах сплав 4201 устойчив только при низких концентрациях и температурах. При повышенных температурах в окислительных средах его применение полностью исключается. В этих условиях устойчивы сплавы, содержащие не выше 5% Мо. По-видимому, на сплавах Ti—Мо поверхностные пассивные пленки состоят из смешанных окислов титана и молибдена. Чем больше в составе окисной пленки молибдена, тем более дефектной становится пленка после растворения молибдена в окислительной кислоте и тем менее устойчив становится сплав.

Недостатком разработанного сплава 4201 является повышенная трудоемкость и сложность его технологии: трудность получения гомогенных литых заготовок, повышенное сопротивление

Таблица 6

Скорость коррозии титанового сплава 4201 (Ti—33% Mo)
в различных условиях [54]

Агрессивная среда	Концентрация, %	Температура, °C	Продолжительность, испытания, час	Скорость коррозии, мм/год
Серная кислота	5	150	—	0,25
	5	175		1,40
	15	125		0,16
	15	150		6,90
	40	125		0,20
Соляная кислота	85	120	—	16,6
	5	Т. кип.		0,054
	15	150		0,64
	15	Т. кип.		0,23
	20	20		0,014
Фосфорная кислота	20	Т. кип.		0,4
	15	150	—	0,02
	50	Т. кип.		0,10
	70	Т. кип.		0,15
	80	Т. кип.		0,8
Уксусная кислота	60	200	—	0,01
	98	200		0,04
Муравьиная кислота	25	Т. кип.	800	0,10
	25	200	800	0,29
	60	200	125	0,01
	85	200	125	0,04
Аммиак	7	Т. кип.	—	0,014
	30	Т. кип.		0,4
Щавелевая кислота	10	Т. кип.	—	0,7
Азотная кислота	15	20	300	0,01
	15	Т. кип.	—	Нестоек
	25	20	—	0,1
	60	Т. кип.	—	Нестоек
Царская водка		Т. кип.	—	Нестоек

деформации, склонность к интенсивному окислению, возможность охрупчивания в интервале 400—700°, сложность получения качественного сварного шва и более повышенная склонность по сравнению с титаном к наводороживанию. Для снижения

окисляемости сплава Ti—33%Mo при высоких температурах (вследствие высокой летучести окислов молибдена) в процессах нагрева и горячей прокатки его приходится плакировать чистым титаном. Однако, как показали проведенные исследования [55], титановую плакировку перед изготовлением конструкций из сплава 4201 или с уже готовых изделий перед их эксплуатацией необходимо удалять. Это связано с тем обстоятельством, что в условиях службы (сплав 4201 всегда предназначается для работы в сильных кислотах и при повышенных температурах) титановая плакировка будет растворяться и, работая анодом по отношению к основному сплаву, будет вызывать наводороживание сплава 4201 и нежелательное его охрупчивание. В этом исследовании был разработан специальный травитель, позволяющий производить стравливание титановой плакировки в пассивной области потенциалов, когда этот процесс возможно осуществлять без наводороживания сплава Ti—33%Mo.

5.4. Тройные сплавы Ti—Mo—M

В работе [32] была исследована коррозионная стойкость ряда тройных сплавов на основе титана в кипящих 10%-ных растворах HCl и H₂SO₄. На графике (рис. 8) представлены коррозионные характеристики некоторых более оптимальных тройных сплавов (даны атомные проценты компонентов), обладающих достаточно хорошей пластичностью и обрабатываемостью. Видно, что более стойкими являются композиции, содержащие в качестве превалирующего легирующего компонента молибден. Наличие при этом тантала или ниобия повышает кислотостойкость и пластичность этих сплавов. Сплавы Ti—Mo—Zr показали повышение коррозионной стойкости при повышении содержания Mo+Zr. Однако при значительном количестве молибдена пластичность сплава уменьшается.

5.5. Сплавы Ti—V, Ti—Cr и Ti—Fe

Чистый ванадий, хотя и является более устойчивым в окислительных кислотах по сравнению с титаном (например, в серной и соляной кислотах при комнатной температуре), однако при повышенных температурах менее стоек в этих кислотах по сравнению, например, с Mo, Ta или Nb. В окислительных кислотах (HNO₃), в отличие от титана, ванадий не устойчив даже на холоду. Поэтому ванадий является относительно менее эффективной добавкой при разработке кислотостойких сплавов на основе титана (см. рис. 2 и табл. 4). Аналогично сплавам Ti—Mo, сплавы Ti—V при высоком содержании ванадия нестойки в окислительных средах (HNO₃) или при анодной поляризации в области положительных потенциалов вследствие склонности

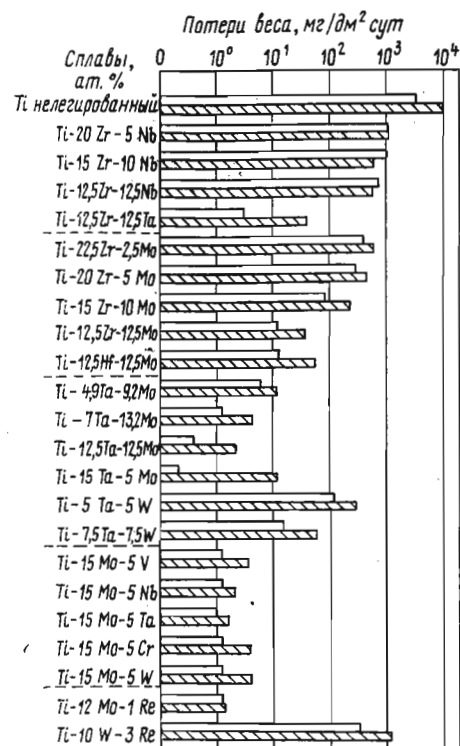


Рис. 8. Коррозионное поведение некоторых тройных сплавов в кипящем 10%-ных растворах H_2SO_4 (светлые полосы) и HCl (заштрихованные полосы)

ванадия к перепассивации. Были обследованы сплавы на основе титана с 15 и 30% V [37], а также сплавы Ti—V в широком диапазоне составов [36, 56]. Из работы [36] можно заключить, что сплав титана, содержащий не более 20% V, еще устойчив к перепассивации (HNO_3) и имеет повышенную устойчивость по сравнению с чистым титаном в неокислительных растворах, хотя не достигает уровня коррозионной стойкости сплавов Ti—Nb и тем более Ti—Ta. По данным работы [56], сплавы Ti—(30—50%) V являются стойкими в 18%-ной HCl и 40%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре, в 10%-ной шавелевой кислоте при 40°С и монохлоруксусной кислоте при 100°С (скорость коррозии не более 0,1 мм/год). Имеются данные [57], что в воде (рассолах) геотермальных источников Калифорнии при температурах испытания до 230° (под давлением) сплавы Ti—10%V, наряду со сплавом Ti—1,7%W, оказались более стойкими, чем хастеллой (Ni—28%Mo) и инконель 625

(Ni—16%Cr—8%Fe). Имеются данные, что в более сложных многокомпонентных сплавах на основе титана добавки ванадия могут оказывать весьма полезное влияние как на повышение коррозионной стойкости, так и технологичность сплава.

По данным ряда исследований [6, 32, 33, 37, 58, 59], легирование титана хромом снижает коррозионную стойкость сплава. Сплав Ti—30% Cr, по данным работы [37], имеет пониженную стойкость по сравнению с чистым титаном в кипящих растворах 20%-ной HCl и 40%-ной H_2SO_4 . То же самое было установлено в работе [32, 33] (см. рис. 2 и табл. 4).

В работах [58, 59] было исследовано коррозионное поведение сплавов системы Ti—Cr и Ti—Ta—Cr в растворах 5%-ной HCl при 100°. Сплавы исследовались в закаленном (с 1000°) и отожженном при 600° (охлаждение с печью) состояниях. В первом случае, сплавы представляли однофазный β -твердый раствор, во втором — имели гетерогенную структуру $\alpha + \beta$ или $\alpha + \beta + \gamma$. Как видно из рис. 9, скорость коррозии сплавов в

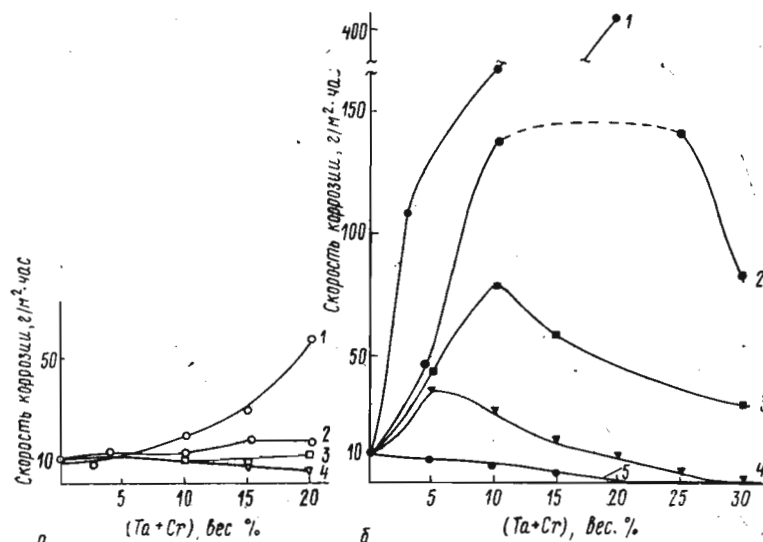


Рис. 9. Влияние легирующих элементов на скорость коррозии сплавов Ti—Cr, Ti—Ta—Cr и Ti—Ta в закаленном с 1000°С (а) и отожженном при 600°С (б) состоянии в 5%-ной HCl при 100°:

1 — Ti—Cr, 2 — Ti—Ta : Cr (1 : 3), 3 — Ti—Ta : Cr (1 : 1), 4 — Ti—Ta : Cr (3 : 1), 5 — Ti—Ta

отожженном (гетерогенном) состоянии гораздо выше, чем в закаленном (гомогенном). В пассивном состоянии изменение структуры мало влияло на скорость коррозии. Добавки тантала снижают скорость коррозии титана, добавка хрома увеличивает скорость растворения. Если отношение Ta:Cr=3:1, то при возрастании их содержания в сплаве выше 20% (для отожжен-

ного) или выше 10% (для закаленного) начинается заметное повышение устойчивости сплава. В области потенциалов перепассивации наблюдается преимущественное растворение хрома, особенно в начальные периоды растворения для двухфазных сплавов.

Таким образом, из приведенных данных можно заключить, что хром в указанных условиях не дает повышения стойкости титанового сплава. Однако неблагоприятные действия хрома как легирующего компонента для создания коррозионностойких сплавов на основе титана не следует распространять на все условия вообще. Так, например, в работе [6] было показано, что добавление к титану хрома (15%) приводит к заметному сдвигу потенциала начала пассивации и полной пассивации в отрицательную сторону, что свидетельствует о возможности пассивации этого сплава при более отрицательных потенциалах, чем это имеет место в случае чистого титана. Следствием этого является более легкая самопассивация этого сплава, если его катодно модифицировать палладием, и большая коррозионная стойкость по сравнению со сплавом Ti—Pd в растворах серной кислоты [6, с. 131]. Было установлено также, что легирование титана хромом снижает анодные токи растворения сплава из пассивного состояния в концентрированной горячей серной кислоте [6, с. 135; 43].

Согласно данным работы [60], добавление хрома к сплавам Ti—Mo в количестве 5 и 10% снижает скорость их коррозии в 40%-ной H_2SO_4 при 70°, т. к. эта добавка способствует образованию чисто β -структуры. Установлено также, что наличие хрома в сплавах Ti—Mo снижает склонность этих сплавов к перепассивации (40%-ная H_2SO_4 , 70°) в области потенциалов +0,6 и +1,2 в. Так, например, сплавы Ti—10%Mo—5%Cr и Ti—20%Mo—10%Cr имели заметно меньшие анодные токи растворения при этих потенциалах, чем соответствующие сплавы, не содержащие хрома. Только при потенциалах более положительных, чем $\varphi_H = +1,2$ В, наступало увеличение скорости коррозии сплавов Ti—Mo—Cr, так как эти потенциалы соответствовали наступлению перепассивации по хрому. Принимая во внимание все эти наблюдения, можно заключить, что в некоторых условиях, например при комплексном легировании, не исключено, что хром может быть полезной добавкой и в коррозионностойких титановых сплавах.

Сплавы титана с железом Ti—18%Fe и Ti—30%Fe были исследованы в работе [37]. Установлено, что эти сплавы имели заметно более низкую коррозионную стойкость в горячей 20%-ной HCl и 40%-ной H_2SO_4 по сравнению с нелегированным титаном, но стойкость в концентрированной (65%-ной) азотной кислоте мало изменялась от присадки железа. Неблагоприятное влияние железа на коррозионную стойкость титанового сплава видно также из данных табл. 4. В работе [61] авторы пришли

к заключению, что только при содержании железа в титане не выше 0,5% не будет наблюдаться ухудшения коррозионных свойств титанового сплава в 10%-ной HCl при 25°. Однако даже заметно меньшие (начиная с 0,05%) примеси железа могут оказывать неблагоприятное влияние на коррозионные свойства титана в некоторых условиях, например, по данным [62], ухудшать коррозионную стойкость сварного шва (испытания в концентрированной HNO_3).

5.6. Сплавы Ti—Al и Ti—Si

Легирование титана Al, Si в основном неблагоприятно сказывается на его коррозионных свойствах в агрессивных средах (хлориды, неокислительные кислоты). Однако, сплавы системы Ti—Al находят практическое применение, вследствие их технологичности и относительно удовлетворительной стойкости. По данным работы [61], заметного ухудшения коррозионных свойств титана не наблюдается, если содержание в нем кремния не превышает 0,3%, а алюминия 0,45%. Однако по данным работы [63] в растворах лимонной кислоты (15—85%-ные, 80°) сплавы Ti—5% Al (BT5-1) обладали несколько большей коррозионной стойкостью, чем чистый титан (BT1-0).

По данным работы [37], присадка кремния (5%) к титану не изменяла заметно его коррозионной стойкости в растворах HCl. Интерметаллид кремния $TiSi_2$ ведет себя как индифферентная добавка, не разрушаясь в кислотах, но несколько ускоряет разрушение контактирующей с ним титановой матрицы.

5.7. Сплавы Ti—Mo—Nb—Zr

Ниже более детально излагаются основные результаты исследований сплава системы Ti—Mo—Nb—Zr повышенной коррозионной стойкости, проведенных в АН СССР Институтом физической химии и Институтом металлургии [64]. Это исследование было предпринято с целью разработки новых конструкционных сплавов на основе титана с высокой коррозионной стойкостью, пригодных для использования в конструкциях, работающих в горячих концентрированных растворах соляной и серной кислот. Обоснованием к выбору этой системы с коррозионной точки зрения является следующее:

1. Недостаточная стабильность пассивного состояния титана в кислых восстановительных кислотах может быть скомпенсирована повышенной склонностью к пассивации у молибдена и ниобия, наблюдаемой даже в сильно кислых растворах и при наличии хлорид-иона.

2. Потенциалы коррозии титанового сплава под влиянием легирующих добавок Mo и Nb будут сдвинуты в положительную сторону, т. к. эти элементы более электрохимически положи-

тельны и, кроме того, характеризуются более низким перенапряжением водорода по сравнению с титаном.

3. Нестабильность пассивности молибдена в сильно окислительных средах (при заметно положительных потенциалах) может в какой-то мере быть снижена частичной заменой молибдена ниобием. Исходя из имеющихся данных, можно ожидать, что добавка ниобия будет благоприятна также для установления пассивности как в восстановительных, так и в окислительных кислотах.

4. Цирконий может передать сплаву характерную для него устойчивость пассивности к хлорид-иону.

Помимо этого можно было ожидать, что под влиянием циркония и ниобия, улучшится технологичность сплавов Ti—Mo—Nb—Zr по сравнению с высоколегированными сплавами Ti—Mo.

Измеренные стационарные потенциалы чистых компонентов этого сплава (Mo, Nb, Zr) в растворе 20%-ной HCl при 60° были равны соответственно —0,15; —0,05 и +0,4 В (по н. в. э.), т. е. они имели заметно более положительные значения по сравнению со стационарным потенциалом титана (—0,42 В). Скорости коррозии этих металлов (при длительности испытаний 1 час) находятся в полном соответствии с их стационарными потенциалами. В то время как Mo, Nb, Zr были в данных условиях практически устойчивы, титан корродировал со значительной скоростью. Таким образом, предполагалось, что эти легирующие компоненты, обладая в данных условиях большей пассивируемостью и коррозионной стойкостью, могут явиться благоприятными присадками при разработке коррозионностойкого сплава на базе титана.

Были исследованы три лучевых разреза этой четырехкомпонентной системы сплавов, отношение легирующих компонентов Mo:Nb:Zr в которых составляло в первой серии 4:1:1, во второй — 1:4:1 и в третьей — 1:1:4, причем суммарное содержание легирующих компонентов Mo+Nb+Zr изменялось от 0,6 до 42—48%. Сплавы готовили из йодидных титана и циркония (чистота 99,8%), ниобия электроннолучевого переплава (99,9%) и молибденовой фольги высокой чистоты (99,7%). Предварительно готовили хрупкие лигатуры легирующих компонентов, которые хорошо растворялись в титане по ходу плавки. Слитки сплавов весом по 60—100 г каждый выплавляли в электродуговой луночной печи на медном водоохлаждаемом поддоне в атмосфере очищенного гелия при давлении 300—350 мм рт. ст. Для улучшения гомогенности слитки шестикратно переплавляли, затем обтачивали для устранения дефектов, проковывали при температуре 1150° на прутки 6—8 мм и отжигали 60 мин при 600° для снятия наклепа послековки. После этого определяли механические свойства (табл. 7).

Низколегированные сплавы с общим содержанием Mo+Nb не выше 2% с игольчато-мартенситной микроструктурой твер-

Таблица 7

Составы (по шихте) и механические свойства исследованных сплавов Ti—Mo—Nb—Zr

№ сплава	вес. %			σ_B , кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм ²	Относительные	
	Mo	Nb	Zr			δ , %	ψ , %
1	0,4	0,1	0,1	41,1	33,2	21,7	60,5
2	1,0	0,25	0,25	52,8	49,3	17,7	58,0
3	2,0	0,5	0,5	66,0	62,7	13,2	59,0
4	4,0	1,0	1,0	80,4	77,2	9,4	61,3
5	6,0	1,5	1,5	—	—	—	—
6	8,0	2,0	2,0	—	—	—	—
7	12,0	3,0	3,0	—	—	—	—
8	16,0	4,0	4,0	90,0	88,6	13,4	56,0
9	20,0	5,0	5,0	81,1	83,0	13,5	65,5
10	24,0	6,0	6,0	94,9	93,9	12,0	58,0
11	28,0	7,0	7,0	102,0	101,5	12,5	56,0
12	0,1	0,4	0,1	32,5	21,7	34,3	83,7
13	0,3	1,2	0,3	33,7	23,9	33,0	82,7
14	0,4	1,6	0,4	51,3	45,7	14,8	64,0
15	1,5	6,0	1,5	80,0	69,1	13,8	63,7
16	3,0	12,0	3,0	94,7	86,9	12,0	71,4
17	5,0	20,0	5,0	74,1	62,8	13,0	65,5
18	6,0	24,0	6,0	70,7	63,1	16,0	64,7
19	7,0	28,0	7,0	69,3	67,8	13,9	73,0
20	0,1	0,1	0,4	30,9	21,7	32,7	73,4
21	0,4	0,4	1,6	54,2	46,2	16,4	65,2
22	0,6	0,6	2,4	50,7	43,2	17,0	70,9
23	1,0	1,0	4,0	55,8	46,1	14,9	60,3
24	4,0	4,0	16,0	90,3	81,1	11,5	44,7
25	6,0	6,0	24,0	88,2	82,9	6,4	46,5
26	7,0	7,0	28,0	91,5	86,4	11,3	55,1
27	8,0	8,0	32,0	91,9	88,8	8,6	44,8

дого раствора (рис. 10, а) по механическим свойствам близки к техническому титану. Сплавы с повышенным содержанием легирующих элементов со структурой $\alpha' + \beta$ -фаз (рис. 10, б) имеют средние значения прочности. Высоколегированные сплавы со структурой термически устойчивой β -фазы (рис. 10, в) являются высокопрочными (предел прочности 70—102 кг/мм²) при достаточной пластичности, которая особенно высока у сплавов с преимущественным содержанием ниобия и молибдена.

Низколегированные сплавы со структурой α' и частично $\alpha' + \beta$ -фаз хорошо свариваются по известной технологии сварки титановых сплавов. Сварка сплавов со структурой β -фазы для коррозионных испытаний также была успешно выполнена методом автоматной электросварки с вольфрамовым электродом в атмосфере аргона на титановом сплаве Ti—20%Mo—5%Nb—5%Zr. Установлена возможность получения прочного сварного шва на этом сплаве без дефектов и трещин.

Цилиндрические образцы сплавов диаметром 5—7 мм и высотой 10 мм, выточенные из отожженных прутков, исследовали в растворах HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 квалификации х. ч. и в некоторых производственных средах с применением весового и электрохимических методов. Потенциалы даны относительно н. в. э.

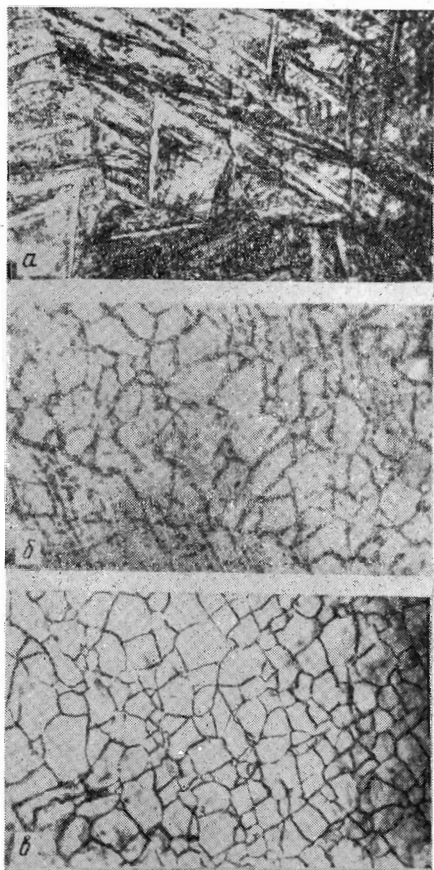


Рис. 10. Характерные микроструктуры исследованных сплавов Ti-Mo-Nb-Zr ($\times 440$). Сплавы прокованы при 1150° , отожжены при 600° 1 час. Травление в растворе (об. ч.) 3 концентрированной HNO_3 , 1 HF , 3 глицерина, 3 воды:

а — низколегированные сплавы ($\text{Ti-4\%Zr-1\%Mo-1\%Nb}$). Игольчато-мартенситные выделения α' -фазы; *б* — высоколегированные сплавы ($\text{Ti-20\%Mo-5\%Nb-5\%Zr}$). Гетерогенная структура. Полиэдры β -фазы, имеющие по своим границам выделения α' -фазы; *в* — высоколегированные сплавы ($\text{Ti-28\%Mo-7\%Nb-7\%Zr}$). Гомогенная структура. Полиэдры β -фазы

Весовые коррозионные испытания (рис. 11) показывают, что наиболее кислотостойки сплавы с преобладанием в качестве легирующего компонента молибдена. Достаточно иметь в сплаве 16% Mo , 4% Nb , 4% Zr (сумма 24%), чтобы сплав в 20%-ном растворе HCl при 60° был устойчиво пассивен при скорости коррозии не выше $0,02 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$. Сплавы с преимущественным содержанием ниобия и особенно циркония значительно менее

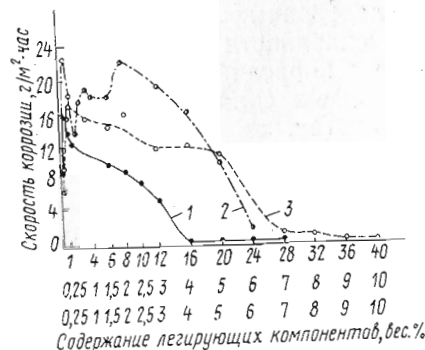


Рис. 11. Зависимость скорости коррозии в 20%-ной HCl при 60° сплавов Ti-Mo-Nb-Zr от степени их легированности для трех лучевых разрезов:
1 — 4Mo : 1Nb : 1Zr. 2 — 1Mo : 4Nb : 1Zr. 3 — 1Mo : 1Nb : 4Zr.
Время испытания 100 час

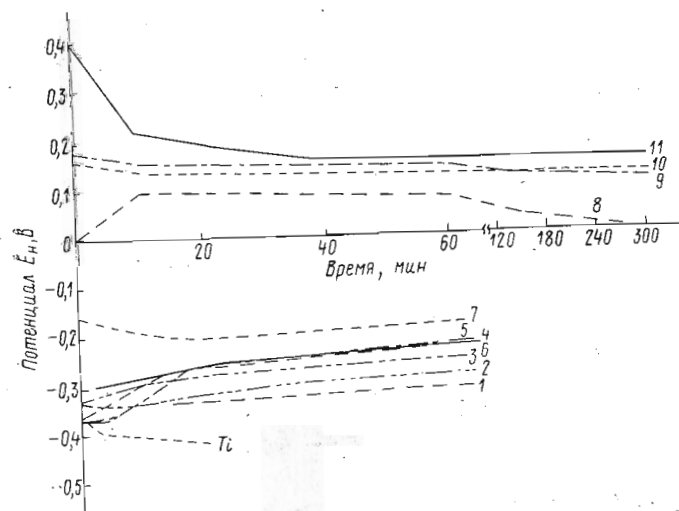


Рис. 12. Стационарные потенциалы сплавов системы Ti-Mo-Nb-Zr (4 : 1 : 1) различного состава в 20%-ной HCl при 60° . С повышением номера кривой (соответствующего номеру сплава в табл. 7) общая легированность сплава возрастает

стойки. В этих группах коррозионностойкими в соляной кислоте были соответственно только сплавы, содержащие 24% Nb, 6% Mo, 6% Zr или 36% Zr, 9% Mo, 9% Nb.

Аналогично вели себя исследуемые сплавы в 40%-ном растворе H_2SO_4 при 60°. Напротив, в окислительных растворах, например азотной кислоте, скорость коррозии сплавов возрастает с увеличением содержания в них молибдена, что исключает их применение в сильно окислительных растворах. Все сплавы во всех исследованных средах растворяются равномерно, без проявления склонности к межкристаллитной или другим локальным видам коррозии. Так как преследовалась цель разработки технологичных сплавов повышенной стойкости в неокислительных кислотах, то более детальные исследования

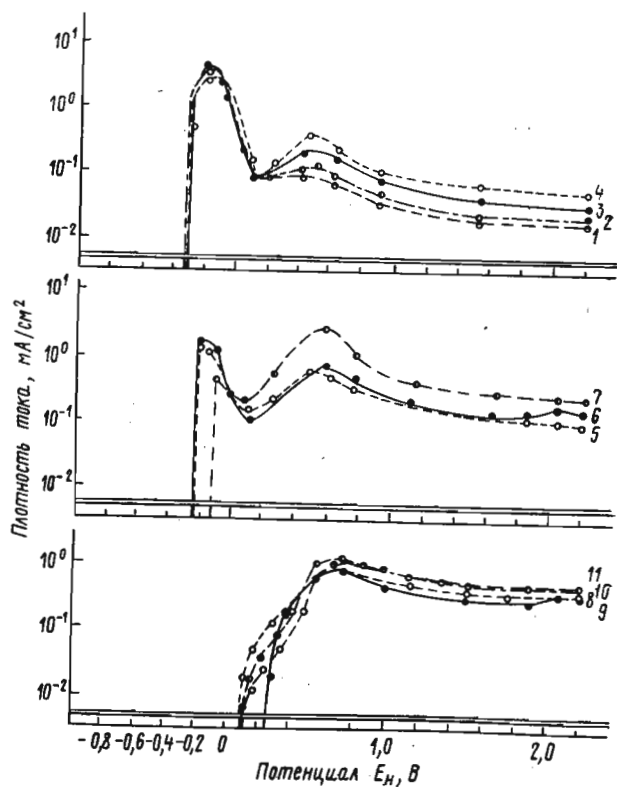


Рис. 13. Анодные потенциокинетические кривые титановых сплавов системы Ti—4Mo:1Nb:1Zr в 20%-ной HCl при 60°. Скорость повышения потенциала 50 мВ/мин. Спокойные растворы. С повышением номера кривой (соответствующего номеру сплава в табл. 7) общая легированность сплавов возрастает

(электрохимические, структурные, коррозионные) были проведены на системе сплавов Ti—4Mo:1Nb:1Zr.

Изменение стационарных потенциалов исследованных сплавов системы Ti—4Mo:1Nb:1Zr в 20%-ной HCl при 60°C приведены на рис. 12. Видно, что до содержания 12% Mo, 3% Nb, 3% Zr потенциалы сплавов устанавливаются отрицательнее нуля (т. е. в активной или не полностью пассивной области), что соответствует значительной скорости коррозии. Только начиная с составов Ti—16%Mo—4%Nb—4%Zr (рис. 12, кривая 8) и особенно от состава Ti—20%Mo—5%Nb—5%Zr (рис. 12, кривая 9), устанавливаются достаточно устойчивые потенциалы в пассивной области, что соответствует их коррозионной стойкости.

На рис. 13 представлена серия анодных потенциодинамических кривых для сплавов разреза Ti—Mo:Nb:Zr (4:1:1), из которых видно, что в этой системе сплавов увеличение степени легированности (номер кривой соответствует номеру сплава в табл. 7) приводит к уменьшению предельного тока пассивации при потенциале около $-0,2$ В (т. е. при потенциале пассивации титана) и к появлению и увеличению второго пика при $+0,5$ В, характерного для перепассивации молибдена. При содержании в титановом сплаве 16% Mo, 4% Nb, 4% Zr первый пик исчезает и остается только второй.

Были определены скорости коррозии (анодного растворения) (по весовым и токовым показателям, довольно хорошо совпадающим) при фиксированных величинах потенциала для сплава Ti—20%Mo—5%Nb—5%Zr в 20%-ной HCl при 60°C, которые приведены на рис. 14. Отчетливо видно, что в области потен-

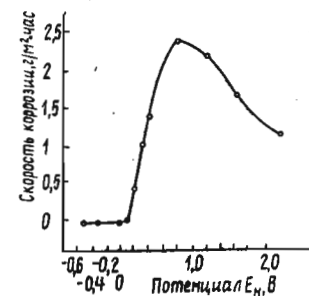


Рис. 14. Зависимость скорости коррозии сплава Ti—20%Mo—5%Nb—5%Zr в 20%-ной HCl при 60° от потенциала

циалов от $-0,5$ до $+0,1$ В коррозия сплава отсутствует, и только при более положительных потенциалах скорость коррозии начинает возрастать, достигая при $+0,8$ В примерно $2,4$ г/м²·час. Снижение анодного тока и коррозии при дальнейшем

повышении потенциала до 2,2 В отличает этот сплав от сплава Ti—30%Mo и объясняется, по-видимому, накоплением на поверхности сплава Ti—20%Mo—5%Nb—5%Zr слоя, более обогащенного титаном и ниобием и менее склонного к перепассивации. На сплавах Ti—30% наблюдается гораздо меньшее снижение анодного тока при этих потенциалах.

Таблица 8

Скорость коррозии сплавов системы Ti—Mo—Nb—Zr, г/м²·час
(100 час в растворах кислот при 60 и 100°С)

№ сплава	Состав сплавов, вес. %				Температура, °C	Концентрация кислот, вес. %					
						H ₂ SO ₄				HCl	H ₃ PO ₄
	Ti	Mo	Nb	Zr		20	30	40	75	20	88
9	70	20	5	5	60 100	0,04 0,18	— 0,2	0,04 7,90	— 20	0,013 0,9	— 0,6
10	64	24	6	6	60 100	— —	— —	— 0,14	— 13,8	0,018 0,19	— 0,04
11	58	28	7	7	60 100	<0,01 —	<0,01 —	<0,01 0,07	<0,01 0,04	0,008 0,1	— 0,03

Из табл. 8 видно, что с увеличением степени легированности сплава и понижением температуры испытания скорость коррозии этих сплавов сильно уменьшается.

Приведенные результаты позволяют рекомендовать сплавы, содержащие 20% Mo, 5% Nb, 5% Zr, для аппаратуры, работающей при 60° в контакте с 20—40%-ной H₂SO₄ или 20%-ной HCl. Сплавы с 24% Mo, 6% Nb и 6% Zr имеют более широкий диапазон применимости. Их можно применять для создания аппаратуры, работающей при 80° в контакте с 20—40%-ной H₂SO₄, 20%-ной HCl или 88%-ной H₃PO₄. Сплав Ti—28% Mo—7% Nb—7% Zr, наиболее стойкий в этой серии, способен работать в 75%-ной H₂SO₄ или 20%-ной HCl при 100°, корродируя со скоростью не более 0,1 г/м²·час.

Исследованные сплавы испытывались также и в производственных условиях, а именно в трех наиболее агрессивных средах производства химических волокон, и показали несомненные преимущества перед применяемыми на этом производстве кислотостойкими конструкционными сплавами [64].

Исследование более сложных коррозионностойких сплавов на основе титана — продолжают. Можно думать, что наиболее оптимальные составы еще предстоит установить. Можно предполагать, что в четвертой композиции системы Ti—Mo:Nb:Zr (4:1:1) изменение соотношения Mo:Nb:Zr на 4:1:0,2 приведет к сплавам еще более коррозионностойким и более технологичным.

6. КАТОДНО ЛЕГИРОВАННЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Коррозионная стойкость титана и его сплавов в большей степени, чем каких-либо других сплавов, определяется легкостью установления и поддержания на них пассивного состояния. По этой причине новый метод повышения пассивности и коррозионной стойкости путем катодного легирования (модифицирования), впервые разработанный в нашей стране на нержавеющих сталях [25, 26], получил практическое использование в первую очередь применительно к титану [27—30, 65—70]. Большая перспективность применения катодного легирования именно к титану и сплавам на его основе определяется следующими причинами. Установление самопассивируемости титана обычно достигается при меньшем проценте его легирования благородными компонентами, чем других металлов. Но самое главное то, что в отличие от нержавеющих сталей пассивация титана возможна также при наличии хлорид-ионов, кроме того, он не склонен к перепассивации и мало склонен к питтингу.

Как обсуждалось в предыдущем разделе, повысить коррозионную стойкость титана в агрессивных средах, например соляной кислоте, возможно также легированием более легко пассивирующимися металлами, например ниобием, молибденом, танталом, воздействующими непосредственно на изменение характера анодной пассивации титана. Однако снижение скорости коррозии за счет этих компонентов достигается при высоком проценте их легирования (выше 20%), в то время как катодные добавки палладия (а также платины) дают значительный эффект снижения скорости коррозии титана при введении их в количестве нескольких десятых долей процента. Это, помимо способности благородного компонента количественно накапливаться на корродирующей поверхности, определяется в основном электрохимическим, а не кроющим механизмом действия катодных добавок.

Наличие накопления на поверхности сплава катодного компонента в начальный период коррозии следует непосредственно из характера изменения скорости коррозии этих сплавов во времени. Как правило, начальный период коррозии (в ряде случаев он может быть очень кратким почти не заметным), катодно легированные сплавы имеют более высокую скорость коррозии. Только после обогащения поверхности благородным компонентом в количестве, необходимом для пассивации в исследуемых условиях, происходит резкое снижение скорости коррозии.

В отношении механизма накопления благородного компонента на поверхности существует две точки зрения. Это или предварительный переход благородного компонента в виде ионов в раствор и затем вторичное электрохимическое выделение его

на поверхности в виде собственной фазы, или постепенное накопление благородного компонента на поверхности вследствие избирательного растворения более активной основы сплава. В последнем случае возможна последующая миграция атомов благородного компонента на поверхности и кристаллизация его в виде собственной фазы или образования более обогащенного катодным компонентом поверхностного слоя. По-видимому, второй механизм является логически более обоснованным по крайней мере в отношении благородных присадок (палладий, платина), термодинамически устойчивых в условиях коррозии. Следует, однако, заметить, что, несмотря на кажущуюся противоположность этих двух механизмов, разница между ними постепенно стирается, если предположить возможность ограничения расстояния, на которое ион благородного компонента может удаляться в раствор от поверхности металла.

При исследовании процессов самопассивации и накопления палладия на поверхности сплава $\text{Ti}-0,86\%\text{Pd}$ и $\text{Ti}-0,2\%\text{Pd}$ в 40%-ной H_2SO_4 при 100° в работах [71, 72] методом электро-микроскопического анализа установлено, что накопление палладия на поверхности титана происходит в виде отдельных мелких дискретных кристаллических частиц размером порядка $0,01-0,1$ мкм. Меньший размер частиц наблюдается у титановых сплавов с меньшим содержанием палладия. Электрохимическими исследованиями было показано, что накапливающийся на поверхности палладий следует подразделять на палладий — эффективный, находящийся в электронном контакте с титаном и способствующий протеканию катодно-водородной деполяризации, смещение потенциала в положительную сторону и пассивации сплава, и палладий — неэффективный, не находящийся в электронном контакте с титаном и мало влияющий на его пассивацию. Доля эффективного палладия возрастает при возрастании содержания палладия в сплаве и с переходом потенциала из активной области к пассивной. Накопление микро-частиц палладия в пассивной пленке сплава $\text{Ti}-1,6\%\text{Pd}$ в 1,25%-ной HCl при 125° было недавно подтверждено методом рентгено-электронной микроскопии в японских работах [73].

Было проведено [74] количественное определение палладия, накопленного на поверхности титана в период активного растворения, предшествующий его пассивации, путем радиометрического анализа, методом определения радиоактивного изотопа Pd^{109} , образующегося на поверхности сплава $\text{Ti}-0,1\%\text{Pd}$ после нейтронного облучения образцов. После предварительной коррозии этого сплава в 5%-ной кипящей HCl в течение 30 мин содержание палладия на его поверхности возрастает в 75—100 раз по сравнению с исходным содержанием палладия на свежезачищенной поверхности сплава, и около 20% площади образца было покрыто палладием.

Механизм процесса пассивации катодно модифицированного титана, например $\text{Ti}-0,2\%\text{Pd}$, в неокислительной кислоте надо представлять, по-видимому, следующим образом. В первый момент погружения сплава в кислоту имеет место стравливание воздушной окисной пленки на сплаве, происходит его некоторая активация и наступление коррозионного процесса (как и на катодно немодифицированном титане). Далее идет процесс накопления благородного компонента на поверхности и смещение потенциала в положительную сторону, благодаря снижению водородного перенапряжения, и переход в пассивное состояние при достижении потенциала начало пассивации (E_n). Если в данных условиях потенциал разряда ионов водорода или потенциал реакции образования гидрида палладия из металлического палладия ($+0,17$ В) положительнее потенциала полной пассивации ($E_{\text{пл}}$), то наступает полная пассивация за счет чисто водородной или палладиево-гидридной деполяризации. В противном случае полная пассивация становится возможной только тогда, когда имеется дополнительное смещение потенциала в положительную сторону под влиянием какого-либо окислительного фактора (наличие кислорода воздуха, накопление в растворе титанил-ионов или других ионов высшей валентности, например Fe^{3+}). При этом с приближением к потенциалу полной пассивации, когда анодная плотность тока растворения титана становится достаточно малой, она уже может компенсироваться совместным действием окислительной и водородной деполяризации (рис. 1, кривая K_4).

Таким образом, в таких случаях окислительные катодные реакции, также легко протекающие на палладиевых включениях, приобретают решающую роль для процесса полной пассивации сплава. Они не только целиком компенсируют анодный ток растворения пассивного титана, но и обеспечивают окислительную регенерацию образующегося в начальный период гидрида палладия до металлического палладия. Частицы палладия, наряду с функцией постоянно действующих кислородно-деполяризующих катодов, приобретают таким образом функцию резервного низко-потенциального протектора-аккумулятора, принимающего на себя пиковые нагрузки предельного тока пассивации в начальный момент и при случайных нарушениях пассивности, когда вновь может сработать водородная и палладий-гидридная деполяризация. Это обстоятельство и будет обеспечивать стабильную устойчивость пассивного состояния на катодно модифицированном титане.

В настоящее время коррозионное и электрохимическое поведение сплава $\text{Ti}-\text{Pd}$ изучено достаточно хорошо. В исследованиях, проведенных нами, совместно с Черновой [75], Альтовским [6] и Ивановым [69], было показано значительное повышение пассивируемости титана при его дополнительном катодном легировании в растворах H_2SO_4 , HCl , фосфорной,

муравьиной кислот как при обычных, так и при повышенных температурах. В качестве катодных добавок исследовались главным образом Pd (от 0,01 до 5%) и Pt, а в отдельных случаях Re, Ru и ряд других электрохимически положительных металлов.

На рис. 15 приведены кривые зависимости скорости коррозии титана в растворах HCl при 25° от содержания палладия

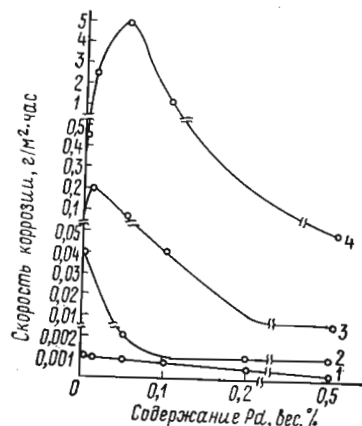


Рис. 15. Влияние содержания палладия на скорость коррозии титана в растворах HCl при 25°С, время экспозиции 200 час. Концентрация HCl, вес. %:
1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30

в сплаве. Для значительного снижения скорости коррозии титана в 10%-ной HCl достаточно введения в титан 0,1% Pd, для 20%-ной HCl требуется ввести около 0,2% Pd. Для существен-

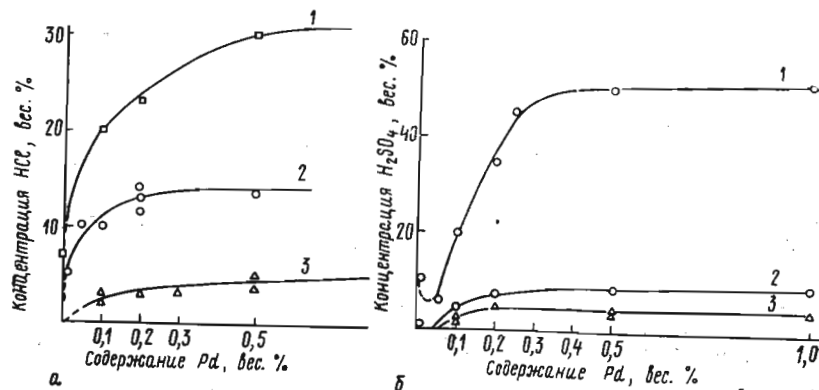


Рис. 16. Линии равной скорости коррозии (изокоры) титана (0,1 мм/год) в зависимости от концентрации HCl (а) и H₂SO₄ (б) и содержания в титане палладия для температур, °С:
1 — 25, 2 — 50, 3 — температура кипения

ного снижения скорости коррозии титана в более концентрированной (30%-ной) соляной кислоте необходимо более повышенное содержание палладия в сплаве (порядка 0,3—0,5%). Недостаточное легирование сплава палладием (порядка 0,02—0,05% для 20%-ной HCl при 25°, а в неблагоприятных условиях — иногда и до 0,1%) может повести даже к обратному эффекту — увеличению скорости его растворения.

На рис. 16 по экспериментальным данным ряда работ [76] построены линии равных скоростей коррозии (0,1 мм/год), так называемые изокоры для титана и его сплавов с палладием, в зависимости от концентрации соляной и серной кислот для температур 25, 50°С и температуры кипения. Эти кривые показывают, что при повышении в титане палладия практическое использование сплавов Ti—Pd становится возможным в более концентрированных растворах кислот. Из кривых также видно, что добавки палладия свыше 0,5% уже мало эффективны. Добавки менее 0,1% Pd оставляют некоторую неуверенность в осуществлении пассивации (пунктирные участки на кривых).

В табл. 9 дано сопоставление коррозионной устойчивости титана (BT1) и сплава Ti—0,2%Pd в ряде характерных агрессивных сред. Из этих данных следует, что сплав Ti—0,2%Pd имеет большое преимущество перед чистым титаном в кислых неокислительных средах. В окислительных средах (HNO₃, FeCl₃, хромовая кислота, влажный хлор), а также в нейтральных хлоридах (растворы NaCl, морская вода) сплав Ti—0,2%Pd и чистый титан имеют примерно одинаковую стойкость. В очень концентрированных кислотах и особенно при повышенных температурах сплав Ti—0,2%Pd, хотя имеет некоторое преимущество перед титаном, но также недостаточно стоек.

Таким образом, титан, легированный катодными добавками, а также некоторые сплавы титана с присадками палладия или платины обладают довольно редким и ценным свойством как конструкционные материалы для химической промышленности, а именно коррозионной стойкостью как в окислительных, так и в неокислительных кислых средах. Установлена повышенная стойкость титана и некоторых его сплавов, модифицированных палладием, по сравнению с теми же сплавами без палладия в условиях щелевой питтинговой коррозии и коррозионного растрескивания [77—79]. Наводороживание катодно модифицированных сплавов при травлении в кислотах в условиях накопления палладия на поверхности также существенно снижается по сравнению с теми же сплавами без палладия [80].

Выплавка слитков, а также изготовление поковок, листов, труб из сплава Ti—0,2%Pd в настоящее время в СССР освоены Всесоюзным научно-исследовательским институтом легких сплавов [54]. Из составленных технических условий и паспорта сплава Ti—0,2%Pd, получившего марку сплав № 4200, следует, что технология производства полуфабрикатов из этого сплава

Таблица 9

Сопоставление коррозионной устойчивости Ti и сплава Ti—0,2% Pd

Коррозионная среда	Концентрация, %	Температура, °C	Скорость коррозии, мм/год	
			Ti (BT1)	Сплав Ti—0,2% Pd
Соляная кислота	5	20	0,014	0,008
	5	60	1,52	0,016
	5	T. кип.	19,3	0,10
	5	150	100,0	0,2
	10	20	0,19	0,012
	10	60	5,5	0,054
	15	150	2380,0	3,2
	20	20	0,9	0,014
	20	60	25,4	0,25
Соляная кислота, насыщенная Cl_2	3	190	<0,025	<0,025
	5	190	<0,025	<0,025
	10	190	>28,45	28,96
Серная кислота	3	T. кип.	6,7	0,19
	5	T. кип.	25,4	0,51
	5	150	196,0	0,3
	10	25	0,3	0,02
	10	60	5,9	0,097
	15	150	376,0	2,8
	40	20	2,6	0,215
	40	60	25,6	0,84
Фосфорная кислота	5	150	8,15	0,15
	10	T. кип.	10,0	0,15
	15	150	>16,0	0,8
Азотная кислота	35	200	0,06	0,054
	56	200	0,17	0,20
Муравьиная кислота	30	T. кип.	5,4*	0,004
	50	T. кип.	7,08*	0,005
	60	150	14,6	0,08
	85	T. кип.	4,26	0,1
	85	150	12,1	0,08
	60	200	17,0	0,042
	85	200	17,0	0,042
Лимонная кислота	50	T. кип.	0,4	0,025
Щавелевая кислота	1	T. кип.	45,7	1,14
Хлористый алюминий	25	T. кип.	51,3	0,025

(продолжение)

Коррозионная среда	Концентрация, %	Температура, °C	Скорость коррозии, мм/год	
			Ti (BT1)	Сплав Ti—0,2% P
Хлористый кальций	62	154	0,40	0,00
	73	177	2,13	0,00
Хлорное железо (FeCl_3)	30	T. кип.	0,00	0,00
Хлор газообразный (влажный)		~22	0,00	0,00
Хромовая кислота	10	T. кип.	0,00	0,00
Хлористый натрий	Насыщенный	100	0,00	0,00

* Зарегистрировано межкристаллитное разъедание.

является аналогичной хорошо освоенной технологией, применяемой для титана BT1. Механические и физические свойства сплава Ti—0,2%Pd соответствуют аналогичным свойствам титана BT1 [81]. Сплав Ti—0,2%Pd по результатам, полученным в ЦНИИТ-МАШ [81], хорошо сваривается аргонодуговой сваркой. По механическим и коррозионным свойствам сварные соединения практически не отличаются от основного металла. Изготовленный из этого сплава трубчатый холодильник был испытан в промышленности в условиях хлорного производства и показал несомненные преимущества по сравнению с чистым титаном [82].

Был сконструирован и построен центробежный насос из титана, модифицированного палладием, для перекачки отработанной соляной кислоты в системе регенерации травильного раствора [83]. Насос перекачивал при 54°С растворы 6% HCl + 18% FeCl_2 на высоту 1,22 м и имел производительность 509 л/мин. Насос проработал без видимых разрушений 14 000 час.

Необходимо указать на некоторые особенности пассивации титана и сплавов Ti—Pd. В нашей лаборатории [84], а также другими исследователями [70, 85] было установлено, что в кислых растворах, находящихся в атмосфере инертного газа — аргона или азота, а также при непрерывном обновлении коррозионного раствора или при очень большом его объеме на единицу поверхности, сплавы Ti—0,2%Pd пассивируются хуже. Из рис. 17

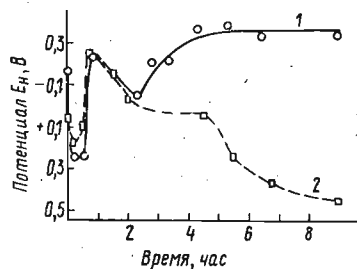


Рис. 17. Кривые потенциал — время для сплава Ti—0,2%Pd в кипящей 5%-ной HCl в атмосфере воздуха при разных соотношениях объема коррозионного раствора на единицу поверхности образца, мл/см²: 1 — 100, 2 — 10

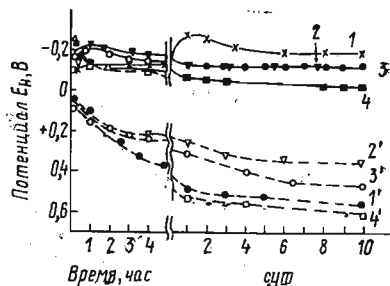
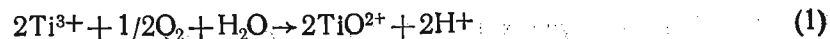
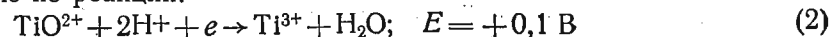


Рис. 18. Кривые потенциал — время для сплавов: 1, 1' — Ti—0,2%Pd в 5%-ной HCl; 2, 2' — Ti—0,2%Pd в 10%-ной HCl; 3, 3' — Ti—0,5%Ru в 10%-ной H₂SO₄; 4, 4' — Ti—0,5%Ru в 40%-ной H₂SO₄; сплошные линии — в атмосфере азота, пунктирные — в атмосфере воздуха, температура опытов 25°С

[84] видно, что при ограниченном объеме раствора на сплаве Ti—0,2%Pd в кипящей 5%-ной HCl устанавливается более положительный потенциал (сплав пассивируется), в то время как в большом объеме коррозионного раствора устанавливается отрицательный стационарный потенциал; сплав остается активным и в этом состоянии имеет достаточно высокую скорость коррозионного процесса. Аналогичное затруднение пассивации титановых сплавов наблюдалось также при переходе от воздушной атмосферы к обескислороженному азоту. На рис. 18 даны кривые потенциал—время для сплава Ti—0,2%Pd в 10 и 5%-ной HCl, а также сплавов Ti—0,5%Ru в 10 и 40%-ной H₂SO₄. Видно, что в атмосфере воздуха потенциалы всех катодно легированных сплавов облагораживаются и стабилизируются при положительных значениях, соответствующих пассивному состоянию. Если над коррозионным раствором был чистый азот, не содержащий кислорода, то потенциалы оставались отрицательными, и сплавы находились в активном состоянии. Оказалось, что влияние этих, казалось бы, далеких друг от друга факторов (увеличение объема или смена раствора и устранение кислорода из атмосферы) сводится тем не менее к одной общей причине — уменьшению или устранению добавочного окислительного катодно-деполяризующего процесса. Было установлено [86], что при наличии кислорода воздуха в условиях коррозии титана в кислых растворах катодным деполяризатором выступают не столько сам кислород, деполяризующее действие которого ограничено малой растворимостью (приблизительно 0,001 н. по окислительному эквиваленту), а главным образом четырехвалентные ионы титана, находящиеся в растворе в виде титанил-ионов (TiO²⁺). Титанил-ионы образуются и накапливаются в растворе в результате взаимодействия кислорода с ионами трехвалентного титана по реакции:



Титанил-ионы, хотя и являются гораздо менее сильным окислителем, чем кислород, могут осуществлять катодную деполяризацию по реакции:



и, смещая потенциал до указанного значения, способствовать пассивации более эффективно, чем кислород, т. к. растворимость титанил-ионов на несколько порядков выше, чем кислорода. Таким образом, сравнивая эти две реакции, можно заключить, что титанил-ионы выступают как бы переносчиками кислорода. По химической реакции (1), проходящей в объеме раствора, кислород связывается в титанил-ионы, благодаря чему может значительно повышаться концентрация окислительного агента в растворе. По реакции (2) титанил-ионы вновь восстанавливаются до трехвалентных ионов титана, обеспечивая протекание катодного процесса при потенциалах более положительных, чем за счет чисто водородной деполяризации. В результате этого в растворах кислот при наличии кислорода пассивация сплава Ti—0,2%Pd (также, как и чистого титана) будет более облегчена, если условия таковы, что в растворе более быстро могут накапливаться титанил-ионы, например, в отсутствие непрерывного обновления раствора или в не очень больших относительных его объемах. В работе [87] подтверждается также, что насыщение растворов соляной кислоты воздухом приводит к повышению температурных границ коррозионной устойчивости титана и сплава Ti—0,2%Pd.

Таким образом, при использовании в качестве конструкционных материалов сплавов, коррозионная стойкость которых, в первую очередь, базируется на устойчивости их пассивного состояния (даже если это сплавы наиболее пассивирующиеся, например катодно модифицированный титан), следует избегать эксплуатации их при полном отсутствии воздуха. В некоторых условиях повышенный процент катодного легирования титана палладием может компенсировать недостаток кислорода в коррозионном растворе. Так, например, было установлено [84], что сплавы Ti—0,5%Pd пассивировались в 5%-ной HCl при 100° и при полном отсутствии кислорода, т. е. в условиях, в которых Ti—0,2%Pd и тем более чистый титан не пассивируются и недостаточно устойчивы.

Как показали исследования, выполненные в ИФХ АН СССР [88, 89], катодное модифицирование может повысить кислотоустойкость не только чистого титана, но также ряда его сплавов, имеющих более высокую прочность. Было исследовано коррозионное поведение титановых сплавов различных классов: Ti—3%Al; Ti—6%Al; Ti—3%Al—1,5%Mn (α-структура); Ti—3%Mo—4%Al—1%V (α+β-структура) и Ti—1%Cr—7,5%Mo—3,5%Al (чистого β-структура) [88, 89]. Как видно на

рис. 19, во всех случаях катодное модифицирование присадками 0,2% Pd титановых сплавов различных классов (α -, $\alpha + \beta$ - и β -структур) дает значительное повышение их коррозионной стойкости в растворах соляной кислоты при обычных и повышенных температурах. Эти сплавы представляют определенный интерес для некоторых конструкций химической промышленности, где наряду с повышенной стойкостью к неокислительным кислотам необходима и повышенная прочность. Важно отметить, что модифицирование указанных сплавов 0,2% Pd почти не изменяет их структуры, механических и технологических свойств [90]. Это будет значительно облегчать практическое использование катодномодифицированных сплавов.

В работе [67] было также установлено значительное повышение коррозионной стойкости в растворах 20%-ной HCl, а также в этих растворах с добавками HNO₃ сплавов Ti—4%Al—4%V, Ti—6%Al—4%V и Ti—9%Al—3%V при их катодном модифицировании небольшими добавками палладия (0,1%).

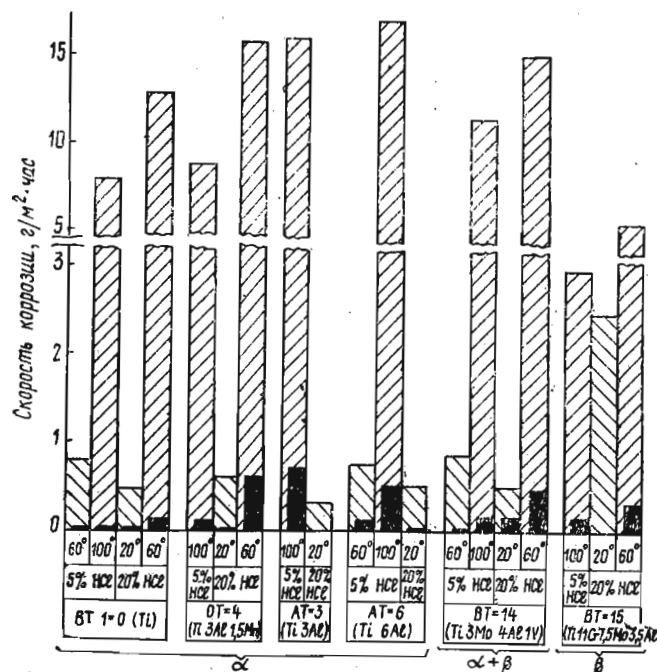


Рис. 19. Повышение коррозионной стойкости титановых сплавов различных типов при модифицировании их 0,2% Pd в растворах HCl для указанных на диаграмме концентраций и температур. Время испытаний 50 час. Атмосфера воздуха. Естественная конвекция. Заштрихованные столбики — сплав без Pd, темные столбики — сплав с 0,2% Pd.

Можно предполагать, что одновременное легирование титана катодными добавками и компонентами, повышающими или улучшающими характер анодной пассивируемости титана, может дать сплавы на основе титана с еще более высокой коррозионной стойкостью в кислотах. В работах [6, 91] было установлено повышение коррозионной стойкости сплавов Ti—15%Mo и Ti—15%Cr при модифицировании их Pd (0,1—2%) в горячих соляной и серной кислотах.

В работе [92] показано, что дополнительное легирование палладием (0,2%) двойных сплавов Ti—5%Mo и Ti—10%Mo снижает скорость коррозии этих сплавов в 3—10%-ной HCl при 100°С, приближая их по устойчивости к высоколегированным молибденом титановым сплавам (Ti—27%Mo). В более концентрированной кислоте (15—20%-ная HCl, 100°) коррозионная стойкость сплавов Ti—5%Mo и Ti—10%Mo также повышалась при введении 0,2% Pd, однако стойкость высоколегированных молибденом титановых сплавов была выше. В сплавах с более высоким содержанием молибдена, например сплаве Ti—27%Mo, введение палладия не вызывало повышения стойкости в 20%-ной HCl при 100°. Подобные эффекты повышения стойкости низко- и среднелегированных молибденом титановых сплавов в кислотах были отмечены также в работе [66].

В нашей лаборатории было исследовано коррозионное поведение сплава Ti—5%Ta в 5 и 10%-ной HCl и 5 и 15%-ной H₂SO₄ при 100°С [38]. Полученные результаты, представленные в табл. 10, позволяют заключить, что коррозионная стойкость

Таблица 10

Влияние присадки 0,2%Pd на коррозионную стойкость сплава Ti—5%Ta в растворах HCl и H₂SO₄ при 100°С

Кислота	Скорость коррозии, г/м²·час			
	Ti—5% Ta	Ti—5% Ta—0,2% Pd	Ti	Ti—0,2%Pd
5%-ная HCl	7,5	0,1	10,5	0,3
10%-ная HCl	22,9	0,41	26,5	0,5
5%-ная H ₂ SO ₄	7,0	0,25	15,0	0,7
15%-ная H ₂ SO ₄	40,0	0,7	63,3	5,4

сплава Ti—5%Ta—0,2%Pd в исследуемых условиях значительно выше стойкости того же сплава без палладия и тем более выше стойкости нелегированного титана. Также видно, что стойкость сплава Ti—5%Ta—0,2%Pd выше, чем сплава Ti—0,2%Pd, однако здесь эффект катодного модифицирования не столь значителен. Из этого можно заключить, что введение в титан 0,2% Pd более существенно воздействует на повышение коррозионной стойкости, чем 5% Ta.

Было исследовано сравнительное влияние легирования титана рутением или палладием на коррозионное поведение этих сплавов в растворах HCl и H_2SO_4 при температурах 25—100° [93]. Установлено, что рутений, введенный в титан в количествах от 0,05 до 2%, значительно повышает устойчивость сплавов в кислотах. Действие рутения оказалось примерно аналогичным действием палладия, однако установлено и некоторое отличие. При очень малых добавках (0,01—0,1 вес.%) рутений более эффективно способствует переводу титана в устойчивое пассивное состояние, чем палладий, взятый в тех же весовых количествах. При более высоком проценте легирования (0,1—1 вес.%), наоборот, палладий несколько более эффективен, чем рутений. Объяснено это было тем обстоятельством, что рутений в меньшей степени склонен к наводороживанию, чем палладий. Более сильное наводороживание палладия в большей степени снижает его катодную эффективность, особенно при малой скорости его накопления (для катодно низколегированных сплавов).

В работе [94] также были исследованы Ti—Ru -сплавы с 0,07—0,05% Ru, а также $\text{Ti—0,2\% Pd}$ и чистый титан в кипящих растворах 5 и 10%-ных H_2SO_4 и HCl . Сравнение сплавов Ti—Ru со сплавами Ti—Pd показало, что в растворах H_2SO_4 поведение сплавов Ti—Ru и Ti—Pd практически идентично. В растворах 5 и 10%-ной HCl сплавы Ti—Ru были несколько более устойчивы. В этой работе также наблюдалось, как это было ранее установлено в наших исследованиях [80], что наличие палладия в титане снижает его наводороживание. Рутений в этом отношении оказался действующим даже более эффективно, чем палладий.

В работе [32] был исследован сплав $\text{Ti—(1—3)\% Re}$, установлено, что рений способствует пассивации сплава в 10%-ных растворах HCl и H_2SO_4 , нагретых до 60—80°, однако при температуре кипения наступает активация и сильная коррозия сплава.

Были изучены сплавы титана с некоторыми менее электрохимически положительными добавками. Как и следовало ожидать, пассивация титана с такими добавками и, следовательно, повышение стойкости таких сплавов наблюдается в менее агрессивных растворах, чем это имеет место для титановых сплавов с более эффективными катодными добавками.

По данным работ [95, 96], сплавы Ti—Ni (в частности сплав $\text{Ti—2\% Ni}$) в подкисленном (pH 1) 3,5%-ном растворе NaCl при температуре кипения были значительно более стойки, чем чистый титан. Отмечается, что сплав $\text{Ti—2\% Ni}$ в горячих солевых растворах не подвержен солевому растрескиванию и коррозии по щелям и зазорам. По данным исследований [97], на рис. 20 приведена зависимость скорости коррозии и стационарного потенциала сплавов Ti—Ni от содержания никеля в сплаве для различных значений pH в 2 н. растворе NaCl при 100° C.

Видно, что с увеличением подкисления раствора NaCl требуется ввести большее количество никеля, чтобы достичь самопассивации сплава. Исследования показали, что в данном случае катодом является не накапливающийся на поверхности никель, как это предположено в работе [95], а интерметаллид никеля Ti_2Ni . Можно предполагать, что окисные слои на интерметаллиде Ti_2Ni обладают повышенной электронной проводимостью и относительно низким перенапряжением водорода и являются активными центрами, ответственными за ускорение пассивации сплава и, как это будет показано в разделе 10, за беспрепятственное анодное выделение кислорода или хлора на этом сплаве. Сплавы $\text{Ti—(2—8\% Ni)}$ могут явиться перспективным конструкционным материалом для установок термического обессоливания морской воды.

Молибден в титане, особенно при значительном его содержании (выше 10—15%), повышает кислотостойкость сплава (HCl , H_2SO_4), воздействуя в основном на изменении его анодных характеристик и снижая анодный ток активного растворения. Тем не менее молибден, имея сравнительно низкое водородное перенапряжение и достаточную термодинамическую стабильность по

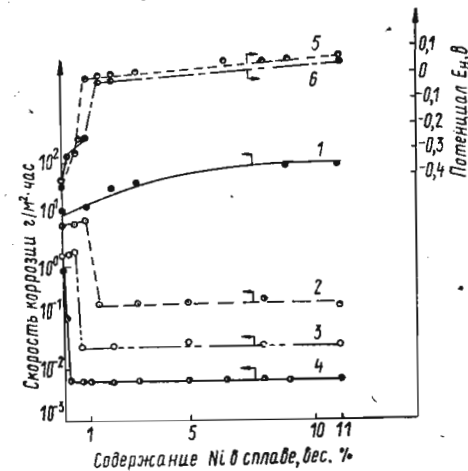


Рис. 20. Влияние никеля на потенциал (5, 6) и скорость коррозии (1, 2, 3, 4) титана в 2 н. NaCl при температуре 100° C и pH (добавки HCl): 1 — 0,35; 2 — 0; 3 — 0,5; 4 — 0,7; 5 — 0,5; 6 — 0; время испытания 100 час [97]

сравнению с титаном, будет в определенной степени выступать и как катодная легирующая добавка в титановом сплаве. Катодное действие молибдена будет, естественно, не столь эффективно, как у Pd, Ru, Pt и может быть замеченным только в менее агрессивных условиях и при относительно невысоком содержании молибдена (ниже 10%). Такой эффект, например,

наблюдался в исследованиях [44, 98]. Катодное действие молибдена, по-видимому, имеет место и в высоколегированных по молибдену титановых сплавах, проявляясь, однако, в основном в начальные моменты. Смещение потенциала сплава в положительную сторону благодаря накоплению на поверхности молибдена, обладающего более низким водородным перенапряжением, способствует более быстрому процессу первичной анодной пассивации. Пассивность этих сплавов делается более совершенной за счет последующего образования более защитных окисных слоев на основе молибдена или смешанных молибдено-титановых окислов. Таким образом, присадки молибдена, а также, по-видимому, и вольфрама можно рассматривать как компоненты, повышающие катодную эффективность и одновременно воздействующие как легирующие добавки, повышающие собственную анодную пассивность титана.

По данным [99], в США предложен и применяется для использования в концентрированных растворах хлоридов (выпарные аппараты) сплав $\text{Ti}-0,8\% \text{Ni}-0,3\% \text{Mo}$. По данным французского патента [100], заявлен сплав титана, содержащий 0,5—2,0% Ni и 0,1—0,8% Mo и не более 0,2% Fe. Сплав обладает более высоким сопротивлением коррозии по сравнению с титаном в горячих растворах хлористых солей.

По данным [57], установлена повышенная стойкость сплава $\text{Ti}-1,7\% \text{W}$ в горячих рассолах геотермальных источников, что, несомненно, следует приписать катодному действию вольфрама.

Медь, вследствие более высокого водородного перенапряжения, является еще менее эффективным катодом по сравнению с молибденом и вольфрамом, несмотря на несколько более высокую ее термодинамическую стабильность. Сплавы титана с содержанием 2,5; 12 и 20% Cu были исследованы в работе [33, 37]. Установлено, что эти сплавы в 10—20%-ных растворах HCl и H_2SO_4 не показали повышения коррозионной стойкости; в соляной кислоте указанных концентраций скорость коррозии титана при введении в него меди даже заметно возросла. Титановые сплавы с небольшим содержанием меди в разбавленных кислотах (особенно органических) показывают некоторое повышение коррозионной стойкости по сравнению с нелегированным титаном. Так, например, предложен сплав $\text{Ti}-(1,65-2\%) \text{Cu}$ для аппаратуры синтеза муравьиной кислоты. В работе [33] сплав $\text{Ti}-2,5\% \text{Cu}$ назван как технически выпускаемый промышленностью сплав.

Серебро как легирующая добавка к титану не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с медью [33] при использовании сплавов в горячих растворах HCl и H_2SO_4 10—15%-ной концентрации. Возможно, что в менее агрессивных условиях добавки серебра и могут давать снижение скорости коррозии титановых сплавов, однако катодная эффективность серебра

гораздо ниже, чем у палладия, и поэтому вряд ли серебро окажется технически приемлемой легирующей добавкой к титану.

В общем, можно заключить, что катодное модифицирование открывает интересные новые возможности для повышения коррозионной стойкости различных сплавов на основе титана.

7. ЛОКАЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Хорошо известно, что склонность к локальным видам коррозии (питтинг, межкристаллитная и щелевая коррозия, коррозионное растрескивание) конструкционных материалов, например нержавеющей стали [101], является часто основной причиной ограничения сроков их службы. В первое время практического применения титана и его сплавов считалось, что конструкционные материалы на основе титана не склонны или мало склонны к подобным опасным видам коррозионного разрушения. Это происходило по той причине, что широко применяемые легко пассивирующиеся конструкционные материалы как, например, нержавеющие стали или алюминиевые сплавы в довольно обычных условиях, например в нейтральных или слегка подкисленных хлоридах, при наличии кислорода или окислителей весьма склонны к этим видам разрушения в то время как титановые сплавы в этих условиях были вполне устойчивы. Однако вскоре было установлено, что в некоторых более специфических условиях локальное разрушение различных видов было зарегистрировано и для титановых сплавов. Некоторые наиболее опасные виды локальной коррозии титановых сплавов рассматриваются ниже.

7.1. Коррозионное растрескивание

Коррозионное растрескивание представляет, как известно, хрупкое разрушение металлических сплавов, происходящее под влиянием совместного действия среды и растягивающих напряжений, лежащих обычно в области упругих деформаций, вследствие направленного развития трещины (происходящего в основном нормально к наложенному напряжению). Этот вид разрушения наиболее характерен для высокопрочных металлических материалов, склонных к пассивации, находящихся, однако, в условиях, когда пассивное состояние под влиянием среды может нарушаться в зоне максимальных напряжений. Исходя из этого, уже можно было предполагать, что могут существовать условия, когда титан и особенно его высокопрочные сплавы принципиально могут быть подвержены коррозионному растрескиванию. Для титана, вследствие повышенной устойчивости пассивного состояния по отношению к хлорид-ионам и достаточной пластичности, склонность к коррозионному растрескиванию оказалась гораздо менее выраженной, чем для нержавеющей ста-

лей, алюминиевых и магниевых сплавов. Однако с разработкой более прочных титановых сплавов и более жестких условий их применения были установлены случаи коррозионного растрескивания титановых сплавов как в лабораторных исследованиях, так и в практических условиях.

Впервые коррозионное растрескивание титановых сплавов было описано в 1965 г. [102] в условиях воздействия растягивающих напряжений на образцы, имевшие на своей поверхности тонкую пленку хлорида (NaCl) при повышенных температурах ($250\text{--}400^\circ\text{C}$). Это случай так называемого высокотемпературного солевого растрескивания титановых сплавов. Позднее было установлено, что при высокотемпературном солевом растрескивании титановых сплавов трещины образуются только в присутствии кислорода и влаги, хотя для поддержания этого процесса требуется наличие очень незначительной влажности в виде водяных паров. Например, по данным работы [103], только снижение содержания влаги в атмосфере воздуха или кислорода ниже $0,01\text{--}0,001\%$ останавливало высокотемпературное солевое растрескивание титанового сплава $\text{Ti-6\%Al-5\%Zr-0,5\%Mo-0,25\%Si}$ при 550° . По мере создания более высокопрочных титановых сплавов и применения их в более напряженном состоянии стали известными случаи коррозионно-механического разрушения этих сплавов и в водных растворах хлоридов, в частности в морской воде, а также нейтральных и подкисленных хлоридах [104—109].

Установлено, что коррозионное разрушение титановых сплавов под напряжением зависят от характера агрессивной среды, наличия концентраторов напряжений, состава и структуры самого сплава, а также величины электрохимического потенциала, температуры и pH среды [108, 110—115]. Была установлена также возможность коррозионного растрескивания под напряжением титановых сплавов в дымящей азотной кислоте и неводных средах, например метанольных растворах галогенов [107, 116—118]. В этих средах наблюдалось коррозионное растрескивание даже чистого титана. Предполагается, что в безводных метанольных средах, содержащих галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , J^-) и особенно подкисленных HCl , нарушенная в острие трещины пассивная пленка не может достаточно быстро возобновляться. Образующийся в результате коррозионного процесса водород беспрепятственно абсорбируется на этом участке и ускоряет растрескивание. Наличие воды будет ингибировать склонность титана и его сплавов к коррозионному растрескиванию в этих средах.

По данным работ [118, 119], хрупкое, транскристаллитное разрушение вызывается водородом, абсорбированным у вершины трещины, что происходит в период между разрушением пассивной пленки и ее возобновлением. При этом предполагается, что, если возникновение пассивной пленки идет более быстро,

то она будет тормозить абсорбцию водорода, наоборот, проникновение в трещину хлорид-ионов, препятствуя репассивации и смещая потенциал в отрицательную сторону, способствует абсорбции водорода и растрескиванию. По этой концепции основное влияние коррозионной среды на растрескивание титанового сплава проявляется через водородное охрупчивание сплава в вершине трещины. Механизм коррозионного растрескивания титановых сплавов, по нашему мнению, наиболее обоснованно надо представлять следующим образом.

Возникающий на поверхности напряженного растяжением образца (вследствие какого-либо несовершенства структуры) первичный концентратор напряжения неизбежно будет вызывать активацию поверхности в этой точке и повышение скорости химического или, в электропроводных средах еще более локально протекающего, электрохимического растворения. Если растягивающие напряжения не очень велики и скорость пассивации в данных условиях значительна или другими словами, если линейная скорость пассивации превосходит линейную скорость развития трещины, то пассивация в этой точке возобновляется и коррозионного роста трещины не происходит. При обратном соотношении вершина трещины все время остается в активном состоянии. Атомы металла, находящиеся в острие трещины и имеющие благодаря локализации напряжений в этой точке максимальную энергию, с большой легкостью анодно переходят в раствор и поддерживают остроту трещины на атомарном уровне, а следовательно — максимальную концентрацию напряжений. В этом случае коррозионная трещина будет непрерывно развиваться. По-видимому, развитие коррозионной трещины не идет непрерывно в микромасштабе. Растворение атомов в вершине трещины является как бы электрохимическим надрезом зерна или структурного блока, что происходит со сравнительно небольшой линейной скоростью. В некоторый момент этот надрез реализуется последующим хрупким разрывом блока или зерна с очень большой линейной скоростью, но с возможной задержкой движения на следующем блоке или зерне и опять с более медленным электрохимическим его надрезом и т. д. В макромасштабе развитие трещины будет происходить вполне плавно до тех пор, пока такое чередование электрохимических надрезов и механических надрывов настолько учащается, что переходит в лавинное хрупкое разрушение оставшегося сечения образца. При этом, несомненно, сопутствующими процессами, усиливающими развитие трещины и коррозионное растрескивание, будут:

1. Избирательное наводороживание металла в активированной поверхности острия трещины и водородное охрупчивание.
2. Адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера).
3. Неоднородность микроструктуры сплава (микровключения, субмикронесовершенства структуры), способствующая возникновению концентраторов напряжений и первичной трещины.

4. Более высокая прочность и, следовательно, малая пластичность сплава, не позволяющая процессам релаксации с достаточной скоростью снижать местную концентрацию напряжений на первичном концентраторе напряжений.

Если напряжения не слишком велики и сплав имеет менее совершенную пассивацию по границам зерен (например, вследствие сегрегции примесей), то трещина будет развиваться межкристаллитно. В противоположном случае, возможно также и транскристаллитное развитие трещины — в основном в направлении, нормальном к оси максимальных растягивающих напряжений.

Несомненно, водородное охрупчивание будет играть важную роль в механизме коррозионного растрескивания титановых сплавов, возможно, соизмеримую с влиянием депассивации вершины трещины. Очевидно, что эти два фактора взаимно связаны. Наводороживание титана идет интенсивно в условиях его активного растворения (т. е. в момент депассивации) и сильно тормозится с переходом титанового сплава в пассивное состояние. Можно предполагать, что в начале развития трещины и в периоды ее медленного продвижения (при стадийном ее росте) превалирующее значение будут иметь процесс депассивации по острию трещины и ее продвижение за счет анодного растворения с относительно невысокой линейной скоростью. Наоборот, стадия скачка быстрого продвижения трещины или конечная стадия быстрого разрушения образца, являющаяся в значительной мере следствием водородного охрупчивания металла в зоне предразрушения — перед острием трещины. Как правило, более высокая прочность и меньшая пластичность сплава способствуют большей склонности к растрескиванию, хотя строгой пропорциональности (вследствие влияния также и других факторов) здесь нет.

Сплавы титана, содержащие алюминий (особенно выше 5%) имеют повышенную склонность к коррозионному растрескиванию [104, 105, 120—124]. Коррозионное растрескивание высокопрочных титановых сплавов, содержащих алюминий, связывается с выделением при отпуске интерметаллида Ti_3Al [120, 121, 124]. В работе [125] влияние интерметаллида на увеличение склонности к коррозионному растрескиванию было объяснено

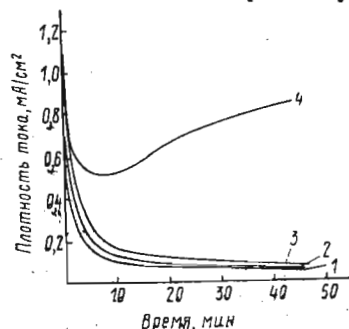


Рис. 21. Изменение анодного тока на сплавах Ti—Al при потенциале +0,24 В в 1 н. HCl при 100°С:

1—Ti; 2—Ti—4% Al; 3—Ti—8% Al; 4—Ti—16% Al (Ti, Al). Термообработка—нагрев 860° 2 ч аса, закалка в воду.

тем, что интерметаллиды Ti_3Al , выделение которых увеличивается с повышением алюминия в сплаве, гораздо легче депассивируются и имеют большую скорость коррозии, чем титан или твердый раствор алюминия в титане. На рис. 21 представлены изменения анодного тока во времени при потенциале +0,24 В (н. в. э.) в 1 н. HCl при 100°С, т. е. при потенциале, где все исследованные сплавы Ti—Al находятся в пассивном состоянии. Видно, что наименее устойчивым в пассивном состоянии является интерметаллид Ti_3Al . По этой причине, а также потому, что интерметаллид Ti_3Al является более хрупкой составляющей сплава, именно включения Ti_3Al и будут являться концентраторами напряжений. Ускоряющее влияние интерметаллида Ti_3Al на склонность системы Ti—Al к коррозионному растрескиванию также следует из наблюдаемого влияния термообработки на склонность к коррозионному растрескиванию сплавов Ti—Al. В состоянии после отжига (когда происходит усиленное выделение интерметаллида) сплавы с повышенным содержанием Al (5% и выше) более склонны к коррозионному растрескиванию, чем в закаленном состоянии (когда выделение интерметаллида минимально). При этом степень склонности к растрескиванию увеличивается с увеличением содержания алюминия и времени отпуска [120, 121].

Методом исследования электрохимического поведения сплавов Ti—Al в условиях непрерывной зачистки под раствором 2 н. NaCl (pH 2) при 25°С было установлено [125], что с увеличением алюминия в титане уменьшается скорость образования на нем пассивной пленки и увеличиваются токи саморастворения. Это должно приводить к увеличению скорости анодного роста трещины и коррозионного растрескивания, несмотря на то, что скорость наводороживания титана при легировании его алюминием сильно снижается [126].

Наличие элементов внедрения в сплаве Ti—Al таких, как кислород, водород неблагоприятно действует на склонность к коррозионному растрескиванию [105]. Добавки молибдена и вольфрама (β -стабилизаторы) при условии, что алюминия в титане не более 6%, снижают склонность к коррозионному растрескиванию сплавов на базе Ti—Al [104, 105]. Считается, что в Ti—Al-сплавах добавки β -изоморфных элементов (Mo, Ta, Nb, V) являются более благоприятными, чем добавки эвтектоидообразующих β -стабилизаторов (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si) [106].

В работе [107] указывается, что вакуумный отжиг, понижающий содержание водорода, снижает склонность титановых сплавов к коррозионному растрескиванию. Однако в работе [123] найдено, что предварительное электрохимическое наводороживание мало влияло на коррозионное растрескивание сплава BT-20 (Ti—(5,5—7,5%)Al—(0,5—2%)Mo—(0,8—1,8%)V—(1,5—2,5%)Zr).

7.2. Питтинговая коррозия

Возникновение питтингов — характерный вид коррозии для пассивирующихся металлов. Питтинговая коррозия наблюдается в условиях, когда под воздействием активных ионов (чаще галогенид-ионов) пассивность может нарушаться в отдельных точках. Это происходит, если потенциал коррозии становится более положительным, чем потенциал питтингообразования (пробоя пассивной пленки). Таким образом, возникновению питтинговой коррозии способствует наличие активных ионов, снижающих потенциал питтингообразования, при одновременном наличии окислителей или анодной поляризации, повышающих электрохимический потенциал корродирующей поверхности.

Питтинг, являясь анодом, разрушается с высокой скоростью за счет контакта с остальной поверхностью металла, находящейся в пассивном состоянии, и вследствие ее большой относительной величины, являющейся почти неполяризуемым катодом. Для титана и ряда его сплавов вследствие их сильной пассивируемости потенциалы питтингообразования достаточно положительны. Так, по данным [53], потенциалы питтингообразования титана в нейтральных растворах галогенидов 1—3 М концентрации для температур 25 и 90°С были соответственно равны в вольтах (по отношению к н.к.э.):

KJ	KBr	NaCl	NaF
3,0—0,8	3,0—1,5	15—10	55—50

Такие высокие потенциалы питтингообразования в растворах хлоридов, естественно, не могут достигаться за счет окислительного действия среды. Отсюда следует, что при температурах до 90° титан не может подвергаться питтинговой коррозии в нейтральных растворах хлоридов даже при наличии в среде кислорода или окислителей. Однако такая возможность не ис-

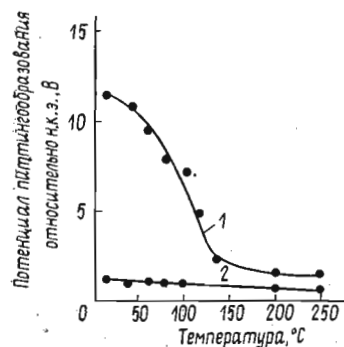


Рис. 22. Влияние температуры на потенциал питтингообразования титана:
1 — в 0,53 н. NaCl, 2 — в 1,0 н. NaBr

ключена в растворах, содержащих бромид- и йодид-ионы. При повышении температуры потенциал питтингообразования титана сильно снижается и в хлоридных растворах особенно при их высокой концентрации, и титан оказывается склонным к питтинговой коррозии и в этих растворах.

На диаграмме (рис. 22), по данным работы [127], приведена зависимость потенциала питтингообразования титана от температуры в 0,53 н. NaCl и 1 н. NaBr. Видно сильное снижение потенциала питтингообразования в растворе NaCl при температурах 100—130°С. Более низкие значения потенциалов питтингообразования в NaBr относительно мало изменяются с температурой. На рис. 23 дана зависимость потенциала питтингообразования титана от концентрации NaCl (для 200°С) и NaBr

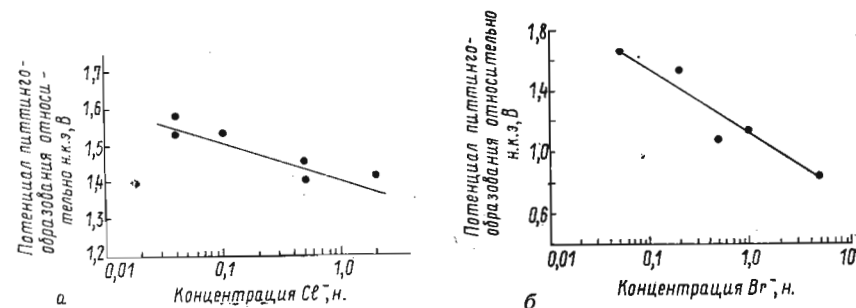


Рис. 23. Влияние концентрации раствора на потенциал питтингообразования титана:

а — NaCl (200°С, pH 3,0), б — NaBr (25°С, pH 6,5)

(для 25°). Видно, что этот потенциал снижается при десятикратном увеличении NaCl на 0,1 В и на 0,43 В при таком же увеличении концентрации NaBr. Возникновению питтинговой коррозии титана в растворах $CaCl_2$ и $AlCl_3$, как установлено в [49], также будет способствовать как повышение температуры, так и повышение концентрации хлорида. По данным работ [77, 128, 129], титан подвержен интенсивной питтинговой коррозии в концентрированных кипящих растворах $MgCl_2$ (42%-ных) и $ZnCl_2$ (86%-ных). Небольшое подкисление хлорида способствует развитию питтинговой коррозии, однако дальнейшее повышение его кислотности может вызвать уже переход к равномерному разрушению поверхности. По этой причине гидролизующиеся хлориды более легко (при меньших концентрациях и температурах) дают питтинг титана, чем хлориды типа NaCl. Однако при высоких температурах (выше 150°С) и в растворах NaCl даже 1 М концентрации возможна питтинговая коррозия [130]. На рис. 24 приведена зависимость потенциала питтингообразования титана в 0,53 н. NaCl при 200°С в зависимости от pH (добавления HCl). Видно заметное снижение этого потенциала при подкислении раствора NaCl [127]. В более кислых хлори-

дах типа $AlCl_3$ часто наблюдается более равномерный тип коррозионного разрушения титана. Отмечены также случаи питтинговой коррозии и в ряде неводных сред при малом содержании воды, например в метанольных растворах брома [6], в 99%-ной уксусной кислоте при 125° [131], муравьиной кислоте [132], в дымящей азотной кислоте [133].

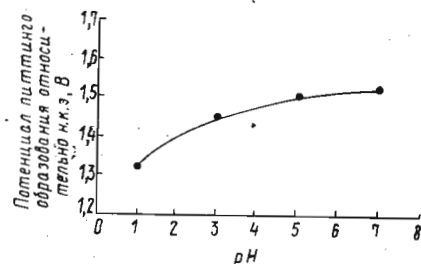


Рис. 24. Влияние pH на потенциал питтингообразования титана в 0,53 н. NaCl при 200°С

Возникновение питтинга определяется ослаблением пассивности в некоторых точках поверхности (участки с худшей пассивной пленкой или с повышенной адсорбцией хлорид-иона). Таким образом, место образования питтингов будет зависеть от самых разнообразных типов неоднородности поверхности сплава: как от его микрогетерогенности (неметаллические или интерметаллические включения, границы зерен, различные грани кристаллитов, местная деформация, царапины и т. д.), так и от субмикрогетерогенности (дислокации кристаллической решетки, включения инородных атомов и т. п.). Таким образом, хотя чаще инициируют питтинг посторонние включения, что подтверждается большей склонностью к питтингу более загрязненного посторонними включениями металла, однако в принципе даже на чистейшем титане (например, монокристалле титана) нельзя исключить возможность образования питтинга.

Раз возникнув, питтинг может продолжать устойчиво расти. Это определяется тем обстоятельством, что в глубине питтинга ухудшаются условия для возобновления пассивного состояния (репассивации) вследствие местного повышения концентрации по хлорид-ионам и ионам водорода и снижения по концентрации кислорода. Таким образом, устойчиво может работать коррозионная пара: активный титан в питтинге — анод и остальная пассивная поверхность — катод [65]. По данным работы [128], устойчивость работы питтинга может создаваться также наличием значительной разности потенциалов (до 0,6 В в 75%-ном растворе $ZnCl_2$) между активным дном питтинга и пассивной внешней поверхностью титана. Это падение потенциала реализуется в питтинге и главным образом в вязком пересыщенном

слое электролита или даже пористой солевой пленке, покрывающей дно питтинга.

Процесс образования питтинга может быть прослежен на анодной поляризационной кривой по возрастанию тока после перехода в пассивное состояние. На рис. 25 дана серия анодных поляризационных кривых, снятых со скоростью 50 мВ/мин на титане в растворах с различной концентрацией $ZnCl_2$ при температуре 100°, по данным работы [128]. Видно четкое возрастание тока при потенциале ~200 мВ для 80%-ной концентрации

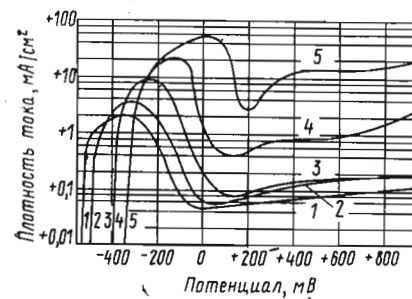


Рис. 25. Анодные поляризационные кривые для титана в растворах $ZnCl_2$ с добавкой 5% HCl при 100° концентрациях $ZnCl_2$, %:
1 — 45, 2 — 55, 3 — 65, 4 — 75, 5 — 80

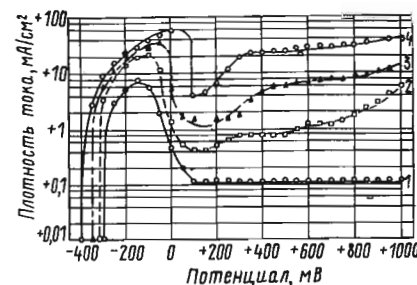


Рис. 26. Анодные поляризационные кривые титана в растворе 75% $ZnCl_2$ + 5% HCl при различных температурах, °С:
1 — 80, 2 — 100, 3 — 110, 4 — 120

$ZnCl_2$, соответствующем началу процесса питтингообразования. Этот эффект снижается с уменьшением концентрации раствора. На рис. 26 даны поляризационные кривые для титана в растворе 75% $ZnCl_2$ + 5% HCl для разных температур. Видно, что при 80° даже при потенциале +1,0 В питтинги не появляются. Начиная со 100° и выше при потенциале около 100—200 мВ, наблюдается возрастание тока, характеризующее образование питтингов. При более медленных процессах снятия анодной кривой или длительных выдержках надо ожидать появление питтинга и при несколько менее агрессивных (по температуре и концентрациям хлорид-иона) условиях.

Было исследовано влияние малых добавок легирующих элементов к титану на потенциал питтингообразования в 1М растворе NaCl в зависимости от температуры [130]. Установлено, что чистый титан при высоких температурах (выше 175°) имел менее положительный потенциал питтингообразования, чем его низколегированные сплавы с Al (1%), Mo (1%), Sn (1%), Ni (2%), Pd (0,15%). Потенциалы питтингообразования Ti—1%Mo были в этих условиях наиболее положительными. Исследование зависимости потенциала питтингообразования от темпера-

туры в 1 М NaCl для различных содержаний в титановом сплаве алюминия и молибдена показало, что при температурах выше 150° и ниже 100° добавление 1% Al повышает потенциал питтингообразования титана (т. е. в условиях, когда Al находится в твердом растворе). Все остальные сплавы, имеющие более высокое содержание алюминия, показывают, несомненно, отрицательное влияние алюминия на склонность титана к питтингу. Наибольшая склонность к питтингу в исследовании [130] была установлена на сплаве Ti—5%Al—2,5%Sn. Все сплавы с молибденом (1, 5, 10 и 30% Mo) при температурах выше 150° имели повышенную стойкость к питтингу. Однако пропорционального влияния на склонность к питтингообразованию при повышении содержания молибдена в титановом сплаве не наблюдается, что, очевидно, зависит от характера структурных изменений в сплаве.

Было исследовано также влияние катодного легирования (0,2% Pd) титана на склонность к питтингу. Здесь наблюдались в зависимости от конкретных условий различные результаты. По данным работы [77, 134], сплав Ti—0,2%Pd не подвергается питтинговой коррозии в 53—73%-ных растворах CaCl₂ при 104 и 177°С, а по работе [77], также и в кипящем 42%-ном растворе MgCl₂. Однако в работе [129] отмечается наличие питтинговой коррозии этого сплава в кипящем 42%-ном растворе MgCl₂, а по работе [77], также и в кипящем 86%-ном растворе ZnCl₂. Некоторая противоречивость этих результатов объясняется тем, что катодное легирование, смещая потенциал коррозии в положительную сторону, может способствовать переходу в устойчивое пассивное состояние только в тех условиях, когда это не приводит к смещению потенциалов в область питтингообразования. Так как потенциал питтингообразования сильно зависит от среды (концентрация Cl⁻, pH, температура), то небольшие изменения условий в разных исследованиях могут приводить иногда к противоположным результатам. В общем можно заключить, что катодное легирование, повышая склонность к самопассивации, может оказывать положительное влияние и на увеличение стойкости титана к питтингу, однако за исключением тех случаев, когда потенциал питтингообразования очень близок или непосредственно совпадает с потенциалом полной пассивации, как это, например, можно видеть на рис. 25 (кривая 5). В подобных условиях катодное легирование может оказаться даже вредным, так как будет способствовать более легкому переходу системы в зону потенциалов питтингообразования.

7.3. Щелевая коррозия

Титан и титановые сплавы, обладая большой склонностью к пассивации, мало склонны в большинстве условий к щелевой коррозии. В начальных публикациях [135—138] утверждалось

даже, что у титана, в отличие от нержавеющей сталей, отсутствует склонность к щелевой коррозии в морской воде и хлоридах. Однако скоро было установлено, что в некоторых кислых или слегка подкисленных средах при наличии активных галогенид-ионов в воздушно-закрытых неаэрируемых пространствах (щелях, зазорах, недостаточно совершенных уплотнениях и т. п.) особенно при повышенных температурах титан и большинство его сплавов могут подвергаться подобному разрушению, которое иногда может служить помехой применения титановой аппаратуры [139, 140]. В работе [141] сообщается о незначительной, но вполне четкой коррозии промышленных титановых сплавов BT-1, OT-4 и BT-4 даже в естественных морских условиях под некоторыми подводными обрастающими организмами (морские желуди). Установлена интенсивная щелевая коррозия в условиях работы теплообменной титановой аппаратуры при термическом обессоливании морской воды [142]. Сообщается о щелевой коррозии титановой аппаратуры химических производств в горячих подкисленных растворах хлористого аммония, хлористого магния, хлорного железа [77].

Возможность возникновения щелевой коррозии на промышленных сплавах титана BT1, BT5, OT4, BT14 в разбавленных растворах соляной, серной и муравьиной кислот при температурах 25—35° было установлено в работе [143].

Характерно, что чаще отмечается наличие щелевой коррозии при образовании щели между титаном и неметаллическим уплотнением особенно, если в качестве уплотняющей прокладки применен фторопласт [142]. По-видимому, наличие в пластмассе фтора может служить добавочной причиной активирования пассивного титана в щели.

Несомненно, что основной причиной возникновения щелевой коррозии титана является то, что условия, создающиеся в щели, способствуют местному нарушению пассивности и поддержанию поверхности титана в щели в устойчиво активном или частично пассивном состоянии. Причин нарушения пассивного состояния в щели может быть несколько. В первую очередь, это снижение концентрации кислорода или окислителей в щели [135, 144], которые расходуются в катодном процессе или при окислении анодных продуктов коррозии титана (например, окисления Ti³⁺ до Ti⁴⁺), а доставляется в щель из раствора с большим или меньшим затруднением. В результате этого происходит сдвиг потенциала в отрицательную сторону и активирование металла в щели. Второй причиной избирательной активации является подкисление среды в щели вследствие гидролиза продуктов коррозии [77, 145]. Так, например, указывается, что за счет гидролиза ионов титана даже в нейтральных растворах хлоридов можно ожидать сдвиг pH среды в щели до значения 1,7 [146].

Если щелевая коррозия происходит в электролите, то участок поверхности титана вне щели, находящийся в пассивном состоя-

нии и являющийся катодом, будет заметно ускорять коррозионный процесс в щели благодаря работе коррозионной макропары, т. к. на свободно лежащей пассивной поверхности титана более легко могут протекать катодно деполяризующие процессы как окислительные, так и выделение водорода (для подкисленных сред) [147]. В этом случае увеличение поверхности титана вне щели будет до некоторой ее величины усиливать щелевую коррозию. Однако после некоторой предельной величины свободной поверхности может наступить и снижение коррозии благодаря анодной защите участка поверхности, находящегося в щели.

При коррозии в газовой атмосфере, например, в промышленной атмосфере, содержащей хлор, по данным работы [148], активация титана может происходить также вследствие обезвоживания хлора (за счет связывания влаги в щели гигроскопическими продуктами коррозии) и неустойчивости пассивного титана в сухом хлоре.

По литературным данным, большинство конструктивных сплавов на основе систем Ti—Al—Cr , Ti—Al—Mn , Ti—Al—V , Ti—Al—Nb—Ta , Ti—Al—Zr—Nb—Ta не показывают повышенной стойкости к щелевой коррозии по сравнению с технически чистым титаном при испытаниях в нейтральных растворах хлоридов при $150\text{—}200^\circ\text{C}$ [142].

Исключение представляют только катодно легированные титановые сплавы. Так, например, сплав $\text{Ti—0,2\%Pd}$ был вполне устойчив к щелевой коррозии после 1000 час испытаний в подкисленном кипящем 42%-ном растворе MgCl_2 , т. е. в условиях, когда катодно немодифицированный титан давал сильную коррозию в щелях [77].

Механизм повышенной стойкости катодно модифицированного титана к щелевой коррозии определяется более повышенной склонностью к пассивации сплавов $\text{Ti—0,2\%Pd}$ вследствие накопления палладия на поверхности и смещения потенциала в щели (т. е. там, где накопление палладия наибольшее) в положительную сторону, что компенсирует неблагоприятное влияние на пассивность в щели, снижение концентрации кислорода и возможное подкисление электролита.

В работе [149] указывается, что сплав $\text{Ti—6\%Al—4\%V—0,8\%Pt}$ обладает повышенной пассивируемостью и не склонен к щелевой коррозии в условиях работы внутренних стоматологических протезов и будет иметь определенное преимущество по сравнению с тем же сплавом, не содержащим платины, и сплавом типа «Виталлиум» или аустенитными нержавеющими сталями. По имеющимся данным, сплавы титана с никелем (2—10%) также менее склонны к щелевой коррозии.

Помимо катодного легирования, защитой от щелевой коррозии титановых сплавов может служить предварительное нанесение тонких катодных покрытий (Pd , Pt , Ru , Ni) на соприкасающиеся в щели поверхности титана или его сплавов, или да-

же применение тонких прокладок из этих катодных металлов. По данным работы [150, 151], даже простое покрытие сопрягающихся титановых поверхностей лакокрасочным слоем, пигментированным порошком катодного металла или соединением, содержащим его ионы, может дать положительный эффект защиты против щелевой коррозии.

8. МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ

В последнее время много уделяется внимания созданию металлокерамических и композиционных металлических материалов на основе титана [2, 152]. Основные цели, которые при этом преследуются, — получение конструктивных материалов с новыми, повышенными свойствами, а также разработка более удобной и экономичной технологии изготовления деталей и конструкций. Технология порошковой металлургии включает следующие основные операции:

1. Получение тонких порошков титана. Для этой цели используют различные методы, например, металлотермическое восстановление летучих соединений титана, гидрирование и последующее измельчение титановой губки, электролиз титана из расплавов, распыление (гранулирование) расплавленного титана.

2. Компактирование, включающее смешение порошков (для получения сплавов или композитов), уплотнение холодным или горячим прессованием и спеканием при повышенных температурах (порядка 1200°C).

В некоторых случаях возможно последующее прессование или прокатка. Возможно и технически уже разработано также непосредственное получение листового материала из порошка. Так как титановые порошки весьма легко окисляются, то, естественно, все операции при повышенных температурах необходимо проводить в высоком вакууме или инертных атмосферах (Ar , He). В зависимости от условий прессования и спекания возможно получение как композиций различной пористости, так и вполне компактных металлокерамических и композиционных материалов. Использование порошковой металлургии делает возможным:

1. Получение отдельных готовых деталей, минуя длительные процессы механической обработки.

2. Получение деталей различной пористости, например, для самосмазывающихся подшипников или фильтрующих элементов.

3. Получение составов сплавов или их структур, не воспроизводимых обычным металлургическим путем.

4. Получение сложных композиционных материалов с новыми механическими свойствами.

В последнем случае, получаемый композиционный материал представляет структуру матрицы из титана (реже из титанового сплава) с включенными в нее более или менее тонкими упрочняющими частицами. В качестве последних предложено большое количество высокопрочных монокристаллических нитей — усов на основе, например, таких соединений, как карбиды (кремния, хрома, ванадия, бора, титана), окислы (циркония, иттрия, алюминия), нитриды (бора и др.), силициды (циркония и др.), а также волокон чистых элементов (углерода, бора). Применяют также в качестве упрочнителей тонкие металлические нити (вольфрам, молибден). Исследуют возможность применения также различных более сложных упрочнителей. Разрабатываются методы введения упрочнителей в титановую матрицу не беспорядочно, а направлено, слоисто (ламинарно), например, для получения материалов с анизотропией по механическим свойствам. Композиционные материалы на основе титана позволяют заметно повысить прочность и удельную жесткость материала без потери пластичности, что часто является важным особенно для авиационных и ракетных конструкций.

Одной из проблем изготовления композиционных материалов высокого качества является получение упрочняющих структурных составляющих, которые не растворялись бы под воздействием титановой матрицы в процессе спекания и горячей обработки.

Получение металлокерамических и композиционных конструкционных материалов на основе титана до последнего времени преследовало цели, связанные главным образом с упрощением технологии или повышением механических свойств. Несомненно, однако, что эти методы должны найти применение также и для получения сплавов повышенной коррозионной стойкости. Метод получения композиционных материалов может быть, например, использован для введения в титан эффективных для пассивации катодных включений на основе интерметаллидов типа карбидов, нитридов, силицидов и др. соединений, которые не могут быть сохранены в виде структурных включений при металлургическом получении сплава.

Известно также, что обычный металлургический путь получения наиболее кислотостойкого сплава $Ti-33\%Mo$ встречает большие технические трудности, которые в значительной степени могут быть преодолены получением этого (а также ряда других) коррозионностойкого сплава методом порошковой металлургии. Первые опыты по получению и исследованию металлокерамических сплавов системы $Ti-Mo$ были описаны в работе [153]. Опыты, проведенные в Институте физической химии АН СССР [160], подтвердили, что путем совместного смешения прессования и спекания порошков титана и молибдена возможно получение сплава типа $Ti-33\%Mo$ гомогенной структуры, не уступающего по коррозионной стойкости аналогичному сплаву, полученному металлургическим путем.

Нами совместно с Манским [160] исследовались электрохимические свойства и скорость коррозии пористых металлокерамических сплавов титана с 15 и 33% молибдена в растворах серной кислоты различных концентраций и температур. Для приготовления образцов использовались порошки титана и молибдена, полученные электролитическим способом, которые после тщательного перемешивания прессовались в цилиндрические штабики. Давление прессования составляло 3 т/см^2 . После прессования образцы спекались в вакууме при температуре 1250°C в течение 4-х час. Пористость полученных образцов, определенная по их плотности, находилась в пределах 20—26%. Фазовый состав сплава определялся рентгенографически. Расчет полученных рентгенограмм показал, что сплав титана с 15% молибдена имел двухфазную $\alpha+\beta$ -структуру, а сплав с 33% молибдена — однофазную β -структуру твердого раствора $Ti-Mo$, что соответствует структурам компактных $Ti-Mo$ -сплавов такого же состава в отпущенном состоянии.

Результаты коррозионных испытаний (рис. 27) показали, что металлокерамические сплавы титана с молибденом отличаются

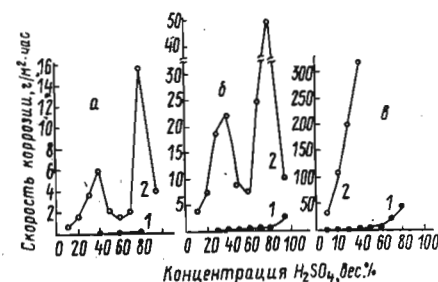


Рис. 27. Зависимость скорости коррозии пористых металлокерамических образцов титана и его сплава с молибденом от концентрации серной кислоты при температурах, $^\circ\text{C}$:
а—25, б—50, в—100: 1— $Ti-33\% Mo$, 2— Ti .

высокой коррозионной стойкостью по сравнению с нелегированным металлокерамическим титаном. Так, например, металлокерамический сплав титана с 33% Mo в 40%-ной H_2SO_4 при 50°C имел скорость коррозии меньше чем $0,1 \text{ г/м}^2\cdot\text{час}$. Установлено, что металлокерамический сплав титана с 33% Mo обладает высокой коррозионной устойчивостью в растворах серной кислоты всех концентраций при комнатной температуре. В 60%-ной H_2SO_4 этот сплав был устойчив до 50°C и в 30%-ной H_2SO_4 до 100°C . Металлокерамический титан, а также сплавы с 15% Mo в указанных условиях были недостаточно стойки.

Металлокерамические сплавы титана с молибденом имеют

высокую коррозионную устойчивость и в соляной кислоте. Данные о проведенных коррозионных испытаниях представлены в табл. 11.

Из табл. 11 видно, что легирование металлокерамического титана молибденом значительно увеличивает его стойкость. Особенно высокую коррозионную стойкость имеет металлокерамический сплав титана Ti—33%Mo, устойчивость которого несмотря на высокую пористость и большую удельную поверхность испытанных образцов, в несколько десятков раз превосходящую поверхность компактного сплава, была сравнима со стойкостью компактного сплава.

Таблица 11

Зависимость скорости коррозии (г/м²·час) металлокерамического титана и его сплавов с молибденом (20—26% пористости) от концентрации соляной кислоты

Сплав	Температура, °С	Концентрация HCl, вес %				
		5	10	15	20	30
Ti	25	0,62	1,8	4,4	7,8	16,1
Ti—15% Mo		0,00	0,00	0,46	1,38	6,71
Ti—33% Mo		0,00	0,00	0,00	0,031	0,056
Ti	50	5,6	14,2	48,1	97,3	192
Ti—15% Mo		0,00	0,93	2,4	5,3	18,7
Ti—33% Mo		0,00	0,00	0,49	0,61	0,97
Ti	100	98	210	Нестоек	Нестоек	Нестоек
Ti—15% Mo		0,96	2,6	6,9	21,6	42,0
Ti—33% Mo		0,081	0,96	1,2	2,6	5,3
Ti—33% Mo (компактный)		0,054	0,35	0,23	0,768	—

На основании полученных данных о высокой коррозионной стойкости металлокерамических сплавов Ti—33%Mo и, учитывая, что получение металлургического сплава Ti—33%Mo обычными методами встречает ряд трудностей технологического порядка (неоднородность слитка, сложность прокатки и т. п.), целесообразно рекомендовать начать разработку методов получения из кислотостойкого сплава Ti—33%Mo ряда изделий, работающих в агрессивных условиях, а также некоторых полуфабрикатов (лист, трубы) методами порошковой металлургии.

По-видимому, уже сейчас возможно непосредственное изготовление отдельных кислотостойких изделий, столь необходимых химической промышленности, как, например, деталей центробежных насосов, запорной арматуры, фильтров и др. из сплавов Ti—33%Mo методом порошковой металлургии. Можно предполагать, что практическая разработка метода прямого получе-

ния листового материала Ti—33%Mo непосредственной прокаткой смесей порошков титана и молибдена является важной и технически разрешимой проблемой.

9. ПОВЕРХНОСТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА

На основании работ [25—30], посвященных открытию и обоснованию защитного действия катодного легирования, известно, что модифицирование пассивирующихся металлов добавками электроположительных металлов (Pd, Pt, Ru, Re) оказывает сильное влияние на повышение пассивируемости и коррозионной стойкости металлов и сплавов.

Легирование поверхностного слоя титана компонентом, повышающим его коррозионную стойкость, представляет в ряде случаев практический интерес, особенно это относится к легированию титана катодными компонентами, являющимися драгоценными металлами, применение которых для легирования всего объема титана в количествах даже долей процента всегда встречает значительное ограничение. Имеются данные [154, 155] о том, что срок службы деталей из титана, работающих в средах с повышенной концентрацией хлорид-ионов, увеличивается, если на поверхность титана гальванически осажден слой палладия толщиной несколько десятков ангстрем. Нами было исследовано влияние палладия, электроосажденного на титан, на электрохимическое поведение и коррозионную стойкость титана в серной и соляной кислотах при повышенных температурах, т. е. в условиях, когда титан недостаточно коррозионностоек [156]. Можно полагать, что обогащенный палладием поверхностный слой не только сам будет обладать повышенной пассивируемостью и коррозионной стойкостью, но также благодаря общему смещению потенциала поверхности в положительную сторону будет способствовать пассивации и соседних участков титана, не имеющих палладия.

Титановые образцы ВТ1-0 покрывались электролитическим палладием различной толщины — 1; 5; 10 мкм. Электроосаждение палладия на поверхность титана производилось из аминоклоридного электролита [157] при плотности тока 10 мА/см².

В целях диффузионного распределения палладия в глубь титана часть образцов титана, покрытых палладием, подвергалась отжигу в вакууме 10⁻⁵ мм рт. ст. Проведенные опыты по подбору температуры и времени отжига показали наилучшие результаты при 1200°С и времени 0,5—1 часа, когда после отжига получалась равномерная блестящая поверхность образцов.

Были сняты кривые изменения во времени потенциалов исследованных образцов в 20%-ной H₂SO₄ (атмосфера воздуха) при 100°С. Потенциалы коррозии чистого титана устанавливались в пределах от —0,44 до —0,4 В, что указывает на нахождение его в активном состоянии. На образце титана, покрытого

Скорость коррозии (г/м²·час) титана и титана с палладированной поверхностью до и после отжига (1200° С, 30 мин) в соляной и серной кислотах при 100°

Материал электрода	H ₂ SO ₄		HCl
	20%-ная	50%-ная	10%-ная
Титан	60,5	120	28,2
Титан+1 мкм Pd (не отожженный)	0,05	65,2	0,246
Титан+5 мкм Pd (не отожженный)	0,05	48,7	3,15
Титан+1 мкм Pd (отожженный)	0,05	1,6	0,05
Титан+5 мкм Pd (отожженный)	0,05	1,2	0,08
Ti—0,2% Pd (сплав 4200)	8,5	Нестоек	6,0

Было установлено, что в результате отжига Pd проникает в глубь образца приблизительно на 100 мкм. На рис. 28 приведены результаты рентгеноспектрального микроанализа поперечных шлифов титана с 5 мкм палладия после отжига при

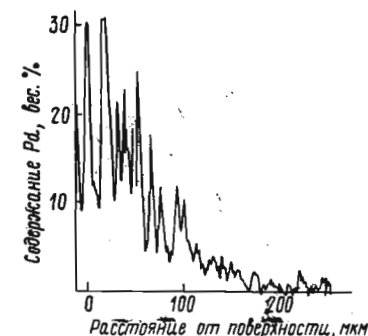


Рис. 28. Кривая распределения палладия в глубь образца титана со слоем палладия 5 мкм после отжига (1200° С, 30 мин)

1200° С в течение 30 мин. Как видно из приведенной кривой, содержание палладия в поверхностном слое достигает 30% (по массе) и уменьшается с глубиной образца. На кривой распределения Pd наблюдаются отдельные максимумы, указывающие на то, что палладий проникает в глубь образца в результате отжига неравномерно. Наблюдаемые отдельные местные скопления палладия, по-видимому, относятся к границам зерен или блоков в кристалле или частицам интерметаллида Ti₃Pd₅, которые были идентифицированы в поверхностном слое на основании анализа электронограмм.

слоем 1, 5 и 10 мкм палладия, при погружении в кислоту устанавливается положительный потенциал порядка около +0,7 В, который лежит в пассивной области потенциалов и соответствует коррозионной стойкости титана. На образцах, предварительно перед испытанием подвергнутых отжигу, устанавливаются потенциалы, менее положительные порядка +0,4÷0,6 В, очевидно, в связи с диффузией части палладия в глубь образца и образования на поверхности твердого раствора или интерметаллидов Ti—Pd. Однако эти потенциалы также соответствуют полной пассивности и коррозионной стойкости титана. На образцах со слоем палладия 5 мкм после отжига было исследовано влияние активации образца в исследуемом коррозионном растворе катодной поляризацией. Установлено, что после этого потенциал снова быстро смещается в положительную область и образцы остаются коррозионностойкими. Титановые образцы со слоем палладия 5 мкм, без отжига и отожженные при 1200° С в течение 30 мин, были исследованы при 100° С в серной кислоте более высокой концентрации. Результаты исследований показали, что до 40%-ной H₂SO₄ потенциалы стабилизируются в пассивной области и образцы коррозионностойки. В 50%-ной H₂SO₄ при 100° С для образцов, не отожженных, наблюдается постепенное смещение потенциала к менее положительным значениям, что соответствует активации и началу коррозионного процесса. Однако отожженные образцы и в этих условиях сохраняли потенциалы в пассивной области и были устойчивы. Таким образом, диффузионное распределение палладия в поверхностный слой титана при отжиге способствует более устойчивой пассивации титановых образцов. Подобные исследования были проведены также в 10%-ной HCl при 100° С и показали аналогичные результаты. Характерно, что нанесение на образец царапины более глубокой, чем слой Pd, не вызывало активации образцов, т. е. чистый титан в царапине под влиянием общего положительного потенциала также немедленно переходил в пассивное состояние. Результаты непосредственных весовых определений коррозионной стойкости образцов титана с осадком палладия в 20 и 50%-ной H₂SO₄ и в 10%-ной HCl при 100° С приведены в табл. 12. Время испытаний 2 часа.

Из табл. 12 видно, что титан в серной и соляной кислотах исследованных концентраций при 100° С растворяется с большой скоростью. Титан с осадком палладия (1 и 5 мкм) в 20%-ной H₂SO₄ и в 10%-ной HCl вполне устойчив. В 50%-ной H₂SO₄ титан с осадком палладия без термообработки мало устойчив. Однако отожженные образцы титана с осадком палладия в 50%-ной H₂SO₄ значительно более коррозионностойки. Можно также заключить, что титан с диффузионно насыщенным палладием поверхностным слоем обладает более высокой коррозионной стойкостью в кислотах (H₂SO₄ и HCl), чем сплав Ti—0,2%Pd.

Приведенные результаты показывают, что образование на поверхности титана даже пористого слоя палладия значительно увеличивает пассивируемость и кислотостойкость титана в растворах серной и соляной кислот повышенных концентраций при 100° С, т. е. в условиях, когда титан с немодифицированной палладием поверхностью полностью нестойк. Отжиг образцов титана с поверхностным слоем (1—10 мкм) палладия способствует увеличению коррозионной стойкости образцов.

Поверхностное легирование титана, помимо предварительно гальванического осаждения палладия, можно воспроизвести и другими методами. Например, вакуумным напылением, электроискровым нанесением, термодиффузионным покрытием, ионной имплантацией и т. д. Кроме палладия для специальных целей можно использовать также и другие катодные металлы (Ru, Pt), а в качестве подложки может быть взят как чистый титан, так и его более высокопрочные сплавы. По-видимому, этот опыт поверхностного легирования титана электроположительными элементами может представить несомненный практический интерес.

10. ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ НЕРАСТВОРИМЫХ АНОДОВ

В настоящее время большое внимание уделяется разработке металлических материалов для анодов, которые могли бы достаточно эффективно поддерживать анодный процесс выделения хлора или кислорода из нейтральных или кислых растворов хлоридов и в то же время были бы коррозионностойкими в этих условиях. Помимо этого эти материалы должны быть доступны, удобны в обработке, достаточно прочны и пластичны. Графитовые аноды, широко применяемые в промышленном электролизе, имеют малую механическую прочность и в условиях выделения кислорода окисляются [158]. При катодной защите гидротехнических и подземных сооружений основным малоразрушающимся анодным материалом является ферросилид, но он не удобен из-за хрупкости, плохой обрабатываемости и трудности контактирования с токопроводом. В ряде случаев используют аноды из дефицитного свинца. Во всех этих случаях недостатком является невысокая эффективность анодного процесса, т. е. достаточно высокое перенапряжение анодному процессу разряда аниона на этих материалах, заметно более высокое, чем на Pd, Pt, Ru и других благородных металлах платиновой группы, применение которых в качестве нерастворимых анодов ограничено их высокой стоимостью.

Использование для этой цели непосредственно титановых анодов, коррозионностойких в данных условиях, исключено вследствие анодного окисления поверхности и образования поверхностного слоя TiO_2 , не проводящего анодный ток. Однако

применение титана для нерастворимых анодов стало возможным путем использования плакировки (или другого метода покрытия) его поверхности анодно эффективным металлом (Pd, Pt, Ru) или образования на поверхности слоя смешанных окислов, например $Ti_mRu_nO_x$, обладающих электронной проводимостью. В последнее время также показано, что хорошие результаты могут быть получены путем образования сплавов титана с рядом металлов, эффективно поддерживающих анодный процесс (Pt, Pd, Ru, Ni).

Ранее в нашей лаборатории было установлено [159], что при легировании титана Ru или Pd (0,2—1,0%) наблюдалось повышение электронной проводимости образующихся на поверхности сплава окислов титана (при условии некоторого обогащения окисла легирующим компонентом в процессе предварительной коррозии образца). Полученная при этом электронная проводимость образующихся сложных титан-рутениевых или титан-палладиевых окислов позволяет устойчиво и эффективно поддерживать анодный процесс выделения хлора из солянокислых растворов или реакцию $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в сернокислых растворах. Еще более эффективные нерастворимые аноды могут быть получены на основе металлокерамических композиций Ti—Pd и Ti—Ru различной пористости [160, 166]. Анодная эффективность Ti—Ru-сплава оказалась выше, чем Ti—Pd, что связано с большей устойчивостью Ru по сравнению с Pd в условиях работы анода. Из рис. 29 видно, что металлокерамические аноды Ti—1%Ru с 25 и особенно 40%-ной пористостью превышают по анодной эффективности титан—двуокись-рутениевые аноды (Ti— RuO_2) и тем более графитовые аноды. Более длительные испытания (160 час) работы металлокерамического анода Ti—1%Ru 40%-ной пористости в 5%-ной HCl при $\varphi_H = 1,35$ В показали устойчивый анодный ток 1600 А/м². Скорость коррозии при этом не превышала 0,04 г/м²·час.

Было изучено также коррозионное и электрохимическое поведение сплавов системы Ti—Ni в синтетической речной воде состава: 50 мг/л $MgSO_4$, 50 мг/л $CaCl_2$, 300 мг/л $NaHCO_3$ — с целью выбора сплава, пригодного для применения в качестве нерастворимого анода в условиях катодной защиты гидросиловых установок [161]. Сплавы выплавлялись из йодидного титана СТУ35-452-63 и электролитического никеля Н—0 Гост 849—70 в атмосфере чистого гелия. Количество никеля в сплавах изменялось от 4 до 90 вес.%. Сплавы гомогенизировались при 800° С в течение 2-х час. Сплавы исследовались в литом состоянии. Согласно диаграмме состояния [4], в зависимости от состава могут существовать три интерметаллических соединения. Сплавы, в которых преобладают интерметаллиды Ti_2Ni и $TiNi_3$, хрупки и имеют высокую твердость соответственно 590 и 450 кг/мм². Достаточной пластичностью обладают сплавы со структурой твердого раствора Ti—Ni и интерметаллид $TiNi$ [4].

На рис. 30 представлены потенциокинетические анодные кривые Ti, Ni и исследованных сплавов Ti—Ni в синтетической речной воде, снятые со скоростью изменения потенциала 4 В/час при 20° С. Видно, что титан и сплавы с низким содержанием

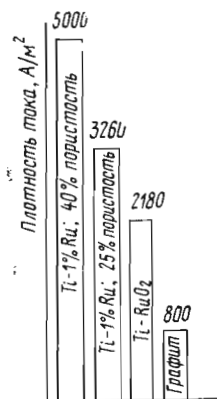


Рис. 29. Устанавливающиеся плотности тока (после 6 час. работы) при электролизе 20%-ной HCl при 50° С и потенциале $\Phi_H = 1,5$ В на различных анодных материалах

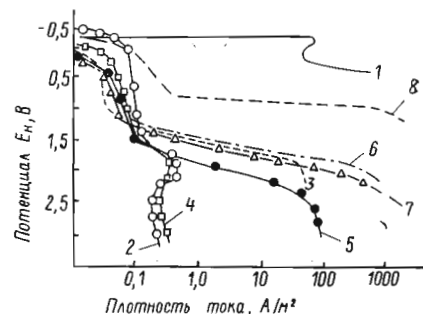


Рис. 30. Анодные поляризационные кривые Ni, Ti, Pt и сплавов Ti—Ni в синтетической речной воде при 20° С:

1—Ni, 2—Ti, 3—Pt, 4—Ti—4% Ni, 5—Ti—10% Ni, 6—Ti—30% Ni, 7—Ti—55% Ni, 8—Ti—70% Ni

никеля (до 4%) пассивируются и не пропускают заметного анодного тока. При наличии в сплаве 10% Ni на анодной кривой появляется линейный Тафелевский участок, относящийся к процессу выделения кислорода. Однако перенапряжение этому процессу довольно высокое, около 2 В при плотности тока 10 А/м². Увеличение содержания Ni до 30—55% ведет к значительному снижению перенапряжения анодного процесса выделения кислорода и к значительному увеличению плотности анодного тока. Сплавы, содержащие 70% Ni и выше, по своим анодным электрохимическим свойствам приближаются к никелю, т. е. пропускают высокие плотности анодного тока, но за счет процесса коррозии (питтингообразования) электрода. По коррозионной стойкости анодов в речной воде сплавы Ti—Ni, содержащие до 50 вес.% Ni, имеют высокую коррозионную стойкость. Например, сплав Ti—20%Ni при постоянной плотности тока в интервалах от 37 до 75 А/м² и напряжении около 2 В имел скорость коррозии порядка 0,048—0,030 г/м²·час при 100-час испытаниях. На сплавах, содержащих 55% Ni (интерметаллид TiNi), в опытах длительной анодной поляризации в указанных условиях зарегистрирована возможность увеличения скорости коррозии с образованием питтинга.

По-видимому, по своим свойствам (анодному току, коррозионной стойкости, возможности механической обработки) наиболее оптимальным составом для нерастворимых анодов в речной воде будет являться сплав Ti—30%Ni, т. е. сплав в котором значительное количество интерметаллида Ti₂Ni (62 вес.% Ti и 38 вес.% Ni) связано с матрицей твердого раствора Ti—Ni. Этот сплав позволяет получать устойчивые анодные токи в синтетической речной воде (соизмеримые с токами на Pt) без заметного растворения анода.

Исследование структуры окисных слоев, формирующихся на поверхности сплавов Ti—Ni при анодных потенциалах 2 В в речной воде, электронографическим методом показало, что при содержании в сплаве 10 и 20% Ni они аморфны. Сплавы с 30 и 55% Ni имели поликристаллическую структуру. Можно предположить, что на поверхности этих сплавов образуются смешанные окислы, близкие по составу Ti₂NiO₅.

В работах [95—97] исследовалось анодное поведение сплавов Ti—Ni (до 11%) в хлоридных растворах (0,5—2 н. NaCl,

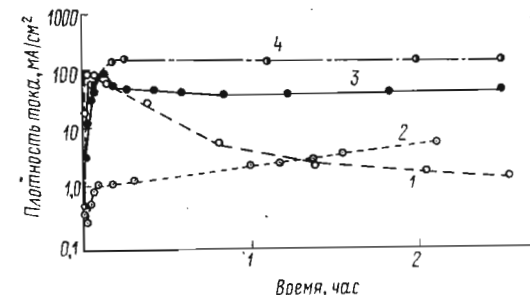


Рис. 31. Изменение анодной плотности тока во времени на титановых сплавах при потенциале 1,9 В и pH 0: 1—Ti—8% Ni, 2—Ti—0,2% Ru, 3—Ti—8% Ni—0,2% Ru, 4—Ti—8% Ni—0,2% Ru после катодного травления при $E_H = -0,3$ В в течение 30 мин

pH 0—1). Установлено, что скорость анодной реакции выделения хлора увеличивается с увеличением содержания никеля в сплаве. Было предположено, что интерметаллиды Ti₂Ni обладают окисными слоями с электронной проводимостью в анодном направлении и являются активными центрами в протекании анодного процесса выделения хлора.

Исследовались также сплавы Ti—Ni с присадкой 0,2% Ru в подкисленных до pH 0 растворах NaCl 2 н. концентрации [162]. На рис. 31 даны кривые установления плотностей анодного тока на некоторых характерных анодах для процесса анодного выделения хлора при потенциале $\Phi_H = 1,9$ В.

Установлено, что сплав Ti—8%Ni—0,2%Ru (рис. 31, кривые 3 и 4) является наиболее эффективным нерастворимым ано-

дом в указанных условиях. Особенно эффективным анодом является этот сплав после предварительной обработки поверхности (катодное травление при потенциале $-0,3$ В в том же растворе в течение 30 мин), приводящей к обогащению поверхности сплава Ru. На такой поверхности этого сплава в указанном растворе NaCl устанавливающаяся плотность тока была равной 158 мА/см^2 (1580 А/м^2).

11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая этот обзор, необходимо еще раз подчеркнуть важность проблемы коррозионностойких титановых сплавов для развития новой техники. Уже сейчас многие производства и отдельные процессы, особенно в химической промышленности, лимитируются отсутствием коррозионностойких конструкционных материалов [163—165]. Титановые сплавы удачно восполняют недостатки в коррозионной стойкости (по отношению к хлорид-ионам) традиционных материалов на основе железа, никеля, меди, алюминия. В ближайшее время будет продолжаться широкое внедрение титана и его сплавов в различные отрасли народного хозяйства.

Характер коррозионной стойкости титановых сплавов будет все чаще становиться основным критерием их применимости. Дальнейшее изучение и разработка титановых сплавов повышенной коррозионной стойкости является, по этой причине, важнейшей научно-технической проблемой.

Можно попытаться обрисовать перспективы дальнейших научных исследований и важнейших практических мероприятий в области развития титановых сплавов повышенной коррозионной стойкости. Основные задачи, стоящие здесь перед коррозионистами, разделяются на два направления, взаимосвязанных и стимулирующих друг друга, — это:

1. Дальнейшее развитие теории пассивности и коррозионностойкого легирования титановых сплавов.

2. Проведение широких экспериментальных лабораторных и промышленных исследований физико-химических свойств, коррозионной стойкости, технологических свойств и возможностей практического применения научно обоснованных и оптимизированных композиций титановых сплавов в разнообразных условиях службы.

Из многочисленных научных проблем в области дальнейшего изучения закономерностей пассивации и коррозионностойкого легирования титановых сплавов, по-видимому, в ближайшее время будут представлять основной интерес следующие:

1. Дальнейшее изучение явлений пассивности (с применением современных методов исследований составов, структур и физико-химических свойств металлических поверхностей) и научное обоснование путей повышения устойчивости пассивного состоя-

ния металлических систем на основе титана. Должны быть установлены зависимости пассивности титановых сплавов как от внутренних факторов (состав сплава его микро- и субмикро-структура, характер напряженного состояния), так и от внешних условий (характер среды, физические условия), а также механизм пассивации титановых сплавов и связь пассивации с элементарными процессами, происходящими в граничных зонах металла и среды (адсорбция, возникновение и разрушение защитных пленок, ионные и электронные переходы в поверхностных слоях, роль полупроводниковых свойств поверхностных пленок).

2. Исследование пассивности, электрохимических и технологических свойств многокомпонентных систем $\text{Ti—Mo—M}_1\text{—M}_2\text{...}$, с целью изыскания возможности устранения дополнительным легированием компонентами ($\text{M}_1\text{—M}_2\text{...}$), присущих системе Ti—Mo , недостатков: 1) сложной технологии изготовления этого сплава; 2) повышенной коррозии в окислительных средах (перепассивации).

3. Исследование локальной коррозии титановых сплавов и в особенности влияния легирующих компонентов на снижение склонности к коррозионному растрескиванию, питтинговой и щелевой коррозии.

4. Исследование и разработка коррозионностойких металло-керамических и композиционных сплавов на основе титана.

5. Дальнейшее изучение и совершенствование катодно модифицированных сплавов на основе титана. Здесь представляет интерес:

- 1) разработка композиций сплавов с минимальными анодными токами растворения из пассивного состояния.

- 2) исследование катодного легирования гетерогенных титановых сплавов. Установление факторов, влияющих на распределение катодной добавки в отдельных фазах гетерогенных титановых сплавов, и влияние характера этого распределения на пассивируемость и коррозионную стойкость гетерогенного сплава.

- 3) изучение механизма действия и сфер применения катодных добавок на основе неблагородных металлов (Re, Mo, W, Ni), а также интерметаллидов, карбидов и других соединений.

Из более практических исследований наиболее важными будут, по-видимому, являться:

1. Разработка коррозионностойких конструкционных сплавов для морского судостроения, химической и металлургической промышленности (основных потребителей титана ближайшего будущего) на основе утилизации титановых отходов (вторичные титановые сплавы).

2. Получение сплавов $\text{Ti—33\%Mo}$ (и возможно других композиций повышенной кислотостойкости) непосредственно мето-

дами порошковой металлургии (непосредственная прокатка композиций порошков Ti—Mo).

3. Разработка поверхностного легирования титана, повышающего его коррозионную стойкость, в частности внедрения в поверхностный слой титана и его сплавов атомов электроположительных металлов.

4. Разработка сплавов на основе титана для нерастворимых анодов, используемых в электрохимических производствах и анодов для установок электрохимической защиты конструкций в морской и речной воде и подземных сооружений.

5. Применение рационального математического планирования эксперимента с одновременным широким использованием ускоренных электрохимических испытаний коррозионной стойкости, для сокращения поиска оптимальных составов в многокомпонентных металлических системах на основе титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Williams S. C. Report on Titanium. New York, 1965.
2. Тезисы 3-й Международной конференции по титану. М., 1976.
3. Глазунов С. Г., Важенкин С. Ф., Зюков-Богатырев Г. Д., Ратнер Я. Л. Применение титана в народном хозяйстве. Киев, «Техника», 1975.
4. Корнилов И. И. Титан. М., «Наука», 1975.
5. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959.
6. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М. Коррозия и защита титана. М., «Машгиз», 1963.
7. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М., Владимиров В. В. Сб. «Коррозия и защита конструкц. материалов». М., «Машгиз», 1961, с. 164.
8. Цинман А. И., Ковсман Е. П., Кузуб В. С. «Укр. хим. ж.», 1965, 31, 923.
9. Цинман А. М., Кузуб В. С., Катревич А. Н. «Электрохимия», 1966, 2, № 5, 557.
10. Ogawa I., Watanabe D. I. «Japan Inst. Metals», 1954, 18, 523.
11. Томашов Н. Д., Модестова В. Н., Плавич Л. А., Авербух А. Б. Сб. «Коррозия металлов и сплавов». М., «Металлургия», 1965, с. 80.
12. Томашов Н. Д., Модестова В. Н., Плавич Л. А., Авербух А. Б. Сб. «Новые исследования титановых сплавов». М., «Наука», 1965, с. 130.
13. Шишюкина К. В. «Коррозия, износ и защита металлов». Вып. 45, М., НИИХИММАШ, 1963, с. 146.
14. Флис И. Е., Воробьев И. М. Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. М., «Наука», с. 312.
15. Палеолог Е. Н., Федотова А. З., Фитюлина В. Д. «Электрохимия», 1968, 4, № 6, 700.
16. Воробьев В. Н., Эршлер Б. В. «Ж. физ. хим.», 1964, 38, № 8, 1973.
17. Томашов Н. Д., Струков Н. М. «Докл. АН СССР», 1963, 152, № 5, 1177.
18. Брынза А. П., Федаш В. П., Ковтун В. Н. «Защита металлов», 1966, 2, № 1, 38.
19. Томашов Н. Д., Рускол Ю. С., Аюян Г. А. «Защита металлов», 1974, 10, № 5, 515.
20. Новаковский В. М., Овчаренко В. И. «Защита металлов», 1968, 4, 656.

21. Глазунов С. Г. «Металловедение и термич. обработка металлов», 1963, № 2.
22. Еременко В. Н. Титан и его сплавы. Изд. 2-е. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
23. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А. Механические свойства титана и его сплавов. М., «Металлургия», 1974.
24. Vassari J. A. «Mater. in Design Eng.», 1965, 62, № 4, 69.
25. Томашов Н. Д., Синельщикова (Чернова) Г. П., Веденеева М. А. «Докл. АН СССР», 1948, 62, № 1, 105.
26. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Сб. «Открытия в СССР 1972» Гос. Комитет СМ СССР по делам изобретений и открытий. М., ЦНИИПИ, 1973, с. 25.
27. Томашов Н. Д. Сб. «Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии». Т. 1. М., ВИНТИ, 1971, 9.
28. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М., «Наука», 1965.
29. Stern M., Wissenberg H. «J. Electrochem. Soc.», 1959, 106, № 9, 751, 759.
30. Fischer W. R., Ilisner-Gensch Chr., Knorr Chr. «Werkstoffe und Korrosion», 1961, 12, № 10, 597.
31. Колотыркин Я. М., Княжева В. М. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т. 3. М., ВИНТИ, 1974, 5.
32. Kieffer R., Binder F., Bach H. «Werkstoffe und Korrosion», 1968, 19, № 2, 114.
33. Rüdiger O., Fischer W., Knorr W. «Z. Metallkunde», 1956, 47, № 8, 599; «Techn. Mitt. Krupp», 1956, 14, 82—87.
34. Lyons L. R. Пат. США, № 2964399 (1960).
35. Андреева В. В., Глухова А. И., Казарин В. И. Коррозионная стойкость циркония, титана и их сплавов в различных средах. ЦИТЭИН, Тема 16, № 61—4 28/24, М., 1961.
36. Андреева В. В., Глухова А. И., Казарин В. И., Степанова Т. П. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т. 1. М., ВИНТИ, 1971, 65.
37. Gélis B., Crolet J. L., Serafin L., Tricot R., Castro R. «Rev. Metallurgie», 1973, 70, № 1, 1—17.
38. Томашов Н. Д., Чукаловская Т. В., Чернова Г. П., Будберг П. Б., Газзе А. Л. «Защита металлов», 1972, 8, № 1, 3.
39. Тавадзе Ф. Н., Манджгаладзе С. Н. Коррозионная стойкость титановых сплавов. М., «Металлургия», 1969.
40. Тавадзе Ф. Н., Манджгаладзе С. Н., Будберг П. В., Вашакидзе М. Г., Газзе А. А. Сб. «Вопросы металлостроения и коррозии металлов». Тбилиси, «Мецниерба» Вып. 3, 1972, с. 212—216.
41. Shibard P. B., Balachandra J. «Anti-Corros. Meth. and Mater.», 1975, 22, № 2, 7.
42. Томашов Н. Д., Рускол Ю. С., Иванов Ю. М., Плавник Г. М. «Защита металлов», 1971, 7, № 5, с. 507.
43. Tomashov N. D., Chernova G. P., Ruscol Ju. S., Ayuyan G. A. «Electrochim. acta», 1974, 19, 159—172.
44. Пэти Ж. А., Дабоси Ф. Тезисы докладов 3-й Международной конференции по титану. М., 1976, с. 224.
45. Андреева В. В., Казарин В. И. «Докл. АН СССР», 1959, 128, № 4, 748.
46. Андреева В. В., Казарин В. И. Тр. III Международного конгресса по коррозии металлов. Т. 1. М., 1968, с. 469—476.
47. Fischer W. R., Knorr W. «Werkstoffe und Korrosion», 1961, 12, № 10, 597.
48. Stern M., Bishop C. «Trans. ASM», 1961, 54, № 1, 286—298.
49. Rüdinger K. A. «Werkstoffe und Korrosion», 1962, 13, № 7, 401.
50. Molinier K. «Corrosion» (France), 1970, 18, № 3, 146.
51. Serafin M. L. «Corrosion» (France), 1970, 18, № 4, 237.

52. Аношкин Н. Ф., Борискина Н. Г., Будберг П. Б., Елютина Л. А., Кушакевич С. Н., Нефедова И. Д., Огинская Е. И., Сигалов Ю. М., Шварц Г. Л. Титановые сплавы для новой техники М., «Наука», 1968, с. 196.
53. Radiger O., Fischer W. R. «Z. Electrochem.», 1958, 62, № 6/7, 804.
54. Производство и применение специальных коррозионностойких сплавов титана. Технологическая рекомендация ВИЛС. ТРосв 84—27—72, М., 1972.
55. Рускол Ю. С., Томашов Н. Д., Модестова В. Н., Эстрина Н. Д., Шамис Н. В., Лобанова Л. П. «Защита металлов», 1977, 13, № 2, 154.
56. Корнилов И. И., Матвеева Т. В., Марчукова Л. В., Туманова Т. А. «Металловед. и термич. обработка металлов», 1975, № 7, с. 54.
57. Carter I. P., Cramer S. D. «Corrosion problems in energy conversion and generation». Princeton, New Jersey, 1974, p. 240.
58. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Калинин Г. С., Будберг П. Б., Гавзе А. Л. «Защита металлов», 1971, 7, № 4, 387.
59. Чернова Г. П., Калинин Г. С., Томашов Н. Д. «Защита металлов», 1975, 11, № 2, 159.
60. Томашов Н. Д., Рускол Ю. С. «Защита металлов», 1970, 6, № 5, 499.
61. Манджгаладзе С. Н., Парцхалава Дж. Н., Маргуане Э. А., Микаберидзе М. П., Тавадзе Ф. Н., Корнилов И. И., Нартова Т. Т. Тезисы 3-й Международной конференции по титану. М., 1976.
62. Коттон Дж. Б., Грин М. Я. «Тр. 3-го Международного конгресса по коррозии металлов». Т. 1. М., 1968, с. 302.
63. Крючек В. Г., Ребров А. В., Круглов В. И. «Тр. ВНИЭН продмаша». Вып. 40, 1975, с. 72.
64. Томашов Н. Д., Казарин В. И., Михеев В. С., Гончаренко Б. А., Сигаловская Т. М., Калянова М. П. «Защита металлов», 1977, 13, № 1, 3.
65. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. М., «Металлургия», 1973, с. 72.
66. Stern M., Bishop C. «Trans. Amer. Soc. Metals», 1960, 52, 239.
67. Zwicker U. «Metalloberfläche», 1960, 14, № 11, 334.
68. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Альтовский Р. М. «Ж. физ. хим.», 1961, 35, 5, 1068.
69. Томашов Н. Д., Иванов Ю. М. «Защита металлов», 1966, 2, № 1, 32.
70. Cotton J. B., Green M. L. «Platinum Metals Rev.», 1967, 11, № 2, 50.
71. Томашов Н. Д., Чукаловская Т. В., Чернова Г. П., Плавник Г. М. «Защита металлов», 1972, 8, № 3, 291.
72. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Чукаловская Т. В. «Защита металлов», 1971, 7, № 3, 279.
73. Shimogorik, Sato H., Tomari H., Aoki A. Тезисы 3-й Международной конференции по титану. М., 1976, с. 216.
74. Томашов Н. Д., Шулепников М. Н., Иванов Ю. М. «Защита металлов», 1965, 1, № 1, 122.
75. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Чукаловская Т. В. «Защита металлов», 1970, 6, № 1, 3.
76. Томашов Н. Д. «Защита металлов», 1967, 3, № 1, 3.
77. Takatuga A. «Corrosion», 1967, 23, № 10, 306.
78. Соловьева Ж. Ф., Фокин М. И., Тимонин В. А. «Защита металлов», 1970, 6, № 2, 204.
79. Biejer G. J., Williams A. J. «Corrosion» (USA), 1975, 31, № 6, 223—225.
80. Томашов Н. Д., Модестова В. Н., Васильева Р. П., Строгонова Н. И. «Защита металлов», 1969, 5, № 5, 496.
81. Томашов Н. Д., Орлова Ф. А., Аношкин Н. Ф., Матлис Я. В., Огинская Е. И., Чернова Г. П. «Защита металлов», 1969, 5, № 5, 491.
82. Томашов Н. Д., Орлова Ф. А., Аношкин Н. Ф., Шварц Г. Л., Матлис Я. В., Огинская Е. И., Чернова Г. П., Елютина Л. А. Коррозионная стойкость, механические и технологические свойства сплавов. М., Изд-во ГОСНИТИ № 5—68—1484/87 1968.
83. «Chem. Process» (USA), 1974, 37, № 3, 9.
84. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Матвеева Т. В. «Защита металлов», 1970, 6, № 2, 145.
85. Орлова Ф. А., Ламбров В. Г., Рыжик Н. В. Тр. 2-го Совещания по коррозионностойким сплавам на основе титана и ниобия. М., 1969, с. 124.
86. Томашов Н. Д., Матвеева Т. В. «Защита металлов», 1971, № 5, 589.
87. Рискин И. В., Колосов М. Г., Томашов Н. Д. «Защита металлов», 1974, 10, № 1, 28.
88. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. «Защита металлов», 1975, 11, № 4, 403.
89. Томашов Н. Д., Аношкин Н. Ф., Морозникова С. В., Огинская Е. И., Рускол Ю. С., Чернова Г. П. «Защита металлов», 1973, 9, № 6, 672.
90. Технологические параметры производства листов и плит из коррозионностойких титановых сплавов. Технологическая рекомендация ВИЛС, ТР — 112—27—73, М., 1973.
91. Tomashov N. D., Altovsky R. M., Chernova G. P. «J. Electrochem. Soc.», 1961, 108, № 2, 113.
92. Чернова Г. П., Кошечкин К. И., Томашов Н. Д. Сб. «Коррозия и защита металлов», М., АН СССР, «Наука», 1970, с. 40.
93. Томашов Н. Д., Матвеева Т. В., Иванов Ю. М. «Защита металлов», 1972, 8, № 2, 174.
94. Sedriks A. J. «Corrosion» (USA), 1975, 31, № 2, 60—65.
95. Sedriks A. J., Green J. S., Novak D. L. «Corrosion», 1972, 28, № 4, 137.
96. Green J. S., Latanision R. M. «Corrosion», 1973, 29, № 10, 386.
97. Казарин В. И., Томашов Н. Д., Михеев В. С., Гончаренко В. А. «Защита металлов», 1976, 12, № 3, 268.
98. Андреева В. В., Казарин В. И. Сб. «Коррозия металлов и сплавов». М., Г. Н. Т. Изд-во лит. по черной и цветной металлургии. 1963.
99. «Design Eng.», 1976, № 1, 17.
100. Франц. пат., № 2265867 (1975)
101. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов. М., «Металлургия», 1970.
102. Stress Corrosion Cracking of Titanium. ASTM Special Technical Publication. Philadelphia, 1965, № 397.
103. Сент-Джон К., Дюма П. Тезисы 3-й Международной конференции по титану. М., 1976, с. 245.
104. Seagle S. R., Sheeley R. R., Hall G. S. «Applications Related Phenomena in Titanium Alloys». ASTM. 1968, № 432, 170.
105. Wodd R. A., Boyd J. D., Jaffee R. J. Titanium science and technol. Vol. 4. New York—London, 1973, p. 2639—2654.
106. Curtis R. E., Boyer R. R., Williams J. C. «ASM Trans. Quart.», 1969, 62, 457.
107. Sandoz G. In: «Fundamental aspects of stress corrosion cracking». Eds. R. W. Staehle et al. NACE (Houston), 1969, p. 638—684.
108. Khakhar M. I., Beck F. H., Fontana M. G. «Corrosion» (NACE), 1973, 29, № 11, 429.
109. Wanhill R. J. H. «Brit. Corros. J.», 1975, 10, № 2, 69.
110. Beck T. R. «J. Electrochem. Soc.», 1967, 114, 6.
111. Beck T. R., Green E. A. «J. Electrochem. Soc.», 1969, 116, 2.
112. Curtis B. E. «Trans. ASM», 1969, 62, 2.
113. Kaesche H. «Z. Metallkunde», 1973, 64, № 9, 593—605.
114. Степанов И. А., Строкан Б. В., Щербинин В. Ф. Тезисы 3-й Международной конференции по титану. М., 1976, с. 244.
115. Батраков В. П., Пивоварова Л. Н., Захарова Л. В. «Металловед. и термич. обработка металлов», 1974, № 5, 49.
116. Scully J. C., Towell D. T. «Corrosion Sci.», 1970, 10, 719—733.
117. Sedriks A. J., Green J. A. S., Slattery R. W. «Corrosion», 1968, 24, 172—177.
118. Sanderson G., Scully J. C. «Corros. Sci.», 1968, 8, 541—548.
119. Powell D. T., Scully J. C. «Corrosion», 1968, 24, 151.
120. Lane J. R., Cavallaro J. Z. «A. S. T. M., S. T. P.», 1968, 147—69.

121. Cavallaro J. Z., Wilcox R. C. «Corrosion», 1971, № 4, 27.
122. Cavallaro J. Z., Wilcox R. C. «Corrosion», 1969, 25, 6.
123. Плеханова Н. Г., Борисова Е. А., Модестова В. Н., Барышева Т. В., Томашов Н. Д. «Защита металлов», 1976, 12, № 6, 643.
124. McMahon C. J., Truax D. J. «Corrosion», 1973, № 2, 47.
125. Томашов Н. Д., Волков Л. Н. Сб. «Коррозионностойкие металлические конструкционные материалы и их применение». М., Изд-во МДНТП, 1974, с. 159.
126. Томашов Н. Д., Модестова В. Н., Глазунов С. Г., Борисова Е. Н., Зотов В. Л. Сб. «Коррозия металлов и сплавов. М., «Металлургиздат», 1963, с. 167.
127. Koizumi T., Turuya S. Titanium Science and Technology Vol. 4. New York—London, 1973, p. 2383.
128. Fischer W. R. «Techn. Mitt. Krupp», 1964, 22, № 3, 65; № 4, 125.
129. Zitter H., Matzer F., Kraxner G. «Werkstoffe und Korrosion», 1965, 16, № 9, 741.
130. Posey F. A., Bohlman E. G. «Desalination», 1967, 3, № 3, 269.
131. Шеварц Г. Л., Кристалл М. М. «Защита металлов», 1965, 1, № 2, 137.
132. Piggot R. A., Shreier L. L. «Nature», 1961, 189, 216.
133. Ambrose P. M., Barret J. C., Huber R. W., Schlain D., Petersen V. C. «Bul. Mines. Inf. Cire», 1955, 34, 7711.
134. Sheppard R. S., Hise D. R., Gegner P. J., Wilson W. L. «Corrosion», 1962, 18, 211.
135. Schlain D., Kenahan C. «Corrosion», 1956, 12, № 8, 68.
136. Renshan W. G., Bish P. R. «Corrosion», 1955, 11, № 1, 57.
137. Cotton J. B., Downing B. P. «Trans. Marine Eng.», 1957, 69, № 8, 311.
138. Bomberger H. B., Combourelis P. J., Hutchinson G. E. «J. Electrochem. Soc.», 1954, 101, № 9, 442.
139. Gleekman L. W. «Chem. Eng.», 1963, 70, 23, 217—224.
140. Sheppard R. S., Hise D. R., Gegner P. G., Wilson W. L. «Corrosion», 1962, 18, 211—218.
141. Голубев А. И., Улановский И. Б., Коровин Ю. М. Сб. «Коррозия металлов и сплавов». Вып. 2. М., Metallurgizdat, 1965, p. 351.
142. Bohlmann E. G., Posey F. A. First international symposium on water desalination. Washington, October, 1965.
143. Рускол Ю. С., Клинов И. Я. «Защита металлов», 1968, 4, № 5, 495.
144. Vicentini B., Sinigaglia D., Taccani G. «Corros. Sci.», 1975, 15, 479—492.
145. Mazza F. «Corrosion», 1967, 23, № 8, 223.
146. Tomashov N. D., Altovsky R. M. «Corrosion», 1968, 24, № 4, 96—109.
147. Griess J. C. Jr. «Corrosion», 1968, 24, № 4, 96—109.
148. Bomberger H. B. «Ind. and Eng. Chem.», 1964, 56, № 8, 55.
149. Greener E. H., Finkelstein G. P., Acharya A., Lautenschlager E. 6-th International Congress on Metallic Corrosion. Sydney, Extend. Abstracts, 1975.
150. Feige N. G., Murphy T. J. Proceedings NACE. 25-th Conference, Houston. Texas, March, 1969, p. 359—363.
151. Covington L. C. Titanium science and technol. Vol. 4. New York—London, 1973, pp. 2395—2403.
152. — Titanium science and technology. Vol. 4. New York—London Plenum Press, 1973, V. 4.
153. Аренсбургер Д. С., Пугин В. С., Федорченко И. М. «Порошковая металлургия», 1970, № 4, 32—38.
154. Koizumi T. «Хайкан то соти», «Piping and Process Mach.», 1975, 15, № 11, 4—10.
155. «CEER Chem. Econ. and Eng. Rev.», 1971, 3, № 3, 46—51.
156. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Федосеева Т. А. «Защита металлов», 1977, 13, № 2, 164.
157. Ямпольский А. М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Л., «Машиностроение», 1971.

158. Якименко Л. М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. М., «Химия», 1974.
159. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Чукаловская Т. В. «Защита металлов», 1972, 8, № 5, 549.
160. Tomashov N. D., Chernova G. P., Kazarin V. I., Mansky E. G., Fedoseyeva T. A., Krasnoyarsky V. V. and Stepanova T. P. 6th International Congress on Metallic Corrosion. Extended abstracts. Sydney, 1975.
161. Степанова Т. П., Красноярский В. В., Томашов Н. Д., Дружинина И. П. «Защита металлов», 1978, 14, № 2, 169.
162. Томашов Н. Д., Казарин В. И., Михеев В. С., Гончаренко Б. А. «Защита металлов», 1976, 12, № 5, 537.
163. Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1967, 3, № 6, 687, 1975.
164. Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1975, 11, № 6, 675.
165. Рекомендации по применению оборудования и коммуникаций из титана на предприятиях химической промышленности. М., «Минхимпром», 1976.
166. Чернова Г. П., Манский Е. Г., Томашов Н. Д. Сб. докладов 2-й Международной научно-технической конференции по проблеме СЭВ. Разработка мер защиты металлов от коррозии. Секция 1, Прага 1975, с. 459—46.

МЕХАНИЗМ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Г. М. Флорианович

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большие отличия в скоростях активного растворения различных металлов группы железа (для железа и никеля, например, скорости растворения в серной кислоте при постоянных потенциалах отличаются более чем на два порядка), закономерности влияния на коррозионно-электрохимические характеристики этих металлов их структуры, состава раствора, гидродинамических, температурных и прочих условий имеют много сходных черт. Уже давно было установлено, что это является следствием определенной общности механизмов активного растворения металлов указанной группы — железа, кобальта и никеля. Что же касается самой сущности механизмов, то хотя она в значительной мере и вскрыта благодаря многочисленным исследованиям, однако каждый день продолжает приносить все новые и новые сведения, которые нередко требуют внесения в наши представления существенных коррективов.

Большой интерес, проявляемый исследователями к металлам группы железа, обусловлен как практической важностью железа и никеля, так и тем, что в силу концентрации усилий ученых на исследовании этих элементов, основные теоретические представления о коррозии металлов в целом всегда формировались в значительной мере под влиянием результатов, полученных именно для металлов группы железа.

Такое положение, способствовавшее развитию представлений о механизме растворения рассматриваемых металлов, в то же время вносило в решение этой проблемы и определенные трудности, связанные с излишней многочисленностью получаемой информации. Последнее неизбежно привело к тому, что в большинстве оригинальных работ, посвященных исследованию

кинетики растворения металлов группы железа, внимание исследователей уделяется лишь некоторым определенным аспектам, а результаты не связываются с результатами, полученными другими авторами. Попытки же установления такой связи сталкиваются с новыми трудностями: многочисленные литературные данные относятся к самым разным, а часто и просто неконтролируемым условиям проведения экспериментов.

Все это крайне осложняет обобщение литературы по вопросам механизма активного растворения металлов группы железа. Поэтому предлагаемый вниманию читателей обзор по указанным вопросам не может претендовать на полноту охвата всего известного из литературы материала. Тем не менее в нем сделана попытка проанализировать и связать разные стороны рассматриваемой проблемы по состоянию на сегодняшний день, отразить основные (нередко сильно отличающиеся) взгляды ученых на механизм растворения железа, кобальта и никеля, привести экспериментальные обоснования развитых точек зрения на различные аспекты проблемы. Обзор написан с учетом работ, главным образом выполненных в последние годы.

Анализ опубликованных данных показывает, что растворение железа, никеля и кобальта в растворах электролитов является сложным процессом. Зависимость скорости и характера протекания процесса от природы и содержания в коррозионной среде химических агентов и растворителя, термической обработки металла, электродного потенциала, скорости перемешивания среды и т. д. определяется самыми разными причинами. Это и адсорбция компонентов раствора на поверхности металла, и изменение энергетической неоднородности электродной поверхности, и влияние труднорастворимых продуктов коррозии, и изменение самой природы механизма коррозионного процесса. Естественно, что при рассмотрении каждого из этих и многих других вопросов необходимо учитывать и все остальные. Такой подход, однако, сильно осложнил бы обобщение литературных данных. Поэтому в обзоре последовательно рассматриваются основные особенности механизма растворения металлов группы железа для условий, когда проявление той или иной особенности является преобладающим. Такой подход, конечно, предполагает, что при трактовке реального коррозионного процесса необходимо учитывать все стороны этого сложного явления.

2. РАСТВОРЕНИЕ ЧЕРЕЗ СТАДИИ С УЧАСТИЕМ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

2.1. Основная схема процесса с участием ионов OH^-

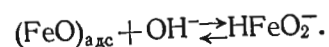
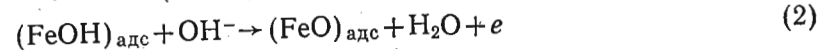
Железо было одним из первых объектов, в результате исследования которых в литературе начал дебатироваться вопрос: связан ли переход металла из кристаллической решетки в раст-

вор с одновременным (в одном акте) отщеплением всех валентных электронов или такое отщепление осуществляется через ряд последовательных одноэлектронных стадий. На основе данных по кинетике анодного растворения железа [1] можно было предположить, что процесс этот двухстадийный, то есть через границу раздела металл — раствор переходят не двух-, а одновалентные ионы железа, которые лишь затем, во второй стадии, претерпевают дальнейшее окисление до двухвалентных.

В последующем вопрос о стадийности реакций растворения металлов вырос в большую самостоятельную проблему, решение которой потребовало проведения серьезных теоретических и экспериментальных исследований. В результате таких работ, и в первую очередь благодаря систематическим исследованиям Лосева и сотр. [2], была развита и экспериментально обоснована теория, согласно которой в подавляющем большинстве случаев металлы растворяются не в одну, а в несколько последовательных стадий. При этом были сформулированы критерии стадийности и способы выявления природы замедленных стадий суммарного процесса. Однако во всех фундаментальных работах в области стадийного механизма реакций ионизации металлов железо, кобальт и никель не относились к числу основных объектов исследования. В то же время вытекающий из [1] механизм стадийного растворения железа молчаливо продолжал приниматься, и в настоящее время с его помощью удается успешно объяснять многочисленные закономерности анодного растворения не только железа, но и других металлов его группы.

Железо, кобальт и никель являются металлами, для описания кинетики растворения которых необходимо привлекать и теорию растворения металлов по механизму комплексобразования, то есть с участием компонентов агрессивной среды непосредственно в электрохимических стадиях процесса. В основе теории лежит обнаруженное Колотыркиным и Медведевой при исследовании влияния ионов йода на кинетику растворения кадмия в кислых растворах [3] явление ускорения анодного процесса под влиянием компонентов раствора. Согласно развитому Колотыркиным [4] учению, электрохимические реакции ионизации атомов металла, как правило, включают стадии химического или адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов металла с компонентами среды. Такое взаимодействие приводит к образованию устойчивых или промежуточных комплексов металла с компонентами раствора непосредственно в электрохимической стадии. При хемосорбции компонента, участвующего в реакции растворения металла, реализуются определенные прочность связи между адсорбированной частицей и электродом и степень заполнения поверхности, возрастающие по мере смещения потенциала в положительном направлении и определяющие скорость растворения металла.

Растворение железа, кобальта и никеля в водных растворах электролитов является типичным примером реакции, протекающей по описанному выше механизму комплексобразования. «Комплексообразователями» в этом случае служат прежде всего ионы OH^- . Действительно, скорость анодного растворения железа i_a в щелочных растворах при постоянных потенциалах возрастает с ростом концентрации щелочи $\text{с}_{\text{ОН}^-}$ примерно по второму порядку [1]. Этот результат, а также тот факт, что наклон анодных тафелевских прямых для железа в щелочных растворах составляет 40 мВ [1], послужили авторам основанием для вывода, что процесс растворения железа в щелочных растворах протекает через ряд последовательных стадий, в некоторых из которых участвуют ионы OH^- :



Если стадия (2) протекает замедленно, то продукт предшествующей стадии (1) — $(\text{FeOH})_{\text{адс}}$ — накапливается на поверхности до концентрации, отвечающей равновесию в реакции (1). Поскольку же реакция (1) электрохимическая, равновесная концентрация ее продукта $\text{с}_{(\text{FeOH})}$ может быть найдена из уравнения Нернста:

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{2,3 RT}{F} \lg \frac{\text{с}_{(\text{FeOH})}}{\text{с}_{\text{ОН}^-}}, \quad (3)$$

где φ_p — равновесный и φ_0 — нормальный электродный потенциалы реакции (1).

Из (3) следует:

$$\text{с}_{(\text{FeOH})} = K \text{с}_{\text{ОН}^-} \exp(\varphi F / RT) \quad (4)$$

(K — константа). С учетом замедленности стадии (2) скорость растворения железа может быть найдена по уравнению

$$i_a = K' \text{с}_{(\text{FeOH})} \text{с}_{\text{ОН}^-} \exp(\alpha \varphi F / RT). \quad (5)$$

Подставив в (5) выражение для $\text{с}_{(\text{FeOH})}$ из (4), получим

$$i_a = K'' \text{с}_{\text{ОН}^-}^2 \exp[(1 + \alpha) \varphi F / RT]. \quad (6)$$

Уравнение (6) при $\alpha \approx 0,5$ хорошо согласуется с приведенными выше экспериментальными данными для растворения железа в щелочи [1]: $(\partial \lg i_a / \partial \text{pH})_{\varphi} \approx 2$ и $(\partial \varphi / \partial \lg i_a)_{\text{pH}} = 40$ мВ, что и является экспериментальным обоснованием теории стадийного растворения железа с участием ионов OH^- .

Было установлено [5], что ускорение анодного растворения железа с ростом pH раствора (при постоянном потенциале) наблюдается не только в щелочных, но и в кислых растворах

(рис. 1). В последнем случае простое предположение об участии ионов OH^- в реакции, естественно, не могло быть принято, так как очевидно, что содержание ионов OH^- в кислых растворах ничтожно мало. Результаты, однако, удалось объяснить, предположив [6], что в кислых растворах ионы OH^- образуются на

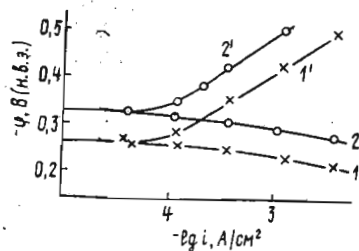


Рис. 1. Анодные (1, 2) и катодные (1', 2') поляризационные кривые для железа в 0,5 М $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ при 20°C и pH; 1,25 (1, 1') и 2,50 (2, 2')

поверхности металла вследствие диссоциации молекул воды в процессе их адсорбции. Реакция такой диссоциативной адсорбции молекул H_2O , например на железе, может быть записана в виде



и приводит к покрытию железа хемосорбированными ионами OH^- , которые и выступают в роли участников реакции растворения железа.

Конечно, в указанном виде механизм растворения железа является лишь очень приближенной схемой. Уже в течение первого десятилетия после опубликования работы [1] возник вопрос о необходимости внесения в развитые представления некоторых новых дополнений. Оказалось, например, что полученные разными авторами экспериментальные данные о порядке реакции растворения железа в кислых растворах по ионам OH^- и о наклоне анодных тафелевских прямых весьма разноречивы. Не касаясь этого вопроса подробнее, поскольку он (в состоянии на 1967 г.) был рассмотрен в обзоре [7], отметим только, что из числа полученных к тому времени многочисленных результатов можно было выделить две основные группы данных. Согласно результатам одной из них, порядок m_{OH^-} реакции растворения железа по ионам OH^- равен единице*, а наклон тафелевских прямых $b_a = \partial \varphi / \partial \lg i_a$ составляет 40 мВ, а по данным

* С учетом соотношения: $c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = \text{const}$, выражение $m_{\text{OH}^-} = 1$ равносильно $m_{\text{H}^+} = -1$

другой, — эти величины равны соответственно 2 и 30 мВ. Указанные результаты явились основанием для заключения о принципиальной возможности растворения железа по двум различным механизмам. По одному из них предполагалось, что за адсорбционной стадией (7) следует электрохимическая реакция отщепления первого электрона от атома железа, связанного с комплексообразующей частицей OH^-



причем стадия (8) предшествует замедленной стадии отщепления второго электрона и потому на основе общих соображений является равновесной. Стадия, лимитирующая скорость всего процесса, имеет вид:

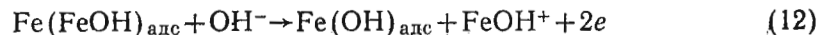


За нею следует диссоциация комплекса FeOH^+ в растворе



Механизм, описываемый реакциями (7) — (10), близок к рассмотренным выше для щелочных растворов и удовлетворяет опытным данным: $m_{\text{H}^+} = -1$ и $b_a = 40$ мВ.

Другая совокупность известных экспериментальных данных ($m_{\text{H}^+} = -2$ и $b_a = 30$ мВ) получила объяснение при предположении, что реакция сначала протекает по стадиям (7) и (8), а далее по схеме



с замедленной стадией (12). В соответствии с этой схемой скорость процесса описывается уравнением

$$i_a = K''' a_{\text{H}^+}^{-2} \exp[(1 + 2\alpha) \varphi F / RT],$$

которое при $\alpha = 0,5$ удовлетворительно согласуется с опытными данными: $m_{\text{H}^+} = -2$ и $b_a = 30$ мВ (a_{H^+} — активность ионов H^+).

Возникает вопрос: чем же определяется механизм, по которому протекает растворение железа? В каких условиях и почему реализуется та или иная схема растворения?

Был сделан вывод [8], что механизм процесса определяется числом активных атомов железа на его поверхности. Предполагалось, что если число таких атомов велико, возможно взаимодействие комплекса FeOH с атомами железа и протекание реакции (11) с достаточной скоростью. В этом случае $m_{\text{H}^+} = -2$. При недостаточной поверхностной активности железа (что в работе [8] было достигнуто его соответствующей термической

обработкой) растворение железа осуществляется преимущественно по механизму, описываемому реакциями (7)–(9), и m_{H^+} оказывается равным -1 .

В работе [9] подробно рассмотрены условия, способствующие изменению механизма растворения железа, — термическая обработка, сопровождающаяся изменением степени деформации кристаллической решетки железа, холодная деформация, блокировка ингибиторами участков поверхности, обладающих определенной активностью. При этом, однако, подчеркивается, что железо всегда растворяется одновременно по двум механизмам, но, в зависимости от условий, процесс протекает преимущественно по одному из них. Определяющим в этом отношении является не только активность поверхности, но и потенциал электрода. Последнее, по мнению авторов [9], может проявиться в появлении на поляризационных кривых для железа в кислых растворах двух тафелевских участков с различными наклонами, причем потенциал точки перегиба должен зависеть от активности поверхности металла, смещаясь с ростом активности в отрицательном направлении.

Анодные поляризационные кривые для железа, состоящие из двух тафелевских участков с различными наклонами, были действительно получены в серии работ Бек-Нильсена и сотр. [10–12]. При этом, однако, на таких кривых, получающихся при определенной скорости наложения потенциала, нередко наблюдались максимумы, а наклоны линейных участков (например, 35 и 106 мВ для сульфатного раствора при pH 3,45) не позволяют связать их с растворением железа по рассмотренным механизмам, описываемым уравнениями соответственно (7)–(10) и (7), (8), (11)–(13). Точка зрения самих авторов работ [10–12] по этому вопросу будет рассмотрена ниже. В работе же [9] подчеркивается, что, как правило, потенциал точки перегиба на поляризационных кривых, отражающих одновременное протекание процесса по двум различным механизмам, должен находиться в области потенциалов катодной поляризации, в связи с чем в общем случае трудно ожидать экспериментального обнаружения анодных кривых с двумя различными наклонами.

Выводы работ [8, 9] хотя и представляют несомненный интерес, однако безусловно не исчерпывают всех возможных причин большого многообразия экспериментальных результатов, получаемых различными исследователями. Достаточно сказать, что время, прошедшее с момента опубликования работы [1], показало, что результат $m_{H^+} = -2$ для железа на фоне данных огромного общего числа исследований реализуется крайне редко (преимущественно получают $m_{H^+} = -1$), так что необходимость рассмотрения описанной в работах [8, 9] смены механизмов растворения возникает лишь в редких случаях. В то же время существует немало данных, показывающих изменение

кинетических характеристик металлов группы железа при изменении факторов, не связанных со структурными превращениями металла, например, при изменении состава раствора.

Ниже мы рассмотрим некоторые случаи изменения природы отдельных стадий, составляющих процесс растворения металлов группы железа, и возможные причины такого изменения.

2.2. Участие в реакции частиц различной природы

Как и для других металлов [4, 13], для железа, кобальта и никеля характерно участие в электрохимических стадиях процессов их растворения не только ионов OH^- , но и других анионов, а также нейтральных молекул. Это впервые было отмечено в работах Колотыркина и сотр. [14–16]. Сравнивая найденные из анодных поляризационных кривых скорости анодного растворения железа i_a при постоянном потенциале ϕ в сернокислых растворах, одинаковых по кислотности, но различных по содержанию сульфата, авторы [16] установили, что скорости растворения возрастают с ростом суммарной аналитической концентрации сульфата. При этом оказалось (рис. 2), что между $lg i_a$ и логарифмом активности сульфата a_s существует линейная зависимость с наклоном $(\partial lg i_a / \partial lg a_s) \phi = 1$. Такой результат явился основанием для вывода об участии в замедленной стадии процесса ионов сульфата. Аналогичное заключение было сделано и для реакции растворения никеля в сульфатных растворах [15]. Результаты, полученные в работах [14, 16], свидетельствовали также о том, что в реакции растворения железа могут участвовать ионы хлорида и перхлората. Все это позволило Колотыр-кину [13] сделать вывод о важном значении хемосорбции компонентов раствора на металлах для процессов их растворения.

При исследовании коррозионно-электрохимических свойств никеля в растворах азотной кислоты до концентрации 8 М [17] было найдено, что при достаточно отрицательных потенциалах (в области катодной поляризации) скорость растворения никеля не зависит от потенциала и возрастает с увеличением концентрации азотной кислоты в растворе. Исследование показало также, что при этом скорость растворения возрастает с увеличением интенсивности перемешивания раствора. Совокупность таких

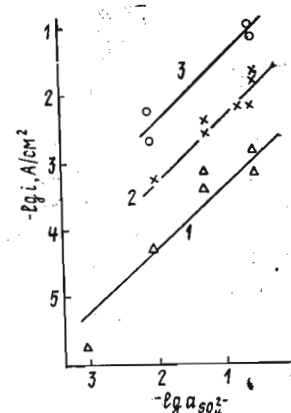
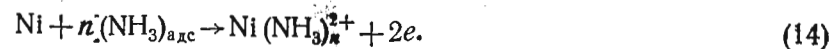
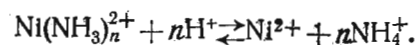


Рис. 2. Скорость анодного растворения железа при потенциале $-0,35$ В как функция активности сульфата в растворах с различными pH: 1— $3 \pm 0,1$; 2— $4 \pm 0,2$; 3—5,0

данных позволила авторам [17] предположить, что реакция растворения никеля в азотнокислых растворах протекает с участием в лимитирующей стадии процесса адсорбированных на поверхности катода молекул аммиака, являющегося продуктом восстановления азотной кислоты:



При этом предполагалось, что за стадией (14) следует реакция взаимодействия промежуточного комплексного продукта с ионами водорода с образованием простых ионов Ni^{2+}



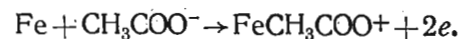
Независимость скорости растворения от потенциала и увеличение ее с усилением перемешивания связывались с тем, что катодное восстановление азотной кислоты протекает в режиме замедленной диффузии.

Вывод об участии молекул NH_3 непосредственно в анодном процессе ионизации никеля согласовывался и с данными по влиянию на этот процесс добавок HNO_2 . Ускоряя реакцию катодного превращения молекул HNO_3 до NH_3 , азотистая кислота вызывала повышение скорости растворения никеля. Добавки мочевины, разрушающей HNO_2 (промежуточный продукт восстановления азотной кислоты до аммиака), действовали в противоположном направлении: скорость растворения никеля в присутствии мочевины снижалась. При потенциалах положительнее $+0,2$ В, когда катодного образования NH_3 с заметной скоростью не происходило, скорость растворения переставала зависеть от добавок мочевины и изменялась с потенциалом в соответствии с тафелевской зависимостью.

Вывод о растворении металла с участием молекул аммиака сделан также и для железа при исследовании его коррозионно-электрохимических свойств в аммиачных средах. Так, было установлено [18], что при содержании в боратных растворах (рН 6—12) аммиака в концентрациях $c_{\text{ам}}$ ($c_{\text{ам}} = c_{\text{NH}_3} + c_{\text{NH}_4}^+ + c_{\text{NH}_4\text{OH}}$) от 0,4 до 2,5 М $\lg i_a$ для железа линейно возрастает с $\lg c_{\text{ам}}$ с наклоном $(\partial \lg i_a / \partial \lg c_{\text{ам}})_\phi = 1$. Аналогичный вывод сделан также в работе [19] для углеродистой стали, растворяющейся в аммиачном растворе ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) при рН 10,6.

Киш и другие [20], изучая кинетику активного растворения железа в безводных уксуснокислых растворах, пришли к заключению, что для описания механизма этого процесса необходимо учитывать возможность участия в электрохимической реакции анионов ацетата. Анализируя анодные поляризационные кривые, гальваностатически измеренные на железе в растворах CH_3COONa , HClO_4 , NaClO_4 , CH_3COOLi и LiCl в безводной

уксусной кислоте при различных кислотностях, авторы [20] обнаружили, что с уменьшением кислотности перенапряжение анодного растворения железа снижается. Принимая, что снижение кислотности безводных уксуснокислых растворов сопровождается увеличением содержания в них анионов ацетата, они сделали вывод, что полученные результаты объясняются участием CH_3COO^- в реакции растворения железа в этих условиях. При этом с учетом найденных значений для порядка реакции по ионам ацетата $(\partial \lg i_a / \partial \lg c_{\text{CH}_3\text{COO}^-})_\phi = 1$ и для наклона тафелевских прямых ($b_a = 62 \pm 3$ мВ) для замедленной стадии процесса была предложена реакция



Установлено, что в роли «комплексобразователей» при растворении металлов группы железа выступают не только указанные выше, но и целый ряд других компонентов раствора. В работе [21] принимается промежуточное образование поверхностных комплексов $\text{FeHS}_{\text{адс}}^-$ при растворении железа в растворах, содержащих сероводород. Вывод об ускорении растворения под действием ионов HS^- сделан и для никеля [22]. В работе [23] приводятся данные, согласно которым в подкисленных хлоридсодержащих растворах процесс растворения никеля ускоряется под действием ионов Cl^- . В работе [24] указывается, что скорость активного растворения никеля в 0,1 н. растворе NaOH зависит от природы аниона-добавки (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^-) и сделан вывод об участии этих анионов в реакции растворения никеля. К тому же выводу пришел и автор работы [25], показавший участие в реакции растворения никеля анионов серной, азотной, соляной, хлористоводородной, йодистоводородной, плавиковой, уксусной, хлоруксусной и других кислот. Согласно [26], скорость ионизации кобальта возрастает в присутствии сульфат-ионов и под действием трилона. В работе [27] приводятся данные о первом порядке реакции растворения железа по анионам целого ряда одноосновных органических кислот.

Эти, а также многие другие данные показывают, что в зависимости от состава раствора и в первую очередь от природы содержащихся в нем анионов, механизмы растворения железа, кобальта и никеля могут быть существенно различными. В основе такого различия, очевидно, лежит прежде всего различная хемосорбционная способность компонентов раствора, разных по своей природе. Такая способность, кроме того, существенно зависит от природы металла, а для заданного металла — от состояния его поверхности, определяемого как структурными ее особенностями, так и величиной электродного потенциала, поскольку от последнего зависит прочность связи адсорбент — металл [4, 13]. Картина, естественно, осложняется, когда в растворе присутствуют две или более способных адсорбировать

ся на металле частиц. Такой случай в то же время является не исключением, а скорее правилом. Действительно, как следует из изложенного выше, в реакциях растворения металлов группы железа участвуют ионы OH^- , образующиеся при диссоциативной адсорбции на поверхности металла молекул воды. С другой стороны, в этих реакциях участвуют многие анионы растворенных в воде кислот и солей. Значит водные растворы электролитов в указанном выше смысле неизбежно являются «сложными» системами, и при трактовке механизма растворения железа, кобальта и никеля в этих растворах недостаточно учитывать хемосорбцию только молекул H_2O или только анионов электролита. Как же отражается на механизме активного растворения металлов группы железа наличие в растворе нескольких компонентов, способных образовывать с металлом хемосорбционные связи?

2.2.1. Участие компонентов раствора в параллельных реакциях

Конечно, чисто логически два компонента раствора, каждый из которых, взятый в отдельности, может взаимодействовать с металлом по механизму комплексообразования, могли бы продолжать реагировать с металлом по тем же законам и при их совместном присутствии в растворе. Поэтому в общем случае можно ожидать, что если частицы A_1 и A_2 , не будучи в смеси, участвуют в замедленных стадиях процесса растворения металла M



и



то при совместном присутствии в растворе A_1 и A_2 реакции (15) и (16) будут протекать параллельно, на всей поверхности электрода. Скорость растворения металла i_a в этом случае можно выразить уравнением:

$$i_a = K_1 a_{A_1}^p \exp(\alpha_1 \varphi n F / RT) + K_2 a_{A_2}^q \exp(\alpha_2 \varphi m F / RT). \quad (17)$$

Из (17) следует, что при определенных соотношениях между концентрациями A_1 и A_2 (различных для разных областей потенциалов) одним из слагаемых в выражении для i_a можно пренебречь. В этих условиях суммарная скорость процесса практически определяется скоростью одной из реакций ((15) или (16)), что позволяет говорить об изменении механизма растворения с изменением количественного состава раствора или с изменением потенциала. При «промежуточных» значениях концентраций A_1 и A_2 и потенциалов, когда оба слагаемых в уравнении (17) соизмеримы, зависимость i_a от a_{A_1} , a_{A_2} и φ заметно

отличается от той, которая имеет место в растворах, содержащих ионы только одного вида.

Указанный механизм независимого, параллельного протекания двух реакций иногда действительно принимается. Так, Хойслер и Картледж [28] на основе данных исследования кинетики растворения железа в сернокислых растворах, содержащих ионы йода, сделали вывод, что в определенной области потенциалов на одной и той же поверхности электрода параллельно протекают реакции растворения железа с гидроксильными ионами и с ионами йода.

Приведенный пример, однако, и не типичен, и не имеет достаточного экспериментального обоснования. В подавляющем же большинстве случаев опытные данные не удается объяснить на основе простого предположения о параллельном протекании реакций с участием частиц различной природы на всей поверхности электрода. В работе [7], например, как указывалось выше, было обнаружено, что скорость растворения железа в сернокислых растворах зависит не только от кислотности, но (при постоянных pH) и от содержания в растворе сульфата (рис. 2). Количественно эти данные не удалось, однако, описать уравнением типа (17). Это и не удивительно, если принять во внимание, что, как правило, компоненты реагируют в адсорбированном состоянии. Более того, адсорбция одного из них не может не изменить условия и закономерности адсорбции другого. Прежде всего, очень вероятно, что скорость взаимодействия металла с каждым компонентом будет определяться степенью заполнения поверхности металла промежуточным комплексом, состоящим из металла и данного компонента в хемосорбированном состоянии. Согласно такой схеме, суммарная скорость растворения металла в растворе, содержащем два способных участвовать в анодном процессе компонента A_1 и A_2 , определяется соотношением:

$$i_a = k_1 \theta_1 \exp(\alpha_1 \varphi n F / RT) + k_2 \theta_2 \exp(\alpha_2 \varphi m F / RT), \quad (18)$$

где θ_1 и θ_2 — зависящие от активности соответствующих компонентов степени покрытия поверхности частица A_1 и A_2 , причем $\theta_1 + \theta_2 = 1$.

Подход, основанный на применении уравнения (18) для объяснения экспериментальных данных по кинетике растворения железа, кобальта и никеля, используется, например в работах [10, 29—34]. Однако и такой подход является лишь некоторым приближением к реальной схеме, описывающей механизм растворения металла в растворах, содержащих более одной адсорбируемой частицы. В самом деле, между соседними адсорбированными частицами различной природы неизбежно опосредованное взаимодействие, которое не может не отразиться на ходе коррозионного процесса. Учет такого взаимодействия применительно к проблеме растворения металлов был впервые

произведен Колотыркиным, Поповым и Алексеевым [35] и использован ими для объяснения кинетики растворения никеля [36].

Растворение этого металла протекает со специфической особенностью: анодная поляризационная кривая, полученная на активном никелевом электроде в сернокислых растворах, имеет точку перегиба (максимум) и, таким образом, состоит не из одного, а из двух тафелевских участков [37] (рис. 3). В работе [37] было высказано предположение, что вторая ветвь на

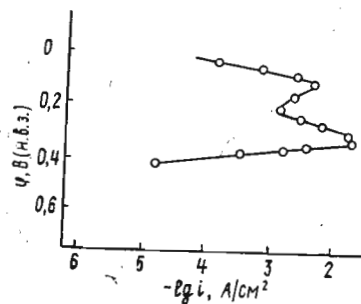


Рис. 3. Анодная поляризационная кривая, потенциостатически измеренная на спектрально чистом никеле в 1 н. H_2SO_4 через каждые 30 мВ с выдержкой при каждом потенциале в течение 10 мин

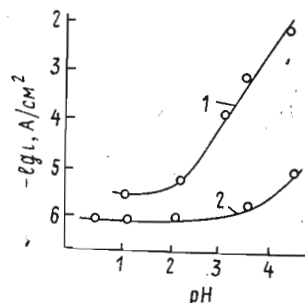


Рис. 4. Зависимость скорости растворения никеля в сернокислом растворе при постоянном (1 н.) содержании сульфата и потенциале $-0,025$ В от pH раствора (никель предварительно катодно поляризовался):
1 — без добавок, 2 — в присутствии $5 \cdot 10^{-6}$ н. КJ

анодной кривой отвечает реакции взаимодействия никеля с ионами сульфата, что хорошо согласовывалось с отсутствием такого участка в случае растворения никеля в растворе хлорной кислоты. В дальнейшем этот вывод подтвердился и в работе [15], где было, в частности, показано, что скорость растворения никеля в области потенциалов второго тафелевского участка возрастает с ростом концентрации серной кислоты. При этом было установлено, что зависимость скорости растворения никеля при постоянном потенциале от концентрации H_2SO_4 и от pH раствора является сложной [38] (рис. 4, кривая 1). При $pH > 2$ этот процесс ускорялся с ростом pH (причем порядок по ионам OH^- составлял 1,4) и скорость его не зависела от содержания сульфата в растворе. При $pH < 2$, напротив, скорость реакции возрастала с ростом концентрации сульфата (порядок по этим ионам составлял 0,5), но не зависела от кислотности. Полученный результат качественно означал, что растворение никеля осуществляется путем одновременного параллельного протекания на нем реакций с участием ионов OH^- (образующихся за счет адсорбции молекул воды) и анионов сульфата. При этом

можно было предполагать, что при достаточно высоких pH превалирует процесс, связанный с участием молекул H_2O , в отличие от более кислых растворов, где, напротив, растворение практически полностью обеспечивается реакцией с сульфатом. Такое предположение, однако, на основе простого представления о независимом протекании реакций с участием ионов OH^- и сульфата не подтверждалось количественно, поскольку зависимости скорости растворения от кислотности раствора и от концентрации сульфата в нем носили не линейный, а экспоненциальный характер. Противоречие исчезло, когда для описания кинетики процесса были привлечены данные: в работе [35] представления о взаимодействии частиц, адсорбированных на поверхности металла. С учетом такого взаимодействия удалось количественно объяснить [36] описанные выше данные по зависимости скорости растворения никеля от pH и от содержания в растворе сульфата. В частности, расчетом было показано, что условие: $pH=2$ — в полном согласии с экспериментом — разграничивает области pH, отвечающие замедленным реакциям соответственно с ионами одного и другого видов.

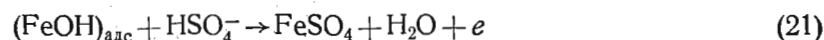
2.2.2. Участие компонентов раствора в последовательных стадиях

Влияние рассмотренного выше взаимодействия адсорбированных частиц на механизм растворения металла может проявляться и иным способом, когда адсорбция одного из компонентов способствует адсорбции другого с образованием комплекса, включающего обе адсорбированные частицы. Частным случаем такого механизма является механизм, при котором адсорбция второго компонента происходит на содержащем первый компонент промежуточном продукте растворения металла. В качестве такого механизма, по существу, можно рассматривать описанный выше механизм растворения железа в щелочных растворах [1], который предполагает, что в замедленной стадии (см. (2)) ионы OH^- взаимодействуют с комплексом $(FeOH)_{адс}$, уже содержащим эти ионы в адсорбированном состоянии. При таком механизме, по существу, речь идет об участии компонентов раствора в последовательных стадиях процесса, причем оба участника реакции имеют общую природу.

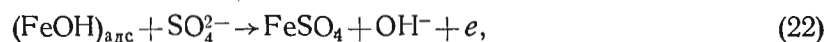
В работе [16] для объяснения одновременной зависимости скорости растворения железа в сернокислых растворах от концентраций ионов сульфата и ионов водорода был предложен механизм, предусматривающий участие в последовательных стадиях двух разнородных частиц. Предполагалось, что сначала в процессе участвуют молекулы воды:



В следующих стадиях комплексы $(\text{FeOH})_{\text{адс}}$ взаимодействуют с ионами сульфата. Для определения природы сульфатных анионов, участвующих в этих стадиях, производился [16] расчет концентраций ионов SO_4^{2-} и HSO_4^- для всех растворов, использовавшихся в работе. Оказалось, что ни те, ни другие частицы в отдельности не могут рассматриваться как участники реакции взаимодействия с комплексами $(\text{FeOH})_{\text{адс}}$, поскольку такое предположение не согласовывалось с экспериментом. Результаты удалось, однако, объяснить, предположив, что реакционно-способны оба сульфатных аниона. Каждый из них участвует в стадиях, следующих за (18):



и



которые лимитируют скорость всего процесса. При этом совокупности последовательных реакций (19), (20) и (21), а также (19), (20) и (22) протекают параллельно, так что для суммарной скорости растворения железа можно записать:

$$i_a = k'a_{\text{FeOH}}a_{\text{HSO}_4^-}\exp(\alpha\varphi F/RT) + k''a_{\text{FeOH}}a_{\text{SO}_4^{2-}}\exp(\alpha\varphi F/RT), \quad (23)$$

где a — активности соответствующих частиц. Если принять, что константы скоростей реакций с участием ионов обоих видов близки по величине ($k = k' \approx k''$), (23) можно переписать в виде:

$$i_a = ka_{\text{FeOH}}(a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}})\exp(\alpha\varphi F/RT)$$

или, обозначая сумму $(a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}})$ через a_c , а также учитывая (19) и (20) и логарифмируя, в виде:

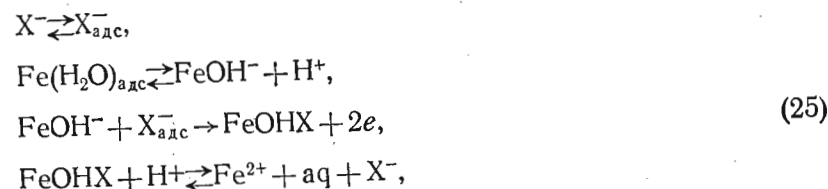
$$\lg i_a = k'' + \text{pH} + \lg a_c + (1 + \alpha)\varphi F/RT. \quad (24)$$

В работе [16] были измерены анодные поляризационные кривые на железе в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ при различных суммарных концентрациях сульфата* (10^{-3} —1 н.) и различных pH (0—5). Из всей совокупности данных была определена зависимость плотности анодного тока при постоянном потенциале (—0,35 В) от величины $\lg a_c + \text{pH}$. Линейный характер получен-

* Расчет показал, что в исследованных условиях концентрации недиссоциированных молекул H_2SO_4 пренебрежимо малы

ной зависимости и величина наклона прямой $[\partial \lg i_a / \partial \lg (a_c + \text{pH})]_{\varphi} = 1$ хорошо согласуются с уравнением (24).

В последующем идея об участии разнородных компонентов раствора в последовательных стадиях процесса растворения металлов принималась многими исследователями для объяснения электрохимического поведения железа, кобальта и никеля. Швабе и Фойгт [39] объясняют закономерности растворения железа в кислых растворах, содержащих ионы хлора и брома, при предположении, что на электроде параллельно протекают две стадийные реакции, одна из которых может быть описана схемой*:



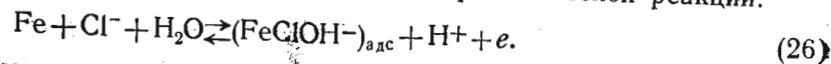
где $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ или $\text{X}^- = \text{Br}^-$ — и стадия (25) замедлена. Аналогичный вывод делают Асакура и Нобе. Описывая механизм растворения железа в нейтральных [40] и щелочных [41] хлоридсодержащих средах, они принимают промежуточное образование комплексов $\text{Fe}(\text{OH})_m\text{Cl}_n^{(m+n-2)-}$. В серии работ Бек-Нильсена и сотр. [42—46] принимается возможность последовательного протекания на железе и кобальте реакций с участием ионов OH^- и анионов электролита.

В работе [47] найден первый порядок анодного растворения железа по ионам хлора и ионам OH^- для растворов $\text{HCl} + \text{KCl}$, содержащих от 0,01 до 1 н. KCl и имеющих pH от 0 до 3, и сделан вывод об участии ионов Cl^- и OH^- в последовательных стадиях процесса.

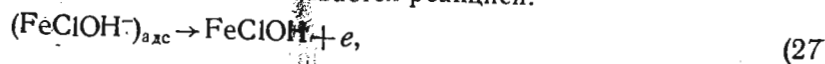
Чин и Нобе [48] исследовали влияние ионов Cl^- и pH раствора на кинетику растворения вращающегося дискового электрода из железа вакуумной выплавки в растворах 0,1 н. $\text{HClO}_4 + x$ н. $\text{NaCl} + y$ н. NaClO_4 (при $x + y = 1,9$) и m н. $\text{NaCl} + n$ н. HCl (при $m + n = 1$). Из полученных ими анодных поляризационных кривых следовало, что растворение железа ускоряется с ростом концентрации хлорида и pH раствора, причем порядок реакции по ионам Cl^- и ионам OH^- составляет соответственно 0,5 и 0,6. Эти данные объяснены авторами при предположении, что частицы, участвующие в замедленной стадии ионизации железа, представляют собою комплексы металла с ионами

* Схема используется для объяснения найденного в опытах отрицательного порядка реакции по галогенид-ионам. В основе такого объяснения лежит предложенный Хойслером и Картледжем [28] учет степени покрытия поверхности железа адсорбированными галогенид-ионами, о чем подробнее будет сказано ниже

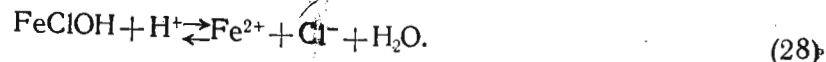
Cl^- и OH^- , образовавшиеся в электрохимической реакции:



Замедленная стадия описывается реакцией:



предшествующей стадии:



Учет зависимости степени покрытия электрода адсорбированными частицами $(\text{FeClOH})_{\text{адс}}$ от состава раствора, проведенный в соответствии с изотермой Темкина [49], позволил авторам объяснить найденные значения порядка реакции по ионам Cl^- и OH^- , а также наклон анодных кривых, равный 70 мВ. Механизм, описываемый уравнениями (26—28), по существу, аналогичен рассмотренным выше механизмам, в основе которых лежит представление о последовательном протекании при растворении стадий с участием двух частиц различной природы.

2.3. Роль конкурирующей адсорбции компонентов раствора в процессе растворения

Выше при рассмотрении реакции растворения металлов группы железа с участием двух частиц различной природы принималось, что скорость такой реакции в общем случае превышает только одна из этих частиц. При этом было показано, что количественная зависимость скорости реакции от концентраций компонентов раствора является сложной и определяется, в первую очередь, тем, участвуют ли компоненты раствора в параллельных или в последовательных стадиях процесса, а также характером взаимодействия частиц — участников реакции в адсорбированном состоянии. В предельных случаях достаточно высокого концентрации одного из компонентов при параллельном протекании реакций скорость процесса практически определяется скоростью реакции с участием этого компонента и перестает зависеть от концентрации другого.

В то же время хорошо известно, что растворение железа, кобальта и никеля в растворах электролитов может под действием некоторых добавок не только возрастать или сохраняться неизменной, но и заметно снижаться, причем тем сильнее, чем выше концентрация добавленного вещества.

Согласно учению, развитому Колотырским [50], такое изменение функции компонента раствора связано с соотношением прочностей его связи с поверхностными атомами металла, с одной стороны, и с раствором, с другой. Для проявления частицей ускоряющего действия на растворение металла она должна

быть достаточно прочно связана и с металлом и с раствором. Если связь с раствором относительно слаба, а с металлом очень прочна, частица утрачивает связь с раствором, остается на поверхности металла и замедляет его растворение.

Тормозящее действие добавок может быть объяснено и с учетом различия констант скоростей растворения металла с участием различных компонентов раствора. В работе [14], например, исследовались причины торможения растворения железа в серной кислоте под действием добавок хлоридов. Для этого определялись зависимости скорости анодного растворения железа от концентраций анионов в чистых сульфатных и хлоридных растворах, а также в их смесях. Оказалось, что как в сернокислых, так и в солянокислых растворах растворение железа ускоряется под действием соответственно сульфата и хлорида, причем оба процесса являются реакциями первого порядка по анионам. При этом выяснилось, что по абсолютной величине скорости растворения железа в сернокислых и солянокислых растворах равных концентраций существенно различны: при одном и том же потенциале железо растворяется в серной кислоте со значительно большей скоростью, чем в соляной. Введение же в сернокислый раствор добавок хлорида привело, в согласии с данными других исследователей [51, 52], к снижению скорости анодного процесса, тем более заметному, чем выше концентрация хлорида.

Полученные результаты позволили заключить, что при одновременном содержании в растворе сульфата и хлорида имеет место параллельное протекание реакций растворения железа с участием тех и других компонентов, причем скорость каждой из реакций пропорциональна степени покрытия поверхности металла соответствующим анионом. При таком предположении торможение растворения железа в серной кислоте в присутствии ионов хлора удалось связать с частичным адсорбционным вытеснением последними ионов сульфата с поверхности железа. Действительно, учитывая, что, как указывалось выше, константа скорости реакции растворения железа с участием ионов хлора значительно ниже соответствующей константы для реакции с сульфатом, легко понять, что замена части адсорбированных на поверхности ионов сульфата ионами хлора неизбежно должна сопровождаться снижением суммарной скорости процесса. Способность же вытеснения ионами Cl^- ионов SO_4^{2-} подтверждается результатами радиохимического определения адсорбции этих ионов [53].

Представление об описанной конкурирующей адсорбции компонентов-добавок и частиц — участников реакции позволило объяснить и ряд других закономерностей растворения металлов группы железа. Так, Хойслером и Картледжем [28] изучалось анодное поведение железа в сернокислых растворах, содержащих ионы йода. При этом было обнаружено, что ионы йода

тормозят растворение железа, однако этот эффект наблюдается лишь в определенной области потенциалов. По достижении некоторого потенциала φ_n , названного потенциалом неполяризуемости, скорость реакции резко возрастает (рис. 5). Авторы

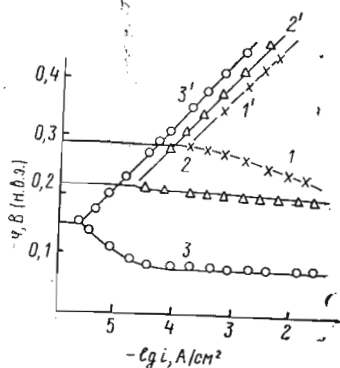


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые, измеренные на железе в 0,5 н. H_2SO_4 : 1—без добавок; и в присутствии КJ в концентрациях, н.: 2— $5,5 \cdot 10^{-4}$ и 3— $5,5 \cdot 10^{-2}$. Кривые 1'—3'—катодные

предположили, что при потенциалах отрицательнее φ_n ионы йода адсорбируются на части поверхности θ электрода, вытесняя часть участвующих в реакции адсорбированных OH^- -ионов. В результате растворение с ионами OH^- начинает протекать лишь на части поверхности $(1-\theta)$. Кроме того, на той же поверхности параллельно идет и реакция с одновременным участием ионов OH^- и ионов J^- , причем в реакцию вступают ионы йода, десорбирующиеся с части поверхности θ . Суммарная скорость растворения описывается поэтому уравнением:

$$i = k_1(1-\theta)a_{OH^-} \exp[(2\alpha_1+1)\varphi F/RT] + k_2\theta(1-\theta)a_{OH^-} \exp(2\alpha_2\varphi F/RT). \quad (29)$$

Второе слагаемое уравнения (29) выражает скорость, с которой ионы йода десорбируются с части поверхности $(1-\theta)$ за счет реакции растворения. Они десорбируются также с части поверхности θ со скоростью $K_{дес}\theta$, где $K_{дес}$ — константа. Для стационарных условий, когда скорости адсорбции и десорбции ионов J^- одинаковы, можно записать:

$$K_{адс}(1-\theta)a_J = K_{дес}\theta + i_2. \quad (30)$$

где $K_{адс}$ — постоянная и i_2 — скорость десорбции, выражаемая

вторым слагаемым уравнения (29). Решение уравнения (30) позволяет найти θ как функцию потенциала и показать, что при достаточно отрицательных φ :

$$\theta = K'a_J/(1+K'a_J),$$

в то время как при более положительных φ :

$$\theta = K''(a_J/a_{OH^-}) \exp(-2\alpha_2\varphi F/RT). \quad (31)$$

Из анализа уравнения (31) следует, что, начиная от некоторого достаточно положительного φ , θ начинает снижаться с потенциалом особенно резко. Это значение φ и трактуется как потенциал неполяризуемости φ_n .

Подтверждение своей точки зрения авторы [28] видят, в частности, в том, что согласно уравнению (31), значение φ_n должно смещаться в отрицательном направлении с ростом pH раствора и с уменьшением концентрации йодида, что в работе [28] подтвердилось экспериментально. Согласуются с выводами авторов и полученные ими результаты радиохимических измерений адсорбции ионов йода. Найдено, что в той области потенциалов, где процесс тормозится под действием йодида, его адсорбция усиливается с ростом концентрации йодида в растворе. При потенциале же, близком к φ_n , ионы J^- десорбируются с поверхности.

Бек-Нильсен указывает [44], что точка зрения Хойслера и Картледжа [28] равносильна предположению о достижении при потенциале неполяризуемости предельного тока диффузии йодида, и что это предположение не согласуется с рядом опытных данных. В работе [44] на вращающемся дисковом железном электроде были измерены скорости растворения железа в сернокислых растворах с йодидом при φ_n , и было установлено, что эти скорости значительно ниже рассчитанных предельных диффузионных токов по йодиду. Кроме того, было показано, что вторые тафелевские участки, наблюдаемые при потенциалах положительнее области неполяризуемости, не совпадают с поляризационными кривыми, характеризующими растворение железа в отсутствие йодида.

По мнению Бек-Нильсена [44], перегиб на поляризационной кривой для железа в присутствии йодида является примером более общей закономерности, свойственной реакциям растворения металла с промежуточно образующимися адсорбирующимися продуктами, и не связан со специфическим действием йодида. Перегибы на кривых объясняются Бек-Нильсеном при предположении, что растворение идет параллельно по двум реакциям, протекающим по различным механизмам, причем одна из них (I) имеет скорость i_1 и идет на части поверхности θ_1 , покрытой промежуточным продуктом этой реакции, а вторая (II), имеющая скорость i_2 , — на остальной поверхности $(1-\theta_1)$. Суммар-

ная скорость растворения i_x выражается уравнением:

$$i_x = i_1 \theta_1 + i_2 (1 - \theta_1). \quad (32)$$

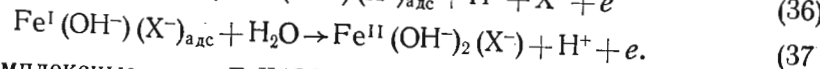
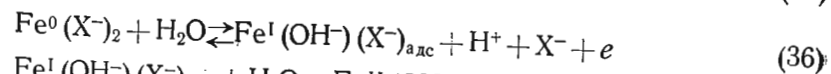
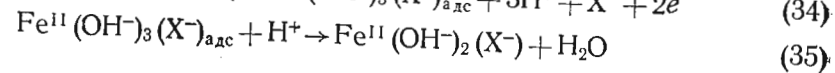
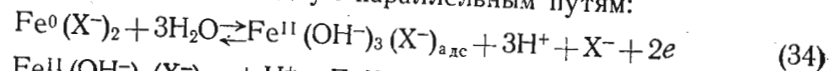
Поскольку i_1 и i_2 различно зависят от потенциала, существуют области потенциалов, при которых i_x практически определяется лишь каким-нибудь одним из двух слагаемых уравнения (32). Это и обосновывает возможность появления на экспериментальных кривых $\varphi - \lg i$ двух tafelевских участков. В промежуточной области потенциалов (между этими участками), когда оба члена уравнения (32) соизмеримы, на анодной кривой наблюдается участок перегиба.

Выбор схем реакций для описанного механизма, который Бек-Нильсен называет механизмом сопряженных параллельных реакций, основан в его работах на экспериментально найденных кинетических параметрах для обоих tafelевских участков. С учетом этих данных для растворения железа в условиях, когда анион X^- электролита тормозит процесс, то есть порядок реакции по аниону X^- имеет отрицательное значение (как в только что рассмотренном случае растворения железа в йодидсодержащих растворах), в работе [46] предлагается следующая схема процесса.

На активных местах (несовершенства решетки, выходы дислокаций и т. п.) на поверхности железа адсорбируются анионы X^- :



причем концентрация $Fe^0(X^-)_2$ на поверхности принимается постоянной (не зависящей от содержания X^- в растворе). Образовавшиеся поверхностные комплексы $Fe^0(X^-)_2$ взаимодействуют с молекулами H_2O по двум параллельным путям:



Комплексные ионы $Fe^{II}(OH^-)_2(X^-)$, образующиеся по реакциям (34), (35) и (36), (37) распадаются в результате взаимодействия с H^+ и X^- на Fe^{2+} , H_2O и X^- .

В совокупности реакций (34), (35) замедлена стадия (35), протекающая на доле поверхности θ_1 , занятой адсорбированным промежуточным продуктом $Fe^{II}(OH^-)_3(X^-)_{адс}$. По (36), (37) реакции идут с лимитирующей стадией (37) на части поверхности $(1 - \theta_1)$.

Необходимость привлечения реакций (33—37) для описания процесса вызвана, в частности, тем, что эти реакции должны

объяснить отрицательный порядок по анионам. Математически такое условие выполняется потому, что скорости лимитирующих стадий (35) и (37) пропорциональны активностям комплексов соответственно $Fe^{II}(OH^-)_3(X^-)_{адс}$ и $Fe^I(OH^-)(X^-)_{адс}$, которые, в свою очередь, согласно уравнениям (34) и (36), связаны с активностью анионов X^- обратной пропорциональной зависимостью. Активность же комплексов $Fe^0(X_2)$, также участвующих в реакциях (34) и (36), принята, как указывалось выше, за постоянную величину, что позволяет не учитывать эту активность при написании выражений для активностей $Fe^{II}(OH^-)_3(X^-)_{адс}$ и $Fe^I(OH^-)(X^-)_{адс}$ по уравнениям (34) и (36).

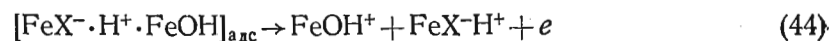
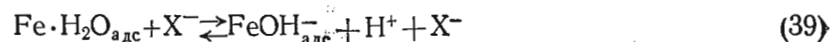
Физический смысл рассмотренного механизма можно свести к следующему. Железо растворяется с участием ионов OH^- (молекул H_2O), которые, однако, должны для этого вытеснить с поверхности анионы X^- (см. уравнения (34) и (36)). Чем этих анионов больше, тем труднее такое вытеснение, то есть, тем ниже скорость реакции. А это и означает отрицательный порядок реакции по анионам.

Подход, основанный на представлении о необходимости вытеснения гидроксильными ионами других адсорбированных анионов (в первую очередь галогенид-ионов), не являющихся участниками анодной реакции, часто используется для объяснения ингибирующего действия анионов [39, 54—56]. Как правило, при таком подходе делаются попытки подобрать схемы реакций, удовлетворяющие экспериментально найденным кинетическим характеристикам растворяющегося металла, что нередко ведет к довольно формальному выбору механизма.

Сказанное относится к объяснению не только отрицательных порядков по анионам, но и других необычных кинетических характеристик. Например, в работе Мак-Кафферти и Хакермана [57] было установлено, что в достаточно концентрированных кислых хлоридных средах закономерности анодного растворения железа заметно отличаются от таковых для более разбавленных растворов. Оказалось, что при 1 н. концентрации ионов Cl^- (c_{Cl^-}) в смеси $HCl + KCl$ и концентрации ионов водорода (c_{H^+}) не выше 3 н. порядок реакции растворения железа по ионам H^+ , $n_{H^+} = -1$, что совпадает с рассмотренными выше многочисленными данными и для других растворов. Согласуется с рядом литературных данных и найденный при c_{Cl^-} от 1 до 6 н. и $c_{H^+} = 0,2$ н. порядок реакции по ионам Cl^- : $n_{Cl^-} = -1$. Картина существенно меняется, однако, если раствор имеет высокую концентрацию по хлорид-ионам при достаточно высокой кислотности раствора. В этом случае, во-первых, меняет знак порядок реакции по хлорид-ионам: для c_{Cl^-} от 3 до 6 н. и $c_{H^+} = 3$ н. $n_{Cl^-} \approx 1$. Кроме того, изменяется и величина n_{H^+} . При $c_{Cl^-} = 6$ н. n_{H^+} в области концентраций ионов H^+ от 0,24 до

1,20 н. обращается в нуль, а при еще больших кислотностях (2,4—6,0 н.) становится равным +2*.

Чтобы объяснить такие изменения, авторы [57] прибегают к представлению об адсорбции ионов H^+ на адсорбированных галогенид-ионах X^- и записывают схему реакций в виде:

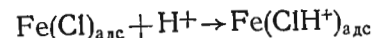
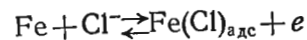


Легко видеть, что такая схема хотя формально и удовлетворяет экспериментальным данным, однако включает некоторые стадии, представляющиеся маловероятными. В самом деле, почему ионы H^+ в одной стадии (39) отщепляются от адсорбирующихся на железе в присутствии ионов X^- молекул воды, а в другой (42), напротив, присоединяются к комплексу FeX^- ?

О том, что сложные схемы, предлагаемые на основе небольшого числа опытных кинетических параметров реакций, трудно считать однозначными, свидетельствует, в частности, то, что нередко близкие экспериментальные факты трактуются с помощью заметно различающихся схем реакций. Так, например, в работе Дарвиша и др. [61], посвященной исследованию кинетики растворения железа в растворах $HCl + NaCl$ и $HClO_4 + NaClO_4 + NaCl$, так же, как и в [57], найдено изменение порядка реакции по ионам H^+ при переходе от разбавленных к более концентрированным растворам (рис. 6). Для $C_{H^+} > 1 M$ и $C_{Cl^-} > 1 M$ было установлено: $n_{H^+} = 1,1$, в отличие от $n_{H^+} = -0,7$ для $C_{H^+} < 1 M$. С учетом этих данных, а также зна-

* Ускорение анодного растворения с ростом кислотности при высоких концентрациях ионов водорода наблюдалось и для кобальта [58] при его растворении в фосфорной кислоте. Правда, эта работа была выполнена без соблюдения постоянства концентрации анионов фосфата, однако по аналогии с железом [59] можно предположить, что фосфат-ионы в растворах высокой кислотности на скорость растворения не влияют, так что изменение их содержания в растворе можно не учитывать. Изменение порядка реакции по ионам H^+ при переходе от менее к более кислым растворам H_2SO_4 , как уже указывалось выше, характерно и для никеля (рис. 4). Согласно [60], этот эффект для никеля наблюдается и в солянокислых растворах, скорость растворения никеля в которых в области pH от 0 до 3 не зависит от кислотности.

чения $n_{Cl^-} = 0,6$ для $C_{Cl^-} > 1 M$, авторы [61] предложили схему:



как видно, заметно отличающуюся от описываемой реакциями (38) — (44).

Несовершенство многих предлагаемых в литературе схем растворения металлов в условиях ингибирования анионами-добавками заключается и в том, что в подавляющем большинстве случаев не учитывается возможность участия в реакциях растворения анионов основного электролита. В то же время, как

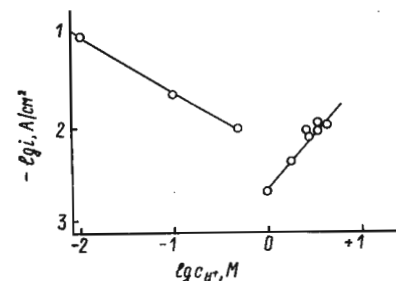


Рис. 6. Влияние концентрации ионов H^+ на скорость анодного растворения железа при постоянном потенциале в растворе $HCl + NaCl$ при $c_{Cl^-} = 5 M$

было показано Колотырским и сотр. [14, 35, 36, 38], без такого учета нельзя объяснить многие опытные закономерности. Это относится, в частности, к растворению никеля в йодидсодержащих растворах серной кислоты [38]. В [38] было показано прежде всего, что потенциал неполяризуемости (обнаруживаемый и для никеля) можно связать с началом посадки на поверхность электрода пассивирующего кислорода и связанной с этим десорбцией йодид-ионов*. С другой стороны, было установлено, что ингибирующий эффект, производимый йодид-ионом на растворение никеля, различен в зависимости от области pH раствора. При $pH > 2$, когда, как указывалось выше, процесс протекает преимущественно по механизму с участием ионов OH^- , йод-ионы тормозят реакция с анионами сульфата (рис. 4).

* При этом было найдено, что по достижении потенциала неполяризуемости никель в достаточно кислых растворах начинает растворяться с образованием питтингов

Коэффициенты торможения T , равные отношению скоростей растворения никеля в отсутствие и в присутствии йодид-иона, определяются для $pH < 2$ выражением:

$$T = k_1 c_{J^-}^{1,5} e^{0,32\phi},$$

а для $pH > 2$ соотношением:

$$T = k_2 e^{1,06\phi}$$

(c_{J^-} — концентрация йодид-ионов в растворе).

Полученные результаты были объяснены в [36] при предположении, что в случае $pH > 2$ йодид-ионы вытесняют с поверхности электрода ионы OH^- , проявляя при этом высокую адсорбционную способность и оказывая тем самым сильный ингибирующий эффект (поскольку реакция в этих условиях протекает в основном с участием ионов OH^-). При $pH < 2$ имеет место конкурирующая адсорбция ионов J^- и сульфат-ионов, при которой йодид-ионы оказываются менее конкурентноспособными. Соответственно ингибирующий эффект оказывается более слабым. Такое объяснение было в работе [36] теоретически обосновано, для чего были использованы полученные в работе

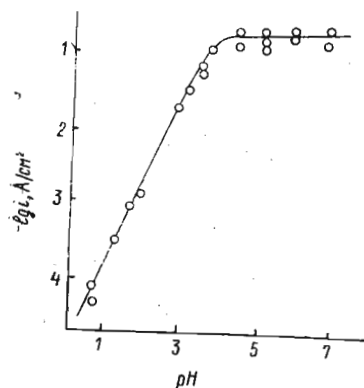


Рис. 7. Зависимость скорости анодного растворения железа от pH раствора (при $\xi = -0,35$ В по н. в. э.) в $0,165$ М растворах $H_3PO_4 + KNH_2PO_4 + Na_2HPO_4$

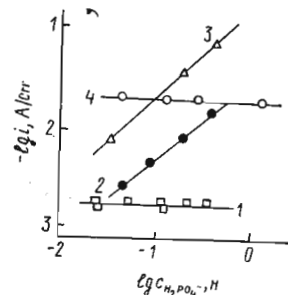


Рис. 8. Зависимость анодного тока растворения железа при различных постоянных потенциалах от концентрации ионов $H_2PO_4^-$, pH, и ф, В, соответственно:
1—1,7, —0,33; 2—5,2, —0,40; 3—4,5, —0,37;
4—3,5, —0,36

[35] уравнения, описывающие кинетику растворения металла с участием двух адсорбированных частиц и учитывающие их взаимодействие.

Развитая Колотыркиным и сотр. теория была подтверждена результатами радиохимического определения адсорбции йодид-иона на поверхности никеля [38].

Из приведенных примеров видно, что последствия конкурирующей адсорбции анионов, в зависимости от их природы, могут быть весьма различными. Интересным примером в этом отношении является кинетика растворения железа в фосфатных средах [59]. В этих растворах обычная зависимость скорости растворения железа от pH ($n_{H^+} = -1$) сохраняется лишь при $pH < 4$, в то время как в менее кислых растворах n_{H^+} становится равным нулю* (рис. 7). Влияние концентрации анионов фосфата на скорость растворения железа, напротив, проявляется только при $pH > 4$: в этих условиях $n_{H^+, PO_4^{3-}} = 1$, в отличие от $n_{H^+, PO_4^{3-}} = 0$ при $pH < 4$ (рис. 8).

Анализ приведенных данных привел авторов [59] к выводу о том, что растворение железа в фосфатных растворах, в зависимости от pH, осуществляется с участием либо ионов OH^- , либо анионов $H_2PO_4^-$. Первая реакция идет при $pH < 4$, при которых адсорбция ионов $H_2PO_4^-$ в рассматриваемой области потенциалов невелика. В менее кислых растворах, когда адсорбция фосфат-ионов возрастает [62, 63], имеет место адсорбционное вытеснение фосфатом ионов OH^- , реакция с участием последних прекращается и начинается растворение по механизму комплексообразования с ионами $H_2PO_4^-$.

3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Поскольку, как следует из изложенного выше, важнейшим процессом, лежащим в основе реакций активного растворения металлов группы железа, является адсорбция на их поверхности компонентов раствора, скорость растворения рассматриваемых металлов должна существенно зависеть от условий адсорбции. Казалось бы, препятствуя адсорбции, можно в предельном случае полностью исключить влияние компонентов раствора и затормозить (если компоненты играли активизирующую роль) или ускорить (если они были замедлителями) растворение, а также исключить зависимость скорости растворения от состава раствора.

Одним из способов затруднения адсорбционных процессов на металлах является непрерывная зачистка их поверхности под раствором. Применив такой метод при исследовании кинетики растворения ряда металлов, в том числе железа и никеля, Томашов и сотр. [64], действительно обнаружили, что при до-

* Эти данные относятся к дисковому электроду, вращающемуся со скоростью 2780 об/мин; при меньших интенсивностях перемешивания, как будет показано ниже, процесс при $pH > 4$ осложнен образованием труднорастворимых продуктов

статочной высокой интенсивности зачистки растворение теряет чувствительность к анионному составу раствора. Поскольку при растворении железа и никеля анионы выступают в роли стимуляторов процесса [16, 38], можно было бы ожидать, что предотвращение посадки анионов на поверхность этих металлов приведет к замедлению их растворения. Оказалось, однако, что непрерывная зачистка электродов из никеля и железа, напротив, вызывает ускорение их активного растворения (рис. 9). Такой

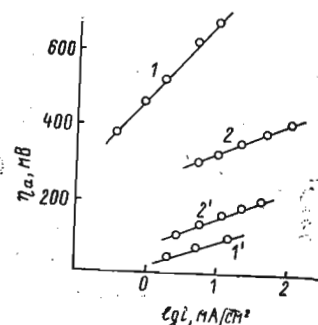


Рис. 9. Зависимость перенапряжения анодного растворения 1 — никеля и 2 — железа в 1н. H_2SO_4 от плотности тока в отсутствие зачистки (1—2) и при непрерывной зачистке электродов под раствором вращающимся корундовым диском (1'—2').

результат позволил предположить, что в обычных условиях адсорбция компонентов раствора на поверхности металлов наряду с рассмотренными выше эффектами вызывает и некоторое специфическое торможение процесса, выражающееся в повышенном перенапряжении анодной реакции ионизации металла.

Как было замечено Колотыркиным [65], существует определенная связь между результатами работы [64] и обнаруженным Вагграмом и сотр. [66] эффектом влияния температуры на потенциалы железа, кобальта и никеля в серной кислоте в отсутствие тока: оказалось, что при температурах выше $100^\circ C$ стационарные потенциалы этих металлов перестают зависеть от анионного состава раствора и совпадают со значениями, соответствующими равновесным потенциалам. В этих условиях для никеля, например, потенциал пе-

рестает зависеть от содержания галогенид-ионов в кислом растворе сульфата никеля [67] и от кислотности [68]. На основании приведенных данных можно предположить, что при повышенных температурах, в отличие от обычных, поверхность железа, кобальта и никеля высоко активна и что, следовательно, при обычных температурах эти металлы даже при потенциалах, при которых их принято считать активными, в действительности находятся в некотором пассивном состоянии, по-видимому, связанном с взаимодействием металла с компонентами раствора.

Растворение железа по механизму комплексообразования с ионами OH^- может, по мнению некоторых исследователей, сопровождаться снижением рН приэлектродного слоя и вследствие этого зависимостью скорости растворения от условий перемешивания раствора. По вопросу о характере такой зависимости, однако, нет единой точки зрения. В работе [40] сделан вывод о том, что при высокой анодной поляризации скорость растворе-

ния железа пропорциональна скорости диффузии ионов H^+ от поверхности электрода. Это значит, что с усилением перемешивания скорость растворения должна повышаться.

По мнению Розенфельда и сотр. [69], напротив, следует ожидать торможения растворения железа с ростом скорости перемешивания раствора, так как при этом за счет диффузионного отвода должна снижаться концентрация промежуточного комплекса железа с частицами OH^- в зоне реакции. Свой вывод авторы [69] обосновывают результатами измерений потери массы вращающегося железного дискового электрода в 3н. растворах соляной и серной кислот при различных потенциалах в области активного растворения. Было установлено, что с увеличением скорости вращения электрода (до 4000 об/мин) скорость растворения железа при всех исследованных потенциалах закономерно снижается.

Эпельбойн и др. [70] считают, что при потенциалах в области предельного тока на анодной поляризационной кривой для активного железного электрода (вблизи потенциала пассивации $\Phi_{пас}$) на поверхности железа следует различать участки трех типов: без покрытия, с покрытием промежуточным комплексом $(FeOH)_{адс}$ и с покрытием пассивирующими частицами $[Fe(OH)_2]_{адс}$. На участках каждого вида протекают анодные реакции с отщеплением одного электрона, причем суммарная скорость процесса лимитируется подводом ионов OH^- к поверхности электрода. Из выведенного на основе таких представлений уравнения зависимости поверхностной концентрации ионов OH^- при потенциале вблизи $\Phi_{пас}$ от объемного рН, толщины диффузионного слоя и коэффициента диффузии следует, что оно должно иметь 3 корня, то есть что в этих условиях возможны 3 различных стационарных состояния электрода (каждому соответствует своя скорость растворения). Свой вывод авторы [70] подтвердили поляризационными и импедансными измерениями с применением специального измерительного устройства «с отрицательным внутренним сопротивлением»: полученные кривые вблизи $\Phi_{пас}$ имели S-образные перегибы, свидетельствующие о возможности существования в стационарном режиме трех различных состояний электрода.

В качестве комплексобразователей принципиально могут выступать и окислительные частицы. Они, однако, занимают особое место среди компонентов раствора. Не говоря уже о том, что при потенциалах в области активного растворения металлов окислители, как правило, могут с достаточно высокой скоростью катодно восстанавливаться и тем самым затруднять наблюдение анодного процесса, они принципиально могут воздействовать на металл не только непосредственно, но и через продукты своего восстановления (как, например, в рассмотренном выше случае растворения никеля в азотнокислых растворах [17]). Кроме того, в случае кислородсодержащих окислителей не

исключено их взаимодействие с металлом с образованием поверхностных окисных слоев, играющих роль пассиватора.

Указанные специфические свойства окислителей, казалось бы, должны были вызвать особый интерес исследователей к проблеме растворения металлов в окислительных средах. В действительности, однако, число работ по этому вопросу крайне невелико. Последнее, по-видимому, в значительной мере связано с методическими трудностями: нередко в присутствии окислителей при всех потенциалах, соответствующих активному растворению металла, через него протекает катодный ток, исключающий возможность проведения исследования методом измерения анодных поляризационных кривых.

Для преодоления подобных затруднений в работе Бунэ и Колотыркина [71], посвященной выяснению роли окислительных добавок в процессе растворения никеля в серной кислоте, был применен метод прямого определения скоростей растворения металла (по изменению массы никелевого электрода) при различных потенциалах в отсутствие внешнего тока. Изменение потенциала никеля в этой работе достигалось изменением природы и концентрации вводимого окислителя. Оказалось, что зависимость логарифмов измеренных скоростей саморастворения никеля в растворах различного состава от соответствующих потенциалов, устанавливающихся в этих растворах, линейна и совпадает с анодной поляризационной кривой, измеренной в чистой серной кислоте (рис. 10). Это позволило сделать вывод

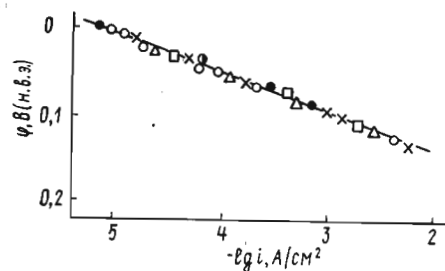


Рис. 10. Зависимость скорости растворения никеля в отсутствие тока от коррозионного потенциала (точки) в 1 н. H_2SO_4 с добавками:

○— Fe^{3+} , ×— $Cr_2O_7^{2-}$, △— H_2O_2 , □— MnO_4^- , ●— Ce^{4+} , ■— O_2 и анодная поляризационная кривая для Ni в 1 н. H_2SO_4 без добавок (прямая линия)

о том, что растворение металла в присутствии окислителя осуществляется по тому же механизму, что и в его отсутствие, и что роль окислительного компонента ограничивается его участием в катодном процессе, приводящим к смеще-

нию стационарного потенциала металла в положительном направлении и тем самым к увеличению скорости коррозии металла.

В то же время установлено, что по отношению к бихроматам анодное поведение никеля не безразлично. На это указывалось еще Бунэ и Колотыркиным [71]. Об этом же свидетельствуют и более поздние данные [72], из которых следует, что в присутствии бихромата активное растворение никеля в серной кислоте тормозится и притом тем сильнее, чем выше содержание окислителя в растворе.

Торможение активного растворения под действием бихромата наблюдается и для железа. Особенно заметен этот эффект в нейтральных растворах [73], в которых он проявляется и под действием органических хроматов. Иногда окислитель при достаточном его содержании в растворе вызывает смещение потенциала пассивации железа в отрицательном направлении, как это имеет место в серной кислоте в присутствии бихромата [74]. Возможно, что по той же причине железо пассивно в широкой области потенциалов в ацетонитрильном растворе, содержащем нитрат-ионы [75]. Облегчение пассивации в присутствии бихромата и нитрата можно объяснить участием кислорода окислителя в образовании пассивирующего слоя на металле, которое по причине повышенной кислорододонорной способности молекул окислителей по сравнению с молекулами воды, по-видимому, может начинаться при более отрицательных потенциалах [76].

Действие окислителя на активное растворение железа иногда выражается и в повышении перенапряжения этого процесса с сохранением тафелевской зависимости между i и ϕ . Это имеет место при растворении железа в 0,01 н. серной кислоте в присутствии перекиси водорода [74] (рис. 11, кривые 1—4).

Торможение процесса под действием H_2O_2 происходит, по-видимому, за счет покрытия молекулами окислителя наиболее активных центров на поверхности железа. На остальной ее части процесс протекает в соответствии с закономерностями, свойственными растворению железа в чистой серной кислоте. В частности, при постоянной концентрации перекиси водорода в растворе 0,01 н. H_2SO_4 + 0,09 н. Na_2SO_4 имеет место ускорение растворения железа по первому порядку с ростом концентрации сульфата.

Самостоятельный интерес представляет вопрос о влиянии природы растворителя на кинетику растворения металлов группы железа. Получившее исключительно широкое признание представление о протекании реакций растворения железа, кобальта и никеля через стадии с участием молекул воды, диссоциирующих в процессе адсорбции на поверхности металлов, основано, как видно из изложенного выше, главным образом на экспериментальных данных по зависимости скорости их раство-

рения от кислотности растворов. Некоторая односторонность такого подхода, по-видимому, не осталась незамеченной. В литературе можно встретить попытки подойти к подтверждению рассмотренного механизма и с принципиально иных позиций.

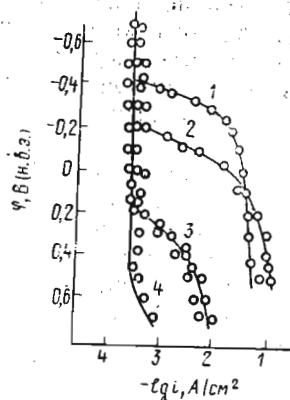


Рис. 11. Зависимость скорости растворения железа от потенциала в 0,01 н. H_2SO_4 при $90^\circ C$
1—в отсутствие добавок и в присутствии H_2O_2 в концентрациях, М: 2—0,05, 3—0,1, 4—0,9

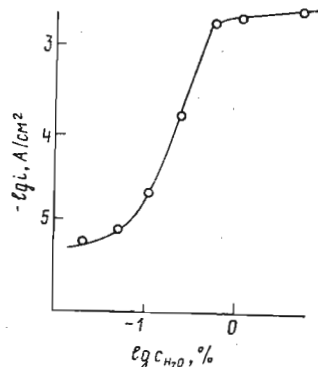


Рис. 12. Зависимость скорости растворения никеля в растворе 1 н. $NaClO_4 + 10^{-3}$ н. $HClO_4$ в диметилсульфоксиде от потенциала 0,050 В (по водному нас. к. э.) от концентрации добавок воды

Хойслер и Гайзер [77, 78], например, пытались доказать, что при растворении железа в качестве промежуточного продукта действительно образуется незаряженный комплекс $(FeOH)$. С этой целью они проводили электрохимические измерения в сернокислых растворах при различных давлениях и на их основе определяли изменение объема электрода ΔV . Положительное значение ΔV (23 ± 14 см³/моль) свидетельствовало, по их мнению, о том, что образующийся при растворении комплекс железа не заряжен.

Более простым представлялся другой путь: получить экспериментальное подтверждение ускорения процесса с ростом активности воды в растворе. Для этого прежде всего можно было использовать растворы электролитов различных, в том числе очень высоких концентраций. Применяв такой метод, Швабе и Фойгт [79, 80] показали, что анодный ток растворения железа действительно является функцией активности воды, возрастая с ее повышением. Аналогичный вывод сделали Бурштейн и Райт [81] при исследовании анодного поведения никеля в растворах хлорной кислоты концентрации от 1 до 11,6 М.

Есть и другой путь экспериментального обоснования механизма с участием молекул воды — подтвердить ускорение растворения с ростом содержания воды в растворах на основе

неводных растворителей. Такое прямое подтверждение было получено Колотыркиным и Агладзе [82] для никеля при использовании растворов хлорной кислоты в диметилсульфоксиде с различным содержанием добавок воды (рис. 12). Ускорение активного растворения никеля с увеличением концентрации воды в растворе было обнаружено и в работе [83] при использовании в качестве растворителя метилового спирта, а в качестве электролита — серной кислоты. Аналогичные результаты для железа получены в работах [84] и [85], выполненных с применением соответственно этиленгликолевых и спиртовых (CH_3OH и C_2H_5OH) растворов хлоридов и перхлоратов.

Исследования на основе неводных растворителей позволили ответить и на вопрос о том, не является ли возможность участия молекул растворителя в процессах растворения железа и никеля привилегией только молекул воды. Оказалось, что растворители другой природы также способны выступать в роли участников реакции. В [86] был сделан вывод, что в лимитирующей стадии растворения железа в растворах хлористого водорода в диметилсульфоксиде участвуют комплексы железа с диметилсульфоксидом. В работе [87] аналогичный вывод был сделан для никеля. Согласно [84, 88], железо может растворяться с участием молекул CH_3OH и C_2H_5OH . При этом, судя по данным о зависимости скорости коррозии железа и никеля от природы спиртов, использовавшихся в качестве растворителей для растворов HCl [89], можно думать, что с ростом числа углеродных атомов в молекуле спирта скорость растворения металлов снижается. Согласно [88], константа скорости растворения железа с участием молекул воды выше, чем для той же реакции с молекулами C_2H_5OH , так что добавки последнего к воде могут рассматриваться как ингибиторы.

Несмотря на заметное число работ по кинетике растворения металлов в неводных средах, которые начали появляться в последнее время, основания для заключений о роли растворителей в процессах растворения дают лишь немногие из них. Это связано с большой сложностью проблемы в целом. Не говоря уже о методических трудностях [90], большие осложнения возникают при трактовке результатов. Не поддаются простому расчету изменения концентраций анионов в растворах при изменении содержания воды в них. Трудно учесть эффект пересольватации для растворов смешанных растворителей, который, согласно [91], является сложной функцией потенциала и кислотности раствора.

Закономерности влияния потенциала и состава раствора на скорость растворения металлов группы железа в сильной степени зависят от структуры металла, природы и содержания в нем примесей, кристаллографической ориентации и т. п. Это легко понять, если учесть, что кинетические характеристики металлов в значительной мере определяются их адсорбционной

способностью по отношению к компонентам раствора, а адсорбция, в свою очередь, зависит от активности поверхности, обычно неравномерной на разных участках и сильно зависящей от структурных факторов. Поэтому с изменением структуры железа, кобальта и никеля нередко меняется механизм их растворения. Приведем некоторые примеры.

Никель марки «НО» с исходной степенью деформации 70% при активном растворении в серной кислоте характеризуется не двумя, а одним (вторым) тафелевским участком [92], что свидетельствует о сильной заторможенности процесса с участием OH^- -ионов из-за наличия в металле большого числа несовершенств кристаллической решетки. Отжиг при достаточно высокой температуре (550°C и выше), сопровождающийся рекристаллизацией и ростом зерен, приводит к заметному ускорению растворения никеля и появлению двух линейных участков на анодной поляризационной кривой. На кинетике растворения никеля отражается и степень его чистоты: металл электроннолучевого рафинирования, содержащий пониженное количество примесей, растворяется с меньшей скоростью, чем никель «НО» [92].

Изменение поверхностной активности железа путем его термической обработки, как уже указывалось выше, также сопровождается изменением механизма, по которому происходит преимущественное растворение этого металла [8]. При этом меняется и картина травления поверхности железа, что подтверждается электронномикроскопическими исследованиями [9, 93]. Об изменении состояния поверхности протравленного металла с изменением его структуры, связанном с протеканием процесса по различным механизмам, свидетельствуют и результаты электронномикроскопических исследований никеля [9, 94] и кобальта [9] после их активного растворения в серноокислых растворах при контролируемых потенциалах.

По данным [95], растворение железа в 1 н. H_2SO_4 осуществляется преимущественно по дислокациям, причем время, требуемое для выявления такого растворения с помощью электронного микроскопа, снижается со сдвигом потенциала в положительном направлении.

Механизм растворения может меняться и с изменением степени чистоты металла. Так, порядок реакции растворения железа по сульфат-ионам (n_c) снижается с ростом содержания углерода и других примесей в металле. Для железа вакуумной выплавки с концентрацией углерода ниже 0,005% $n_c=1$ в отличие от $n_c=0,6$ и $n_c=0,2$ соответственно для железа Армко и железа, содержащего 0,19% углерода [96]. Можно полагать, что взаимодействие железа с сульфат-ионами происходит лишь на некоторых активных участках, концентрация которых на поверхности определяется, в частности, природой и содержанием примесей в железе. Именно с этим, по-видимому, связаны

и результаты, полученные в работах [97, 98], в которых был обнаружен нулевой порядок реакции растворения железа по сульфату.

В серии работ Райчевского [99, 100] исследовалось влияние структуры и текстуры электроосажденных осадков кобальта и никеля на их коррозионно-электрохимическое поведение. Было установлено, что активное растворение кобальта в 1 н. H_2SO_4 тормозится для $\alpha\text{-Co}$ в ряду {10 $\bar{1}$ 0}, {11 $\bar{1}$ 20}, {0001} и при переходе от $\alpha\text{-Co}$ к $\beta\text{-Co}$, для которого характерна сглаженная поверхность с высокой плотностью и дисперсностью осадка. Показано также, что структура никелевых осадков с различными текстурами сильно влияет на скорость растворения этого металла в серной кислоте.

Приведенные данные являются лишь некоторыми примерами из существующего большого числа исследований, свидетельствующих о принципиальном значении структурных и субструктурных особенностей железа, кобальта и никеля для механизма их активного растворения.

4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕВЫХ ОСАДКОВ

До сих пор мы рассматривали процессы, протекающие на металлах группы железа в условиях, когда образующиеся при их растворении продукты хорошо растворимы. В тех случаях, когда ионы металлов способны образовывать с анионами раствора труднорастворимые соединения, последние могут осаждаться (или непосредственно образовываться) на электроде и препятствовать его растворению. В последние годы на примере системы железо—анионы фосфата в слабокислых и нейтральных растворах были выявлены закономерности влияния труднорастворимых продуктов коррозии на процесс растворения, что позволило разработать теорию ингибирования активного растворения металлов за счет солеобразования. Теория основывается на следующих экспериментальных фактах.

Было установлено [101], что наклон и положение стационарных анодных поляризационных кривых, измеренных на железе в фосфатных растворах при $\text{pH} > 4^*$, зависят от условий перемешивания раствора. С ростом скорости вращения m дискового электрода кривые смещаются в сторону отрицательных потенциалов, а их наклон уменьшается (рис. 13). Такая картина имеет место при скоростях вращения диска ниже некоторой критической величины $m_{\text{кр}}$ (2700 об/мин). При $m > m_{\text{кр}}$ изменение скорости вращения не влияет на положение и наклон анодных кривых.

* Опыты проводились при pH до 7 включительно

Визуальное наблюдение за поверхностью электрода после поляризации в растворах с $pH > 4$ при $m < m_{кр}$ показало, что поверхность в этом случае покрыта тонким кристаллическим осадком. Рентгенографически было установлено, что он представляет собою фосфат железа $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Его образование на поверхности сопровождается спадом анодного тока, который, однако, через 10—15 мин прекращается, в то время как осадок продолжает нарастать.

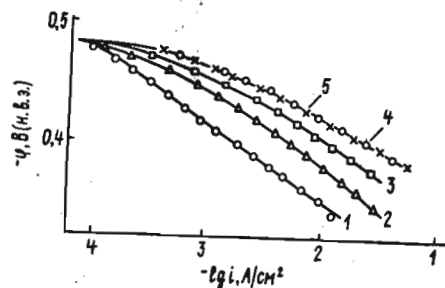


Рис. 13. Анодные поляризационные кривые, измеренные на железном дисковом электроде в 0,33 М растворе $KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ при pH 5,2 и скоростях вращения, об/мин:
1—0, 2—330, 3—1460, 4—2780 и 5—5000

Одновременная зависимость скорости растворения железа при $pH > 4$ от потенциала и условий перемешивания (рис. 13) не позволила объяснить результаты предположением о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия фосфата к электроду. Этот эффект не удалось объяснить и при предположении, что процесс протекает в условиях смешанной кинетики или обратимости процессов разряда-ионизации при замедленном удалении продуктов реакции от электрода.

В то же время оказалось возможным [101] удовлетворительно объяснить наблюдаемые закономерности при предположении, что они связаны с образованием соли на поверхности электрода. Согласно этому предположению, скорость перемешивания влияет на условия отвода ионов металла от поверхности электрода и таким образом на степень покрытия поверхности железа продуктами его растворения, а именно, труднорастворимым фосфатом железа. В свою очередь, степень покрытия, которая зависит от потенциала, определяет скорость растворения, поскольку солевые слои могут выполнять защитные функции.

На основе данных по влиянию перемешивания было сделано заключение, что защитные слои образуются по механизму «растворения—осаждения», то есть путем перехода ионов металла в раствор и их последующего взаимодействия с аниона-

ми в непосредственной близости от поверхности электрода*. Действительно, в этом случае усиление перемешивания раствора, облегчающее удаление ионов металла от электрода, должно приводить к уменьшению степени покрытия металла продуктами его растворения и к ускорению процесса, что действительно наблюдалось экспериментально [100]. Спад тока в нестационарном режиме, очевидно, был связан с посадкой труднорастворимой соли на поверхность. Поскольку же по достижении стационарных значений тока осадок, как указывалось выше, продолжал нарастать на электроде, можно было предположить, что влияние на скорость растворения оказывают только первые слои осадка или даже его монослой.

Колотыркиным, Поповым и Алексеевым [103] было дано математическое описание теории солевого ингибирования, основанной на представлениях о том, что защитными функциями обладает монослой (для этого случая механизм образования соли был назван «объемным») и что он представляет собою $FeHPO_4^{**}$. Сопоставление теории с экспериментом [105] показало удовлетворительное их согласование***.

Рассмотренный механизм образования и действия фосфата железа был подтвержден результатами исследования локального состава поверхности электрода после поляризации в различных условиях с применением метода рентгеновского микроанализа [107]. Было установлено, что на начальных стадиях растворения на поверхности железного электрода в отдельных ее точках удается обнаружить фосфор и кислород, причем отношение количеств этих элементов в каждой точке поверхности постоянно, что свидетельствует в пользу предположения о покрытии электрода фосфатом железа. Количество обнаруживаемого на поверхности фосфата возрастало с увеличением продолжительности эксперимента и при уменьшении скорости вращения электрода. После растворения при $m > m_{кр}$, когда солеобразование, согласно теории, не должно было иметь места, фосфор и кислород на железе не обнаруживались.

Таким образом, за счет частичного покрытия железного электрода труднорастворимыми продуктами, образующимися по механизму растворения—осаждения, или объемному механиз-

* Такой механизм принципиально отличается от механизма поверхностного электрохимического солеобразования [102], когда нерастворимая соль образуется на поверхности электрода в непосредственном электрохимическом акте окисления металла. Такой механизм при растворении железа в фосфатных растворах реализуется при более положительных потенциалах.

** В работе [104] было показано, что уравнения, выведенные при предположении, что защитную роль играет монослой, состоящий из $Fe_3(PO_4)_2$, не согласуются с экспериментом.

*** Рассмотрен случай растворения железа в растворе, не насыщенном фосфатом железа. Теория ингибирования фосфатов в пересыщенном растворе дана в работе [106].

му; возможно ингибирование процесса с сохранением зависимости скорости растворения от потенциала, близкой к тафелевской, то есть с сохранением характерных особенностей растворения металла в активном состоянии.

Изложенная теория, очевидно, применима и для никеля и кобальта (как и для других металлов) и может использоваться для объяснения электрохимического поведения металлов в условиях солеобразования с различными анионами. При этом, как показано Поповым [108], в общем случае солевое ингибирование может определяться возникновением на поверхности металла не только монослойной пленки, но и кристаллического пористого слоя соли, что необходимо учитывать при трактовке процессов растворения металлов в условиях образования труднорастворимых продуктов.

5. РАСТВОРЕНИЕ ПО ХИМИЧЕСКОМУ МЕХАНИЗМУ

Сделанные выше выводы были основаны на результатах измерений скоростей растворения, выполненных почти исключительно методом поляризационных измерений. Правомочность использования этого метода определяется тем, что действительно скорость активного растворения металлов группы железа в растворах электролитов при анодной поляризации, как правило, совпадает со 100%-ным выходом по току [109—112], что хорошо согласуется со сделанным Колотыркиным и Фрумкинским [113] выводом об электрохимической природе реакций растворения твердых металлов. Определение скоростей активного растворения железа прямыми аналитическими методами (по количеству ионов металла, перешедших в раствор в результате растворения) в широкой области потенциалов, включающей область катодной поляризации, показало, однако, что в некоторых условиях растворение железа перестает подчиняться законам электрохимической кинетики: было открыто явление аномального растворения металлов [114, 115]. Оказалось, что требуемое электрохимическими законами снижение скорости растворения железа по мере сдвига потенциала в отрицательном направлении наблюдается лишь при не очень отрицательных потенциалах. Начиная же с некоторого его значения, скорость растворения становится не зависящей от потенциала (рис. 14, кривая 3). Поскольку металл растворялся из активного состояния, такой результат позволил предположить, что растворение может осуществляться не только по электрохимическому [116], но одновременно и по химическому механизму [109], то есть путем непосредственной, в одном акте, передачи электрона от атома металла окислительному компоненту раствора.

В соответствии с этим предположением скорость реального процесса (рис. 14, кривая 3) является суммой скоростей раство-

рения по химическому и по электрохимическому механизмам, причем вклад той и другой реакций в суммарный процесс меняется, в зависимости от потенциала. Поскольку скорость химического растворения от потенциала не зависит, а электрохимическое растворение замедляется при смещении потенциала в отрицательном направлении, усиление катодной поляризации приводит к преобладанию растворения по химическому механизму. При растворении железа в 0,1 н. серной кислоте (рис. 14)

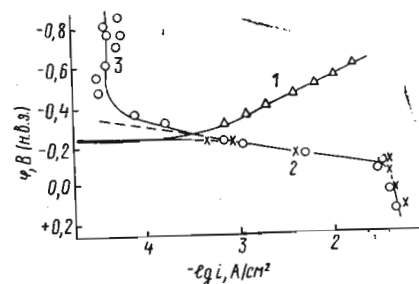


Рис. 14. Катодная (1) и анодная (2) поляризационные кривые и зависимость аналитически определенной скорости растворения от потенциала (3) для железа в 0,1 н. H_2SO_4 при 20 °C

переход от преимущественного электрохимического к преимущественному химическому растворению происходит при потенциале примерно на 100 мВ отрицательнее коррозионного.

Обнаруженный первоначально для железа, хрома и хромистых сталей [114] описанный эффект аномального растворения был найден также и для растворения никеля [47, 110] и кобальта [112].

Систематическое исследование закономерностей аномального растворения железа показало, что скорость этого процесса в водных растворах увеличивается с ростом кислотности [109, 110, 114, 117, 118] (по порядку относительно H^+ , возрастающему от 0,2 до 0,7 с ростом содержания примесей в железе [117]), не зависит от природы и концентрации анионов раствора (сульфат, хлорид, перхлорат) [117, 118], от условий перемешивания [47, 117—120] и от содержания воды в неводных растворах [117] и возрастает с увеличением количества примесей в железе [117, 120]. Эффект аномального растворения железа наблюдается и в спиртовых растворах хлористого водорода [117, 121], а также в муравьиной и уксусной кислотах [122—124], причем в последних значения порядка реакции как по ионам H^+ , так и по молекулам H_2O приближаются к единице [122, 123]. Окислительные компоненты раствора могут ускорять химическое рас-

творение железа, что установлено для перекиси водорода в качестве добавки к серной кислоте при pH 1,2 [125], для хромата в сернокислом растворе [126, 127], для азотной кислоты [117] и для кислорода, растворенного в уксусной кислоте [124]. Под действием катапина (*n*-алкилбензилпиридинийхлорид) химическое растворение железа в соляной кислоте тормозится [128].

Поскольку независимость скорости растворения от потенциала не может рассматриваться как однозначное свидетельство растворения металла по химическому механизму [115], предположение о таком механизме требовало дополнительных подтверждений. В связи с этим были прежде всего рассмотрены различные варианты других возможных объяснений. К их числу относится, в первую очередь, возможное действие на металл катодно выделяющегося водорода (за счет механического разрушения поверхностного слоя железа, образования и распада гидридов, наводороживания, приводящего к появлению механических напряжений и пузырей, заполненных водородом при высоком давлении). Было установлено, что аномальное растворение железа не связано с влиянием катодно образующегося водорода. Об этом свидетельствовало отсутствие связи между скоростью аномального растворения и скоростью выделения водорода [120], а также независимость скорости химического растворения от скорости диффузии водорода через железную мембрану [118, 120] и от степени наводороживания металла (при сравнении данных для серной и азотной кислот [117]). Не удалось объяснить аномальное растворение железа и предположением об изменении pH приэлектродного слоя как о причине этого явления [117, 120]. Эффект, как было показано в [120], не мог быть объяснен возможным экранирующим действием пузырьков выделяющегося водорода [129]. Он не может быть связан и с катодным внедрением щелочных металлов, в общем случае возможным для железа и никеля [130, 131], так как проявляется и в отсутствие в растворе катионов щелочных металлов. Таким образом, ни одно из рассмотренных предположений не смогло удовлетворительно объяснить аномальное растворение.

С другой стороны, были предприняты попытки получить дополнительные доказательства возможности растворения металлов группы железа по химическому механизму. Наиболее убедительными в этом отношении могли бы быть результаты, полученные в условиях, когда химическое растворение протекает значительно интенсивнее электрохимического, так как в этом случае появляется возможность оценить скорость электрохимического процесса по анодному току и убедиться в том, что она не соответствует аналитически найденному значению (последнее отвечает сумме скоростей растворения по обоим механизмам). Такие данные действительно удалось получить для случая растворения железа при pH 3 и температуре 80°С (рис. 15) [117]. Как видно, в этом случае скорость растворения железа

в определенной области потенциалов превосходит соответствующие анодные токи, что согласуется с предположением о химическом механизме процесса. Аналогичные данные получены также для растворения железа в уксусной кислоте [132] и кобальта в серной кислоте [112].

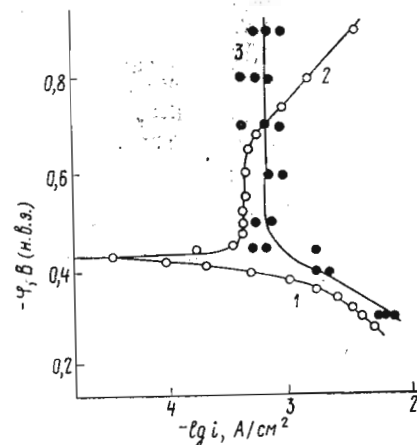


Рис. 15. Анодная (1) и катодная (2) поляризационные кривые, измеренные на железе в 0,01 н. растворе сульфата при pH 3,2 и температуре 80°С, и зависимость аналитически найденной скорости растворения железа в этих условиях от потенциала (3)

О принципиальном различии механизмов анодного и аномального растворения железа свидетельствует также сопоставление порядков той и другой реакций по ионам H^+ (n_H^+) и анионам электролита (n_A). Для анодного растворения $n_H^+ = -1$ и $n_A = 1$ [16], в отличие от $n_H^+ = +0,2 \div +0,7$ [117] и $n_A = 0$ [118] для аномального процесса.

В пользу химического механизма свидетельствуют и данные рис. 11: сильное торможение анодного процесса под действием перекиси водорода при невысокой кислотности раствора позволило расширить область потенциалов, в которой удается наблюдать этот эффект, до 1,3 В и убедиться в независимости скорости растворения железа от потенциала в столь широкой области его значений.

Растворение металлов группы железа по химическому механизму в водных растворах кислот, по-видимому, протекает путем взаимодействия их атомов с ионами H_3O^+ [115]. В уксусной и муравьиной кислотах, по мнению авторов [123], частными, участвующими в реакции, являются молекулы H_2O , однако при низких кислотностях процесс может лимитироваться

второй стадией — с участием ионов H^+ . В окислительных средах участниками химической реакции могут быть окислители [124, 125].

Можно полагать, что растворение по химическому механизму идет преимущественно на отдельных участках поверхности, характеризующихся нарушением кристаллической решетки, наличием примесных включений. Об этом свидетельствует ускорение химического растворения железа, содержащего повышенное количество примесей, во времени [117], что можно связать с постепенным накоплением примесей на поверхности. С этим согласуется и тот факт, что скорость химического растворения электролитических осадков α -кобальта, имеющих различную структуру, возрастает в ряду: $\{0001\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{10\bar{1}0\}$, причем электронномикроскопически удается показать, что наиболее интенсивному воздействию подвергаются при этом границы зерен и что структура, отвечающая наименьшей стойкости, характеризуется наибольшей протяженностью границ [112].

В заключение выражаю глубокую благодарность Якову Михайловичу КОЛОТЫРКИНУ, оказавшему мне большую помощь ценными советами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов Б. Н., Буриштейн Р. Х., Фрумкин А. Н. «Disc. Faraday Soc.», 1947, 1, 259.
2. Лосев В. В. Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. Т. 6. М., ВИНТИ, 1971, с. 65.
3. Колотыркин Я. М., Медведева Л. А. «Ж. физ. хим.», 1955, 29, 1477.
4. Колотыркин Я. М. «Успехи химии», 1962, 31, 322.
5. Bonhoeffer K. F., Heusler K. E. «Z. phys. Chem.», N. F., 1956, 8, 390.
6. Bonhoeffer K. F., Heusler K. E. «Z. Elektrochem.», 1957, 61, 122.
7. Флорианович Г. М., Соколова Л. А., Колотыркин Я. М. «Электрохимия», 1967, 3, 1027.
8. Eichkorn G., Lorenz W. «Naturwissenschaften», 1965, 52, 618.
9. Hilbert F., Miyoshi Y., Eichkorn G., Lorenz W. J. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, 1919.
10. Nord H., Bech-Nielsen G. «Electrochim. acta» 1971, 16, 849.
11. Bech-Nielsen G. «Electrochim. acta», 1973, 18, 671.
12. Bech-Nielsen G. «Proc. 7-th Scand. Corros. Congr.», Trondheim, 1975, p. 145.
13. Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1967, 3, 131.
14. Головина Г. В., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1966, 2, 41.
15. Лоповок Г. Г., Колотыркин Я. М., Медведева Л. А. «Защита металлов», 1966, 2, 527.
16. Флорианович Г. М., Соколова Л. А., Колотыркин Я. М. «Электрохимия», 1967, 3, 1359.
17. Писаренко Т. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., М., 1974.
18. Цинман А. И., Даниелян Л. А. «Защита металлов», 1973, 9, 28.
19. Мещерякова И. Д., Кащеева Т. П., Рутковский М. Л. «Защита металлов», 1975, 11, 42.
20. Kiss L., DoNgoc L., Varsanyi M. L. «Coll. czech. chem. com.» 1971, 36, 914.

21. Иофа З. А. «Защита металлов», 1970, 6, 491.
22. Kesten M., Feller H. G. «Electrochim. acta», 1971, 16, 763.
23. Kronenberg M. L., Banter J. C., Yeager E. «J. Electrochem. Soc.», 1963, 110, 1007.
24. Балашиха Н. А., Закумбаева Г. Д., Бекетова Л. А. «Защита металлов», 1976, 12, 39.
25. Jouanneau A. «These doct. sci. phys. Univ. Bordeaux», 1974.
26. Гусев Н. И., Дроздова Н. М. «Изв. ВУЗов. Сер. хим. и хим. технология», 1973, 16, 313.
27. Подобаев Н. И., Лубенский А. П. «Ж. прикл. хим.», 1973, 46, 2650.
28. Heusler K. E., Cartledge G. H. «J. Electrochem. Soc.», 1961, 108, 732.
29. Bech-Nielsen G., Heeve J. C. «Proc. 6-th Scand. Cor. Congr.», Gothenburg, 1971, Stockholm, 1971, p. 8.
30. Bech-Nielsen G. «Electrochim. acta», 1975, 20, 619.
31. Bech-Nielsen G. «Electrochim. acta», 1976, 21, 627.
32. Bech-Nielsen G., Hoeg H. «Proc. 27-th Meeting of ISE», Zürich, 1976.
33. Jouanneau A., Petit M.-C. «J. chim. phys.», 1976, 82.
34. Burstein G. T. «Chem. J. New Zealand», 1971, 35, 159.
35. Колотыркин Я. М., Попов Ю. А., Алексеев Ю. В. «Электрохимия», 1973, 9, 624.
36. Колотыркин Я. М., Попов Ю. А., Алексеев Ю. В. «Электрохимия», 1973, 9, 629.
37. Бунз Н. Я. «Защита металлов», 1965, 1, 168.
38. Колотыркин Я. М., Лоповок Г. Г., Медведева Л. А. «Защита металлов», 1969, 5, 3.
39. Schwabe K., Voigt C. «Electrochim. acta», 1969, 14, 853.
40. Asakura S., Nobe K. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, 13.
41. Asakura S., Nobe K. «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, 19.
42. Bech-Nielsen G., Heeve J. C. «6-th Scand. Corros. Congr.», Gothenburg, 1971, Stockholm, 1971, 8/1.
43. Nord H., Bech-Nielsen G. «Electrochim. acta», 1971, 16, 849.
44. Bech-Nielsen G. «Electrochim. acta», 1975, 20, 619.
45. Bech-Nielsen G. «7-th Scand. Corros. Congr.», 1975, Trondheim, 1975, p. 145.
46. Bech-Nielsen G. «Electrochim. acta», 1976, 21, 627.
47. Пенюв Г. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., М., 1974.
48. Chin R. J., Nobe K. «J. Electrochem. Soc.», 1972, 119, 1457.
49. Темкин М. И. «Ж. физ. хим.», 1941, 15, 296.
50. Колотыркин Я. М. В сб. «Коррозия химической аппаратуры». М., МИХМ, 1975, с. 5.
51. Иофа З. А., Медведева Л. А. «Докл. АН СССР», 1949, 69, 213.
52. Иофа З. А., Рождественская З. Б. «Докл. АН СССР», 1953, 91, 1159.
53. Hackerman N., Stephens S. J. «J. Phys. Chem.», 1954, 58, 904.
54. Lorenz W. J., Yamaoka H., Fischer H. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1963, 67, 932.
55. Lorenz W. J. «Corros. Sci.», 1965, 5, 121.
56. Cavallaro L. L., Felloni L., Trabanelli G., Pulidori F. «Electrochim. acta», 1964, 9, 485.
57. McCafferty, Hackerman N. «J. Electrochem. Soc.», 1972, 119, 999.
58. Шаповалов Э. Т. «Защита металлов», 1975, 11, 181.
59. Катревич А. Н., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1974, 10, 369.
60. Hurlen T., Dasnes H. A. «Acta chem. Scand.», 1975, A29, 21.
61. Darwish N. A., Hilbert F., Lorenz W. J., Rosswag H. «Electrochim. acta», 1973, 18, 421.
62. Formaro L., Trasatti S. «Electrochim. acta», 1970, 15, 729.
63. Thomas J. G. N. «Brit. Corros. J.», 1967, 2, 13.
64. Томашов Н. Д., Вершинина Л. П. «Electrochim. acta», 1970, 15, 501.
65. Колотыркин Я. М. «Ж. ВХО им. Менделеева», 1971, 16, 627.

66. Ваграмян А. Т., Жамагорцяц М. А. «Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция», М., «Наука», 1969, с. 89.
67. Ваграмян А. Т., Жамагорцяц М. А., Уваров Л. А. «Защита металлов», 1969, 5, 74.
68. Балакин Ю. П., Ваграмян А. Т., Уваров Л. А. «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1966, № 3, 398.
69. Розенфельд И. Л., Ваишков О. И., Баловнева Р. С. «Защита металлов», 1975, 11, 724.
70. Epelboin I., Gabrielli C., Keddam M., Takenouti H. «Electrochim. acta», 1975, 20, 913.
71. Колотыркин Я. М., Бунэ Н. Я. «Ж. физ. химии», 1961, 35, 1543.
72. Joannopoulos A., Petit M. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1976, 73, 878.
73. Розенфельд И. Л., Персианцева В. П., Хамидуллин А. И. «Защита металлов», 1970, 6, 582.
74. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М., Горячкин В. А., Михеева Ф. М. «J. Electroanal. Chem.», 1976, 69, 407.
75. Бялхозор С. Г. «Электрохимия», 1976, 12, 1054.
76. Горячкин В. А., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Докл. АН СССР», 1974, 218, 604.
77. Heusler K. E., Gaiser L. «Ber. Bunsenges. Phys. Chem.», 1969, 73, 1059.
78. Heusler K. E., Gaiser L. «Z. phys. Chem.» (B. R. D.), 1971, 74, 59.
79. Schwabe K., Voigt C. «Werkstoffe und Korrosion», 1965, 16, 125.
80. Voigt C. «Electrochim. acta», 1968, 13, 2037.
81. Burstein G. T., Wright G. A. «Electrochim. acta», 1975, 20, 95.
82. Колотыркин Я. М. «Ж. ВХО им. Менделеева», 1975, 20, 59.
83. Антропов Л. И., Вакуленко Л. И. Тр. I Укр. респ. конф. по электрохимии. Киев, «Наукова думка», 1973, ч. 2, с. 94.
84. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Осипова Н. В., Корнеева Т. В. В сб. «Исследование растворения металлов и сплавов в электролитах», Омск, 1975, вып. 1, с. 117.
85. Цыганкова Л. Е., Вигдорович В. И., Данилова Т. С. «Изв. высших учеб. заведений. Химия и хим. технол.», 1976, 19, 1557.
86. Posadas D., Arvia A. J., Podesta J. J. «Electrochim. acta», 1971, 16, 1025.
87. Delgado A. B., Posadas D., Arvia A. J. «Electrochim. acta», 1975, 21, 385.
88. Becarella A. L., Sutton A. L. «J. Electrochem. Soc.», 1975, 122, 11.
89. Экилик В. В., Григорьев В. П., Экилик Г. Н. «Защита металлов», 1973, 9, 51.
90. Агладзе Т. Р., Цурцумия Г. С., Абрашкина Н. П. «Защита металлов», 1975, 11, 609.
91. Агладзе Т. Р., Лазоренко-Маневич Р. М., Абрашкина Н. П. Тезисы докл. XI Съезда общ. прикл. хим., Том 3. Алма-Ата, 1975, с. 273.
92. Мовчан Б. А., Ягупольская Л. Н. «Защита металлов», 1969, 5, 511.
93. Eichkorn G., Lorenz W. J., Albert L., Fischer H. «Electrochim. acta», 1968, 13, 183.
94. Ягупольская Л. Н., Дорошенко Л. К. «Защита металлов», 1974, 10, 153.
95. Халдеев Г. В., Князева В. Ф., Кузнецов В. В. «Защита металлов», 1975, 11, 729.
96. Флорианович Г. М., Соколова Л. А., Михеева Ф. М. Тезисы Всесоюзной конф. по электрохимии. Тбилиси, 1969, с. 671.
97. Lorenz W. J., Eichkorn G., Meyer C. «Corros. Sci.», 1967, 7, 357.
98. Подобаев Н. И., Харьковская Н. Л., Максименко М. Н. «Защита металлов», 1974, 10, 143.
99. Райчевский Г., Виткова Ст. «Защита металлов», 1973, 9, 418, 691.
100. Райчевский Г., Милушева Т. «Защита металлов», 1975, 11, 558.
101. Катревич А. Н., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1974, 10, 239.
102. Колотыркин Я. М., Кононова М. Д., Флорианович Г. М. «Защита металлов», 1966, 2, 609.

103. Колотыркин Я. М., Попов Ю. А., Алексеев Ю. В. «Электрохимия», 1972, 8, 1725.
104. Колотыркин Я. М., Попов Ю. А., Васильев А. А. «Электрохимия», 1973, 9, 1855.
105. Колотыркин Я. М., Попов Ю. А., Васильев А. А., Флорианович Г. М., Катревич А. Н. «Электрохимия», 1973, 9, 192.
106. Попов Ю. А., Васильев А. А., Колотыркин Я. М. «Электрохимия», 1973, 9, 1713.
107. Катревич А. Н., Раскин Г. С., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1974, 10, 545.
108. Попов Ю. А. «Электрохимия», 1976, 12, 817.
109. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. «Защита металлов», 1965, 1, 7.
110. Пенев Г. Г., Косаковская З. Я., Ботнева А. П., Андреева Л. А., Жук Н. П. «Защита металлов», 1970, 6, 544.
111. Костромин А. И., Макарова Л. Л. В сб. «Исследования по электрохимии, магнетохимии и электрохимич. методам анализа», Вып. 4, ч. 2. Казань, Казанский ун-т, 1974, 116.
112. Райчевский Г. В. «Сб. докладов на II-й Междунар. научнотехнич. конференция по проблеме СЭВ: «Разработка мер защиты металлов от коррозии». Прага, 1975, с. 386.
113. Колотыркин Я. М., Фрумкин А. Н. «Докл. АН СССР», 1941, 33, 446.
114. Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. «Докл. АН СССР», 1964, 157, 422.
115. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. Итоги науки. Сер. «Электрохимия». Т. 7. М., ВИНТИ, 1971, с. 5.
116. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952.
117. Соколова Л. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., М., 1969.
118. Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М., Соколова Л. А. Труды III-го Междунар. Конгр. по коррозии металлов (1966). Т. 1. М., «Мир», 1968, с. 190.
119. Махбуба М. А., Иофа З. А. «Защита металлов», 1968, 4, 444.
120. Флорианович Г. М., Агладзе Т. Р., Соколова Л. А., Михеева Ф. М. «Электрохимия», 1973, 9, 988.
121. Григорьев В. П., Экилик Г. Н., Экилик В. В. «Защита металлов», 1974, 10, 716.
122. Аникина Н. С., Вдовенко И. Д. «Защита металлов», 1975, 11, 607.
123. Аникина Н. С., Волох Е. А., Вдовенко И. Д. «Укр. хим. ж.», 1976, 42, 1237.
124. Кузнецова С. П., Жук Н. П. «Защита металлов», 1975, 11, 726.
125. Михеева Ф. М., Флорианович Г. М., Михалицын В. В. «Защита металлов», 1976, 12, 369.
126. Савельев С. С., Горбунова Л. И. «Защита металлов», 1975, 11, 245.
127. Михеева Ф. М., Флорианович Г. М., Садуншивили О. С. «Защита металлов», 1977, 13, 68.
128. Пенев Г. Г., Ботнева А. П., Жук Н. П. «Защита металлов», 1974, 10, 322.
129. Пономаренко Т. Т., Цинман А. И., Палатник Л. С. «Докл. АН СССР», 1972, 202, 815.
130. Кабанов Б. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г., Томашова Н. Н. «Защита металлов», 1975, 11, 131.
131. Балашова Н. А., Горохова Н. Т., Кулезнева К. И., Лилин С. А. В сб. «XI Менд. съезд по общей и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 34. М., Наука», 1975, с. 264.

УДК 620.196.2:669.14

СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН И МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

Я. М. Колотыркин, О. В. Каспарова

1. ВВЕДЕНИЕ

В литературе с каждым годом появляется все больше данных, свидетельствующих о том, что целый ряд технологических свойств конструкционных сплавов, в том числе и их коррозионная стойкость в агрессивных средах, сильно зависит от природы и концентрации содержащихся в них примесей [1—16]. Это обстоятельство, с одной стороны, значительно повысило интерес исследователей к выяснению механизма влияния примесей и, с другой стороны, открыло реальный путь дальнейшего повышения качества конструкционных материалов за счет установления строгого примесного контроля. Плодотворность этого направления подтверждают успехи, достигнутые в повышении коррозионной стойкости аустенитных сталей благодаря снижению в них содержания фосфора, кремния и других примесей [7, 16].

Во многих случаях влияние примесей связано с их сегрегацией в межкристаллитных зонах. Даже при ничтожно малом содержании примесей в сплавах их концентрация в этих зонах может быть весьма высокой и во много раз (иногда на несколько порядков величины) превышать среднюю объемную концентрацию.

Сегрегация примесей в межкристаллитных зонах при определенных условиях оказывает решающее влияние на развитие процессов, связанных со свойствами границ зерен: диффузии, рекристаллизации, межкристаллитной коррозии (МКК), коррозионного растрескивания, межкристаллитной хрупкости и др. [1—6]. Успешному изучению роли примесных сегрегаций в протекании указанных процессов в значительной степени способствовали разработка и совершенствование новых современных методов обнаружения сегрегаций (Оже-спектроскопия, автоионная

микроскопия и др.). Анализ имеющихся литературных данных показывает, что зернограничные примесные сегрегации в аустенитных нержавеющих сталях, свободных от выделений избыточных фаз по границам зерен, являются, по крайней мере, одной из основных причин их МКК в сильноокислительных средах [7, 11—16].

В данном обзоре рассмотрены закономерности образования равновесной сегрегации примесей по границам зерен, механизм образования неравновесной примесной сегрегации в приграничных участках твердого раствора вследствие взаимодействия атомов примеси с вакансиями, влияние сегрегаций на МКК нержавеющих сталей, а также методы обнаружения сегрегаций. В рассматриваемых случаях появление концентрационной неоднородности происходит в твердом растворе и не сопровождается выделением избыточных фаз.

2. РАВНОВЕСНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ

Равновесной сегрегацией, или межкристаллитной внутренней адсорбцией (МВА) по терминологии, предложенной Архаровым [1, 17—19], называют самопроизвольное обогащение границ зерен растворенными элементами (в частном случае — примесями).

Согласно [20], одной из причин равновесной сегрегации является упругое взаимодействие атомов растворенного элемента с межзеренной границей.

Как известно, граница зерна представляет собой переходную область, по обе стороны от которой кристаллические решетки отличаются кристаллографической ориентацией. Межзеренная граница является двумерным дефектом, имеющим макроскопические размеры в двух измерениях и атомные — в третьем [21].

Пограничная область характеризуется повышенной свободной энергией по сравнению со слоями соизмеримой величины внутри зерна [4, 6, 17, 22, с. 403]. В этой области имеются участки разрежения и сгущения, так как атомы здесь смещены из своих нормальных позиций и не имеют обычного числа ближайших соседей [4, 22, с. 149]. Величина смещения отдельных атомов возрастает почти от нуля у края области правильного строения кристаллита до максимума, расположенного вблизи середины искаженного слоя, и затем снова уменьшается почти до полного исчезновения у края второго кристаллита [18, 23]. Ширина «собственной» границы зерна составляет порядка 1—3 межатомных расстояний [4, 24, 25, с. 11; 26]. Однако в приграничных областях кристаллическая решетка также сильно искажена. По некоторым приближенным теоретическим оценкам средняя толщина переходных межкристаллитных зон с искаженной кристаллической решеткой составляет несколько сот

или тысяч ангстрем и в значительной степени зависит от взаимной ориентировки кристаллитов [18].

В твердых растворах замещения некоторые искажения кристаллической решетки возникают и в объеме кристаллитов, вследствие размерного несоответствия атомов растворенного элемента и растворителя. Атомы растворенного элемента с диаметром большим, чем у основного металла, стремятся попасть в разреженные участки на межзеренной границе, а атомы растворенного элемента с меньшим диаметром — в участки сгущения на границах зерен [20, 24, 27]. Такое размещение приводит к уменьшению энергии искажений кристаллической решетки вокруг атомов растворенного элемента. Заполнение растворенными атомами на межзеренной границе всех пригодных узлов расширения или сжатия соответствует состоянию насыщения.

В твердых растворах внедрения атомам энергетически более выгодно разместиться в разреженных участках границ зерен, так как их диаметр больше размера пустот решетки, в которых они располагаются [20]. В кубической объемноцентрированной решетке (ОЦК) размер этих пустот меньше, а искажения от внедренных атомов больше, чем в решетках кубической гранецентрированной (ГЦК) и гексагональной плотной упаковки (ГПУ). Поэтому логично ожидать, что в ОЦК-решетке сегрегация атомов внедрения по границам зерен будет более сильной, чем в ГЦК- и ГПУ-решетках. В частности, равновесные зернограничные сегрегации углерода, азота и, возможно, кислорода в α -железе должны быть более четко выражены, чем в γ -железе [24].

Согласно [6, 8], равновесная сегрегация имеет место только в области самой границы зерна или распространяется на расстояние, незначительно превышающее ее ширину. В этом случае состояние насыщения по ориентировочным расчетам соответствует монослойной сегрегации атомов [24]. В работах [1, 17—19] высказывается иная точка зрения, согласно которой толщина зон МВА является многоатомной, так как искажения кристаллической решетки распространяются в глубь стыкующихся по данной границе кристаллитов на сотни и тысячи ангстрем. На возможность образования многослойной равновесной сегрегации указывается также в работе [28].

Равновесную сегрегацию следует ожидать в системах с низкой растворимостью примесного элемента в решетке растворителя, а также в случае больших различий в диаметрах атомов растворителя и примесного элемента [12, 13]. При этом сегрегация будет приводить к уменьшению свободной энергии системы.

Установлена [28—30] корреляция между пределом растворимости в твердом состоянии и фактором обогащения (β) границ зерен атомами растворенного компонента. Фактор обогащения представляет собой отношение концентрации, соответ-

ствующей насыщению границ зерен данным компонентом, к его средней концентрации в сплаве. Для целого ряда изученных систем фактор обогащения был тем выше, чем ниже предел растворимости (рис. 1). Для двойных сплавов железа с 0,0044 ат.% S, 2 вес.% Sn и 3 вес.% Si фактор обогащения составлял 10^4 , 462 и 3 соответственно [30].

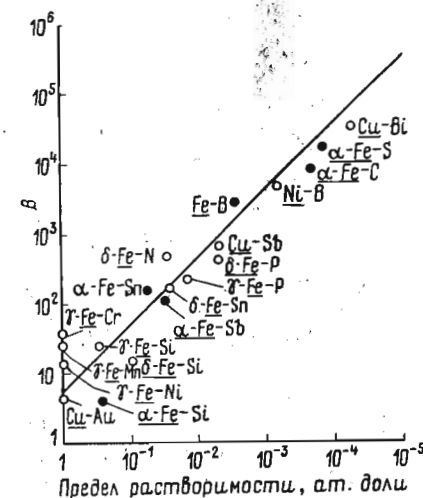


Рис. 1. Зависимость фактора обогащения (β) границ зерен атомами растворенных элементов от величины их предела растворимости в решетке растворителя при температуре эксперимента [29]:
● — данные получены с помощью метода Оже-спектроскопии,
○ — данные измерения энергии границ

С ростом температуры равновесная сегрегация размывается тепловым движением и при достаточно высокой температуре практически полностью рассасывается [20].

В отличие от неравновесных неоднородностей состава, устраняемых гомогенизирующим отжигом, равновесная сегрегация усиливается с увеличением времени отжига [31, 32]. Равновесная сегрегация образуется путем восходящей диффузии атомов растворенного элемента к границам зерен, т. е. диффузии, направленной против градиента концентрации [18, 19]. В результате сегрегации уменьшается не только энергия искажений кристаллической решетки вокруг атомов растворенного элемента, но и снижается энергия границ зерен. Растворенные элементы, снижающие свободную энергию межкристаллитной границы и обогащающие пограничную зону, называют горофильными в отличие от горофобных, концентрация которых в пограничных зонах понижена по сравнению с остальной частью зерна.

На рис. 2 показано влияние концентрации бора на энергию границ зерен при температуре 1050°С [33]. Как видно из рис. 2, незначительное увеличение содержания бора в железе приводит к резкому снижению энергии границ зерен. Дальнейшее повышение концентрации бора не оказывает влияния на величину этой энергии, что, очевидно, связано с насыщением

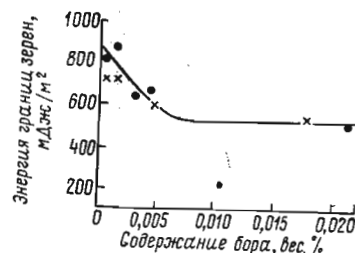


Рис. 2. Влияние добавок бора на энергию границ зерен железа при температуре 1050°С [33]

границ зерен бором. В аустенитной нержавеющей стали типа 316* при температуре 950—1250°С ничтожно малые добавки бора также вызвали сильное снижение энергии границ зерен, что указывает на высокую способность бора к равновесным зернограницным сегрегациям [33, 41].

Теоретически вопрос об оценке концентрации сегрегирующего элемента по границам зерен подробно рассмотрен с позиций классической и статистической термодинамики [24, 34]. В первом случае вывод уравнений основан на концепции Гиббса, согласно которой растворенные элементы, уменьшающие поверхностную энергию, должны концентрироваться на поверхности. Однако использование этих уравнений для оценки степени зернограницной сегрегации имеет пока ограниченное применение, так как прямые экспериментальные данные о влиянии примесных атомов на энергию границ зерен весьма малочисленны [24, 34].

С позиций статистической термодинамики (без учета колебательной энтропии) концентрация растворенного элемента по границам зерен может быть вычислена по уравнению [24]:

$$c_{gr} = \frac{c_0 e^{\frac{Q}{RT}}}{1 + c_0 e^{\frac{Q}{RT}}},$$

где C_0 — концентрация растворенного элемента в объеме зерна,

* Сталь типа 316 содержит 16—18% Cr; 10—14% Ni; 1,75—2,50% Mo; максимум 0,10% C; 2% Mn; 1% Si; 0,04% P; 0,04% S

Q — энергия упругой связи атома растворенного элемента с межзеренной границей.

Как видно из приведенного уравнения, с увеличением энергии связи Q и понижением температуры T сегрегация растворенного элемента по границам зерен усиливается.

Известно, что углерод [35—37], азот [38] и фосфор [39] активно взаимодействуют с границами зерен α -железа, то-есть являются элементами с высокой степенью гомофильности. Энергия связи азота [38] и фосфора [39] с границами зерен α -железа составляет соответственно $-0,9 \pm 0,1$ и $-0,69$ эВ на атом. Величина соответствующей энергии для углерода не найдена [40], но, по-видимому, она не менее $-0,8$ эВ на атом [24, 38].

Следует отметить, что помимо упругого взаимодействия примесных атомов с границами зерен необходимо учитывать также химическое и электронное взаимодействие [24, 25, с. 112; 42]. Для малоугловых границ упругое взаимодействие, обусловленное различием атомных объемов и упругих констант примеси и растворителя, преобладает над электронным [42]. Для высокоугловых границ возрастает роль электронного взаимодействия, которое менее быстро уменьшается с расстоянием (r^{-2}) по сравнению с упругим взаимодействием (r^{-3}).

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что сегрегация примесей по границам зерен зависит от кристаллографической ориентации зерен и угла наклона границы [8, 26, 29, 34, 43—47]. Сегрегация, как правило, более значительна на границах зерен с плохим сопряжением кристаллических решеток, то-есть на границах с наиболее высокой свободной энергией. На анизотропию сегрегации косвенно указывают и результаты коррозионных исследований [8, 26, 29, 44—46]. С увеличением разориентации между соседними зернами МКК усиливается. Малоугловые границы аустенитных сталей в меньшей степени подвергаются коррозии по сравнению с высокоугловыми [44, 45]. Границы совпадения [8, 34], характеризующиеся весьма совершенной структурой [21] и меньшей энергией взаимодействия с примесными атомами по сравнению с произвольными границами, а также двойниковые границы [46] имеют повышенную коррозионную стойкость.

Следует иметь в виду, что наблюдаемая взаимосвязь между МКК и типом границ зерен не может быть обусловлена только структурными дефектами в пограничных зонах, так как анизотропию сегрегации подтверждают и другие методы (прямые и косвенные).

Важно подчеркнуть, что в реальном твердом растворе часто одновременно присутствует несколько гомофильных примесей, причем их суммарное влияние на степень сегрегации в междолинных зонах может быть не аддитивным [1, 2, 4, 19, 24, 34, 48, 60]. Так, например, взаимодействие двух гомофильных примесей может привести:

- 1) к преимущественному обогащению границ зерен более горофильной примесью;
- 2) к усилению сегрегации примесей в результате их совместной адсорбции;
- 3) к ослаблению сегрегации.

Полагают [24], что в первом случае примеси имеют один и тот же знак размерного несоответствия по отношению к атомам растворителя, причем атомы примеси с большим размерным несоответствием вытесняют из межкристаллитной зоны атомы второй примеси. В результате такой «конкуренции» примесей межкристаллитная зона преимущественно обогащается более горофильной примесью.

Ослабление сегрегации может быть связано с образованием комплексов между атомами этих примесей в правильной решетке тела кристаллитов [24]. Образование таких комплексов следует ожидать в том случае, когда горофильные примеси присутствуют примерно в равных атомных концентрациях и имеют разный знак размерного несоответствия.

В литературе имеются некоторые прямые и косвенные экспериментальные данные по взаимодействию горофильных примесей и малых легирующих добавок. Согласно [24], углерод ослабляет сегрегацию серы по границам зерен α -железа. Введение углерода в сплавы железа с кислородом устраняет их межкристаллитную хрупкость, что связывается с ослаблением сегрегации кислорода в пограничных областях [49, 60]. В низколегированных сталях в состоянии охрупчивания зернограничная сегрегация легирующих элементов хрома и никеля наблюдается фактически только в присутствии сурьмы, олова и фосфора [50—52]. Причем, с увеличением сегрегации сурьмы адсорбция хрома и никеля по границам зерен также усиливается. Предполагают, что в этой группе сталей при отпуске в α -области углерод уменьшает зернограничную сегрегацию фосфора («конкуренция» примесей), а никель и кремний в отличие от карбидообразующих элементов хрома и марганца способствуют сегрегации углерода по границам зерен [32, 53]. Молибден ослабляет сегрегацию фосфора по границам аустенитных зерен [54] и уменьшает охрупчивание сталей, вызванное P, Sb, As, Sn и Mn [55]. Последнее также, по-видимому, обусловлено ослаблением сегрегации указанных элементов в межкристаллитных зонах. Добавки марганца к сплавам системы Fe—Sn—S уменьшают сегрегацию серы по границам зерен α -железа [56].

Приведенные примеры показывают, что в железе и его сплавах химический состав межкристаллитных зон сильно зависит от природы и концентрации присутствующих примесей. При этом необходимо иметь в виду, что в многокомпонентных сплавах при наличии нескольких (особенно больше двух) горофильных примесей характер их взаимодействия может оказаться очень слож-

ным, а так называемые «неучитываемые» загрязнения могут сильно искажать реальную картину.

В заключение данного раздела следует отметить, что путем введения контролируемого количества примесей в исследуемый материал можно усилить в пограничных областях сегрегацию тех примесей, которые более горофильны, но менее вредны в отношении коррозии по сравнению с менее горофильными, но более опасными примесями с точки зрения коррозии [1]. Указанный путь уменьшения склонности сплава к МКК может оказаться особенно перспективным в тех случаях, когда очистка материала от вредной примеси является очень трудоемкой и экономически не выгодной операцией [19].

3. НЕРАВНОВЕСНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ

В ряде случаев экспериментально найденные значения концентрации примесей в пограничных областях существенно превышают теоретически вычисленные из условий термодинамического равновесия [4, 6, 8]. Наблюдаемая во многих металлах и сплавах, содержащих примеси, повышенная твердость границ зерен и широких приграничных участков твердого раствора по сравнению с твердостью центральной части зерна (рис. 3) также не может

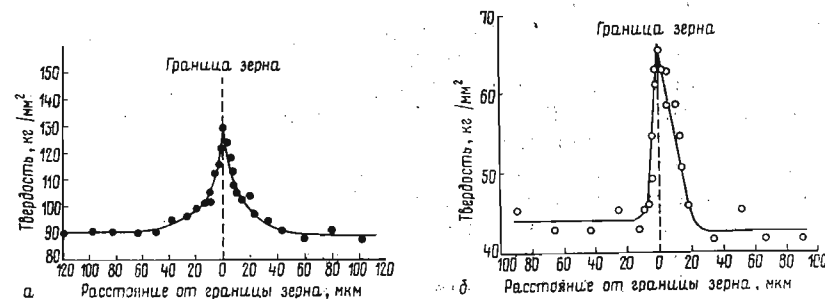


Рис. 3. Профиль изменения микротвердости от границы зерна в глубь тела зерен:

а — в разбавленном сплаве системы Fe—S [60] и б — в хромоникелевой аустенитной нержавеющей стали типа 340 [61]

быть связана только с равновесной сегрегацией примесей, простирающейся на несоизмеримо меньшие расстояния [13, 43, 57—61]. Следует отметить, что в высокочистых материалах [43, 59], в том числе и в хромоникелевых аустенитных нержавеющих сталях, стойких к МКК [7, 13, 61], каких-либо различий в твердости пограничных зон и тела зерен обнаружено не было. Однако введение, например, всего 0,009% P в указанные стали сопровождалось заметным повышением твердости межкристаллитных зон и увеличением склонности к МКК. На основании результатов измерения микротвердости [14] сделано заключение, что сегрегация примесей по границам зерен нержавеющей сталей

приводит даже к большему упрочнению границ, чем непрерывная сетка карбидных выделений. Это согласуется с работой [62], где показано, что карбиды менее эффективно упрочняют матрицу по сравнению с образующимися скоплениями растворенных атомов на стадии предвыделения. Предполагают [13, 61], что повышенная твердость пограничных зон и сильная МКК, наблюдаемая в нержавеющих сталях промышленной чистоты при отсутствии выделений избыточных фаз по границам зерен, обусловлены неравновесной сегрегацией примесей, образующейся по механизму, предложенному авторами [57, 58, 63].

Согласно [57, 58], в зависимости от вида растворенных атомов твердость пограничных зон может быть выше или ниже по сравнению с твердостью остальной части зерна. При этом эмпирически установлено, что группа легирующих добавок, не повышающая твердость межзеренных границ, характеризуется коэффициентом распределения (k), большим 1. Сплавы с повышенной твердостью пограничных зон имеют коэффициент распределения меньше 1. Данный коэффициент можно определить из условий равновесия, исходя из хода линий ликвидуса и солидуса на диаграмме состояния, как отношение концентрации растворенной примеси в твердом растворе к концентрации этой примеси в жидкой фазе [25].

Интересно отметить, что с повышением температуры закалки в сплавах с $k < 1$ твердость границ зерен и приграничных областей увеличивается по экспоненциальному закону, в то время как твердость внутри кристаллитов остается неизменной [57]. С уменьшением скорости закалочного охлаждения повышение твердости происходит в более широких приграничных зонах. Таким образом, повышенная твердость пограничных зон является результатом кинетического процесса и может быть объяснена неравновесной примесной сегрегацией, образующейся в результате взаимодействия атомов примеси с вакансиями [57, 58, 63]. Такое взаимодействие приводит к образованию пар «вакансия—атом» [64]. Энергия связи этих пар зависит от размера и валентности примесного атома и обычно составляет десятки доли электронвольта. В зависимости от величины этой энергии, а также соотношения коэффициентов диффузии атомов растворителя и примеси концентрация примесных атомов вблизи вакансионных стоков (внешних — свободных поверхностей, границ зерен и внутренних — дислокаций, дефектов упаковки и др.) может оказаться повышенной ($k < 1$) или пониженной ($k > 1$) [8, 65—70]. Предложенная [57, 58, 63] модель образования неравновесной сегрегации у вакансионных стоков относится к случаю, когда величина энергии связи растворенных атомов с вакансиями значительно превышает величину энергии теплового (хаотического) движения атомов и пары «вакансия—атом» относительно подвижны. Данная модель является справедливой

для атомов, растворенных в решетке растворителя как по способу замещения, так и внедрения.

Как известно, равновесная концентрация тепловых вакансий резко уменьшается с понижением температуры [71]. При закалке в воде и даже на воздухе этот процесс не успевает пройти в необходимой степени, и решетка сильно пересыщается вакансиями. В первый период закалочного охлаждения, когда при высоких температурах вакансии еще достаточно подвижны, они устремляются к границам зерен — стокам вакансий. Так как некоторая часть вакансий мигрирует к стокам в виде пар с примесными атомами, то в процессе закалочного охлаждения будет осуществляться перенос примесных атомов вакансиями к границам зерен. Вблизи границ указанные пары могут распадаться за счет столкновений друг с другом. При этом вакансии будут аннигилировать на межзеренных границах, а менее подвижные примесные атомы — образовывать скопления в приграничных участках твердого раствора. С уменьшением скорости закалочного охлаждения этот процесс успевает пройти в большей степени, в связи с чем протяженность неравновесной сегрегации примесных атомов вблизи границ зерен получается более широкой. С повышением температуры нагрева под закалку увеличивается концентрация моновакансий, а также возрастает число комплексов «вакансия — атом», мигрирующих к границам зерен в процессе закалочного охлаждения, что и приводит к более сильной сегрегации примесей у границ зерен. Рассматриваемый процесс является обратимым, так как повышение температуры приводит к генерации вакансий границами зерен, а также к рассасыванию неравновесных скоплений примесных атомов и выравниванию их концентрации по телу зерен. Последнее подтверждается косвенными данными, полученными методом измерения микротвердости [4].

Математическое описание модели образования неравновесной сегрегации примесей у вакансионных стоков дано авторами [65, 68]. Однако прямые экспериментальные данные, подтверждающие эту модель, пока малочисленны [72—74]. Так, например, в сплаве $Zn-0,1\% \text{ Cd}$ сегрегация кадмия по границам зерен, обнаруженная с помощью анализа продуктов растворения границ зерен, увеличивалась с повышением температуры закалки и была минимальной после закалки в воде по сравнению с замедленным охлаждением [72, 73]. Экспериментально полученные значения концентрации кадмия по границам зерен находились в удовлетворительном соответствии с теоретическими расчетами [73].

Методом автордиографии [74] было показано, что сегрегация бора по границам зерен аустенитной нержавеющей стали типа 316, обработанной на твердый раствор при температурах 900—1350°С, имеет место после охлаждения в токе холодного аргона ($v_{\text{охл}} = 50$ град/сек) и отсутствует после закалки в воде

($v_{\text{охл}} = 500$ град/сек). Замедленное охлаждение с более высоких температур сопровождалось более сильной зернограницной сегрегацией бора. В соответствии с работой [75], миграция атомов бора к границам зёрен углеродистых сталей также происходит в процессе охлаждения с температуры аустенизации. Полученные экспериментальные данные [74] хорошо согласуются с теоретической моделью образования неравновесной сегрегации, предполагающей существование подвижных комплексов вакансий с атомами бора. Вместе с тем наблюдаемое в исследованной стали значительное снижение энергии границ зёрен чрезвычайно малыми добавками бора [33, 41] является убедительным доводом в пользу механизма равновесной сегрегации. Логично предположить, что в данном случае оба механизма (равновесный и неравновесный) могут действовать одновременно, а «отсутствие» сегрегации бора по границам зёрен закаленных в воде образцов может быть связано с недостаточной чувствительностью выбранного метода. Очевидно, для выяснения механизма образования зернограницных примесных сегрегаций в нержавеющих сталях с контролируемым содержанием примесей необходимо проведение дальнейших исследований. Такие исследования не только расширят наши представления о природе зернограницных сегрегаций в нержавеющих сталях, но и позволят наметить пути воздействия на степень сегрегации, а следовательно, и на МКК. Например, в случае образования неравновесной сегрегации примеси, оказывающей вредное влияние на склонность сплава к МКК, степень сегрегации этой примеси можно уменьшить путем введения добавки, ослабляющей энергию связи вредной примеси с вакансиями [6, 76].

4. МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ СЕГРЕГАЦИЙ ПРИМЕСЕЙ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

Чрезвычайно малая ширина зон межкристаллитной внутренней адсорбции обуславливает большие экспериментальные трудности в обнаружении сегрегаций примесей в этих зонах. Применяемые в настоящее время прямые и косвенные методы выявления сегрегаций достаточно подробно описаны в обзорах [4, 29, 34, 77]. Многие из этих методов очень трудоёмки, требуют специальной дорогостоящей аппаратуры и нуждаются в дальнейшей разработке. Рассмотрим некоторые из них.

4.1. Прямые методы

4.1.1. Оже-спектроскопия

В последние годы для обнаружения сегрегаций примесей по границам зёрен хрупких материалов очень плодотворным оказался метод Оже-электронной спектроскопии [6, 29, 30, 34, 50,

51, 56, 78—83]. Для получения чистых межкристаллитных изломов образцы разрушают непосредственно в камере в условиях ультравысокого вакуума ($\sim 10^{-9}$ мм. рт. ст.), после чего изломы облучают электронами низкой энергии порядка 1—3 кэВ [29]. На основе анализа спектра вторичных Оже-электронов, эмиттируемых поверхностными слоями толщиной 5—15 Å [9], получают информацию о концентрации присутствующих в этих слоях атомов. Благодаря ионному травлению поверхности излома можно проводить послойный анализ слоёв и таким образом определять концентрационный профиль распределения легирующих и примесных элементов от поверхности излома в глубину зёрен. При расчете концентрационного профиля обычно принимают следующие допущения [84]:

1) во время ионной бомбардировки происходит равномерное удаление атомов с поверхности;

2) Оже-спектр, полученный после длительной ионной бомбардировки, соответствует концентрации элемента в объёме металла;

3) высота Оже-пика прямо пропорциональна концентрации присутствующих атомов.

Метод Оже-спектроскопии применим для анализа легких и тяжелых элементов. Наличие электронной пушки с очень хорошей фокусировкой позволяет проводить химический анализ поверхностей индивидуальных зёрен [85], что делает возможным в ряде случаев использовать данный метод для исследования зернограницных примесных сегрегаций в материалах, склонных к смешанному характеру разрушения. К сожалению, метод Оже-спектроскопии не применим к материалам, разрушающимся транскристаллитно. Между тем, в промышленных сплавах степень сегрегации примесей по границам зёрен может оказаться недостаточной для получения межкристаллитной хрупкости, но весьма значительной для изменения их механических и коррозионных свойств [29]. К недостаткам метода следует отнести и его высокую чувствительность к поверхностным загрязнениям, вследствие чего проведение анализа на изломах, полученных разрушением образцов на воздухе, затрудняет интерпретацию экспериментальных данных [86, 87] и является крайне нежелательным.

Использование метода Оже-спектроскопии оказалось особенно полезным для изучения сегрегации примесей в низколегированных сталях, склонных к отпускной хрупкости [50, 52, 86, 88—95, 99]. В состоянии охрупчивания на поверхности межкристаллитных изломов этих сталей (в зависимости от их состава и режима термической обработки) были обнаружены сегрегации фосфора, сурьмы, олова, углерода, марганца, кремния, серы, азота и др. элементов (рис. 4). В Cr—Ni—Mo—V-сталях промышленной чистоты сегрегация фосфора и олова на границах зёрен всегда сопровождалась сильной сегрегацией легирующих

элементов — никеля и хрома [52]. При этом концентрация олова, фосфора, никеля и хрома в пограничных зонах превышала среднюю концентрацию этих элементов в стали в 280, 80, 5 и 4 раза соответственно. В Ni—Cr—C—P-стали содержание фосфора и никеля в пограничных областях было соответственно в 235 и 2 раза больше по сравнению с их средней концентрацией в объеме сплава [94]. Прием, концентрация фосфора резко падала уже на расстоянии 10 Å от поверхности излома, в то

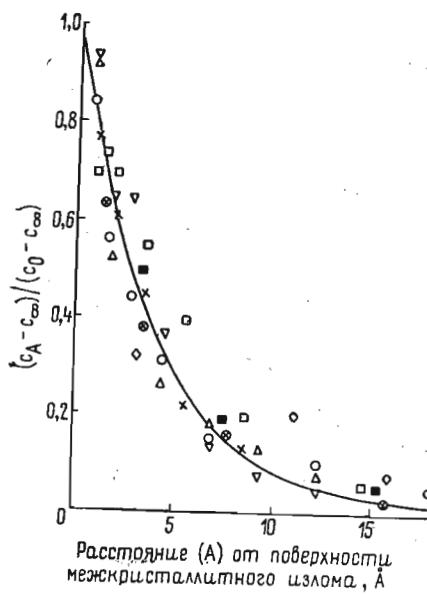


Рис. 4

Рис. 4. Профиль изменения концентрации сегрегирующих элементов от поверхности межкристаллитного излома в глубь тела зерен в сплавах на основе железа в состоянии охрупчивания [83]:

c_0 — концентрация элемента на поверхности излома, c_A — концентрация элемента на расстоянии A от поверхности излома, c_{∞} — концентрация элемента на бесконечно большом расстоянии от поверхности излома: $\times$ — S, AISI 5140; $\circ$ — S, Fe—0,6% Sb; $\square$ — P, AISI 5140; $\diamond$ — Sb, AISI 3340; $\triangle$ — Sb, Fe—2,2% Sb; ∇ — Sb, Fe—0,6% Sb; $\otimes$ — P, Fe—Ni—Cr—C—P; $\blacksquare$ — Sn, Fe—Ni—Cr—C—Sn

Рис. 5. Профиль изменения концентрации никеля (а) и фосфора (б) от поверхности межкристаллитного излома в глубь тела зерен в Ni—Cr—C—P-стали в состоянии охрупчивания [94]

время как сегрегация никеля распространялась на значительно большее расстояние (рис. 5). Сегрегация марганца на поверхности межкристаллитных изломов в 3—5 раз превышала его среднюю концентрацию в сталях [89, 91]. Зернограничные кон-

центрации серы в железе [85] и сурьмы в стали [81] были соответственно на 4 и 2 порядка величины больше по сравнению с их средним содержанием в объеме металла. Причем, сегрегация сурьмы по границам зёрен происходила полностью в ферритной фазе [92]. Фосфор преимущественно сегрегировал к границам зёрен во время аустенизации [88, 93], а марганец, наоборот, — в основном при нагреве в ферритной области [93].

Приведенные примеры свидетельствуют о крайне неравномерном распределении примесей и малых легирующих добавок в пограничных зонах и в теле зёрен железа и низколегированных сталей. Однако в большинстве из рассмотренных случаев точное состояние сегрегирующих атомов в пограничных зонах (в твердом растворе и (или) в виде избыточных фаз) пока окончательно неизвестно [56, 86, 89, 95, 100]. Так, например, показано [101], что по крайней мере часть фосфора, сегрегировавшего к границам зёрен разбавленных сплавов Fe—P, находится в виде высокодисперсных выделений, хотя авторы не исключают возможность образования монослойной равновесной сегрегации фосфора.

Следует отметить, что с помощью метода Оже-спектроскопии состав межзеренных границ аустенитных нержавеющей сталей изучен пока очень слабо, что в значительной степени связано с трудностью получения межкристаллитных изломов в сталях этого класса. Увеличение склонности этих сталей к межкристаллитному характеру разрушения достигается предварительной высокотемпературной обработкой образцов (например, при 1300°C в течение 24 час [6, 9]), а также получением изломов в ультравысоковакуумной камере при температуре жидкого азота. При указанных условиях в стали типа 304* в зависимости от режима термической обработки излом на 45—90% был межкристаллитным [6, 9]. После закалки с 1050°C в воде в пограничных зонах этой стали обнаружены повышенные концентрации серы и азота. Нагрев закаленных образцов при температурах 650 и 850°C приводил к обогащению пограничных зон кремнием и никелем и обеднению хромом [6, 9].

4.1.2. Химическое травление

Применением специальных травителей, воздействующих преимущественно на границы зерен, проводят избирательное растворение зернограничных областей. Продукты растворения анализируют химическим путем [4, 102, 103] или с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра [72, 104]. Для повышения чувствительности метода изучаемая примесь вводится в материал в виде радиоактивного изотопа [105].

* Сталь типа 304 содержит 18—20% Cr, 8—12% Ni, максимально 0,08% C, 2% Mn, 1% Si, 0,045% P, 0,030% S

В материалах, склонных к межкристаллитной хрупкости, травлению подвергают поверхность межкристаллитного излома [54, 106]. Путем последовательного отбора и анализа проб иногда удается составить весьма грубое представление о распределении сегрегирующих примесей от границы в глубь тела зёрен.

Рассматриваемый метод обычно дает заниженные значения концентрации сегрегирующей примеси по границам зёрен. Это относится как к избирательному растворению границ зёрен на полированной поверхности шлифа, так и к растворению поверхности межкристаллитного излома. В обоих случаях происходит растворение областей, значительно превышающих толщину зон межкристаллитной внутренней адсорбции.

4.1.3. Метод авторадииографии

Исследуемая примесь вводится в исследуемый материал в виде радиоактивного изотопа. В случае сегрегации этой примеси в межкристаллитных зонах излучение от этих зон будет более интенсивным, чем от тела кристаллитов, что может быть зарегистрировано на фотоплёнке или с помощью других приемов [34, 97].

Методом авторадииографии обнаружены повышенные концентрации серы [107, 109], фосфора [112, 113], бора [74, 114—117] и углерода [118—120] в пограничных областях железа и его сплавов. Методика получения авторадииограмм бора описана в работе [121].

Применение рассматриваемого метода для обнаружения сегрегаций примесей в межзеренных областях весьма ограничено вследствие его недостаточно высокой чувствительности [34]. Согласно теоретическим расчётам [24, 122], метод авторадииографии может быть эффективным в том случае, если концентрация примеси в пограничной зоне на 2—3 порядка величины превышает соответствующую концентрацию в теле зерен. Более того, излучение, испускаемое радиоактивным изотопом, должно быть длинноволновым и иметь значительную глубину проникновения. При высоком коэффициенте поглощения излучения в большинстве случаев не удастся методом авторадииографии обнаружить сегрегации примесей в межкристаллитных зонах [34].

4.1.4. Активационный анализ

Образец облучают потоком протонов или нейтронов для активации сегрегирующих элементов [4, 34, 123, 124]. Как и в случае метода авторадииографии, интенсивность излучения от активированных атомов будет пропорциональна их концентрации. При наличии повышенной концентрации примесей в пограничных областях излучение от межзерен-

ных границ будет более мощным. Регистрируя излучение от различных частей образца, получают информацию о распределении примесных атомов в пограничных областях и в теле зёрен. Однако данным методом невозможно точно оценить ширину зернограницной сегрегации, а также определить концентрационный профиль распределения сегрегирующих атомов от границы в глубь тела зерна. Ограниченное применение активационного анализа обусловлено теми же причинами, что и метода авторадииографии.

В работе [124] облучали нейтронным излучением не плоские образцы, а межкристаллитные изломы низколегированной стали. После активации изломы подвергали электрополировке с последующим анализом продуктов растворения. На основе полученных результатов сделано заключение о сегрегации марганца в межкристаллитных зонах исследованной стали.

4.1.5. Микрорентгеноспектральный анализ

С помощью электронного зонда с локальностью ~ 1 мкм обычно не удается обнаружить сегрегации примесей в пограничных зонах. Описан [125] новый электронный микроскоп-микрорентгеноанализатор ASM-5X, позволяющий проводить микрорентгеноспектральный анализ при угле выхода первичного рентгеновского пучка $52,5^\circ$ и имеющий диаметр электронного зонда менее 100 Å. Возможно, что применение подобного рода микроанализаторов может в какой-то степени оказаться полезным для обнаружения неравновесных сегрегаций примесей в приграничных участках твёрдого раствора, хотя в данном случае вряд ли следует ожидать существенного увеличения локальности [126].

4.1.6. Автоионная микроскопия

Высокая разрешающая способность ионного проектора (2—3 Å) даёт возможность на атомном уровне изучать распределение атомов по границам зёрен [98, 127]. Принцип метода заключается в следующем. Металлический образец обычно имеет форму проволоки, «эмиссионный» конец которой подвергается электрополировке до образования острия в виде полусферы с радиусом, равным нескольким сотням ангстрем; другой конец проволоки приваривается к нити, закрепленной между вольфрамовыми катодами [128]. В вакуумной камере ионного проектора, где находится образец под высоким положительным потенциалом, поддерживается низкое давление инертного газа порядка 10^{-4} мм. рт. ст. [129]. Вследствие образования на острие положительного заряда свободные электроны в металле слегка оттягиваются внутрь, в результате чего положительно заряженные ионы на поверхности острия оказываются частично обнаженными. Вблизи поверхности образца под действием сильного

электрического поля атомы инертного газа ионизируются. С помощью ионов инертного газа на флюоресцирующем экране удастся точно воспроизвести картину расположения ионизованных центров на металлическом острие [128].

Автоионная микроскопия применяется в основном для исследования тугоплавких металлов и сплавов. Обусловлено это тем, что при достаточно высоком напряжении, необходимом для создания яркого изображения на экране, не должно происходить вырывания ионов металла с исследуемой поверхности [128].

Несмотря на экспериментальные трудности получения границы зерна в острие проволоочного образца [35], данный метод был применен в ряде работ для изучения сегрегаций растворенных атомов по границам зерен [26, 131, 132]. В работе [26] концентрацию атомов кислорода и степень их сегрегации на границах зерен иридия оценивали по числу ярких пятен, появляющихся на экране на фоне изображения от атомов иридия. Вычисленный подобным образом для W концентрационный профиль распределения атомов кислорода от границы зерна вглубь [132] не совпал с соответствующим профилем, полученным с помощью метода Оже-спектроскопии [29]. Таким образом, окончательно не ясно, все ли яркие пятна непосредственно связаны с атомами кислорода.

В последние годы благодаря использованию ионного проектора в сочетании с масс-спектрометром стало возможным проводить химическую идентификацию индивидуальных атомов [110, 123, 129, 133]. Пока этот метод находится еще в начальной стадии развития. Однако в будущем он может оказаться очень перспективным для изучения характера распределения сегрегирующих атомов по границам зерен с разной кристаллографической ориентировкой. Исследования, выполненные на сталях, крайне малочисленны и, как правило, относятся к анализу их фазовых составляющих [29, 134, 135].

4.2. Косвенные методы

4.2.1. Металлографический анализ

Характер воздействия различных реактивов на границы зерен зависит от химического состава пограничных зон. Зернограничные примесные сегрегации могут быть выявлены металлографически по особенностям травления этих зон.

При электронномикроскопическом исследовании тонких фольг и реплик по границам зерен α -Fe обнаруживают бугорки, появление которых приписывают сегрегациям углерода и, возможно, азота [4, 29, 136, 137]. Разработаны [138] реактивы для выявления зернограничных сегрегаций серы и углерода в чистом

железе. Наличие канавок вдоль границ зерен связывают с сегрегациями серы, а образование бугорков — с сегрегациями углерода. Глубина и ширина канавок увеличивается с повышением концентрации серы в пограничных зонах и не зависит от содержания примесей углерода, фосфора, азота и кислорода. Метод имеет очень высокую чувствительность и может быть использован для обнаружения зернограничных сегрегаций серы при очень низком среднем её содержании в железе (0,001%). Сегрегации фосфора в железе могут быть обнаружены при воздействии на границы зерен пикриновой кислоты [139], а также реактива, предложенного в работе [140]. Выявление зернограничных примесных сегрегаций по особенностям травления пограничных зон является очень простой операцией, которая может дать полезную предварительную информацию о составе межзеренных границ перед проведением трудоёмких исследований с помощью прямых методов: Оже-спектроскопии, авторадиографии и др. [138].

Сохранение сетки γ -границ в быстро охлажденном железе также связывают с зернограничной примесной сегрегацией, образовавшейся при выдержке металла в γ -области [136]. Полагают, что в процессе быстрого охлаждения из γ -области сегрегированные атомы примеси не успевают следовать за мигрирующими границами зерен.

4.2.2. Измерение электродных потенциалов

Сегрегация примесей в пограничных областях должна приводить к различию в электродных потенциалах этих областей и тела кристаллитов. Электродные потенциалы межкристаллитных зон могут быть измерены на плоских поликристаллических образцах [141, 142] или межкристаллитных изломах [143]. В первом случае поверхность образца за исключением пограничных зон покрывают лаком или воском. Методически чрезвычайно трудно оставить неизолрованными очень узкие межкристаллитные зоны. Причем, более целесообразно использовать для этих целей крупнозернистые образцы [142]. В работе [141], например, с помощью описанной методики удалось выделить межкристаллитные зоны шириной 1 мкм. Измерение электродных потенциалов тела зерен может быть выполнено на транскристаллитных изломах [143] или на плоских образцах с изолированными от воздействия электролита пограничными зонами.

В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные о влиянии зернограничной сегрегации примесей на величину электродных потенциалов. Однако известно, что эта величина зависит от чистоты поликристаллических материалов и их термической обработки [34]. Измерены [143] электродные потенциалы изломов низколегированных сталей в 0,1 н. растворе

FeCl_2 . Различие между потенциалами, устанавливающимися на поверхности транс- и межкуристаллитных изломов одной и той же стали, не превышало 12 мВ.

4.2.3. Измерение микротвердости

Как отмечалось в разделе 3, для некоторых металлов и сплавов микротвердость границ зёрен и прилегающих к ним приграничных зон оказывается выше по сравнению с микротвёрдостью центральной части зерна (рис. 3). Наблюдаемый прирост твердости доходит иногда до 50—60% и значительно превышает эффект твердения, обусловленный структурными дефектами самой границы зерна [144]. Причем, область повышенной твердости распространяется на десятки микрон от границ в глубь тела зерен. В работах [57—59] повышенная твердость приграничных зон связывается с неравновесной сегрегацией примесей в этих зонах. Причем, в некоторых металлах и сплавах, характеризующихся повышенным твердением границ зёрен и приграничных зон (например, в разбавленных сплавах системы Fe—S [60] и нержавеющей стали типа 304 [59]), наличие сегрегации примесей по границам зёрен подтверждено с помощью методов автордиографии [107—109] и Оже-спектроскопии [6, 9, 85]. Однако до сих пор практически не получено прямых доказательств образования примесных сегрегаций в зонах повышенного твердения шириной в несколько десятков микрон [146]. Во всяком случае, пока окончательно не ясно, только ли сегрегации примесей или еще какие-то другие факторы ответственны за повышенную твердость широких приграничных зон. Поэтому интерпретацию результатов, полученных с помощью метода измерения микротвердости, необходимо проводить с некоторой осторожностью (особенно в том случае, когда наличие примесных сегрегаций в межкуристаллитных зонах не подтверждено другими методами).

4.2.4. Измерение параметра решетки твердого раствора

Для многих сплавов параметр решетки твердого раствора сильно зависит от концентрации и вида растворенных атомов [1, 147, 148]. При наличии в твердом растворе горофильной примеси её содержание в пограничных областях и в теле зёрен различно. Причем, параметр решетки твердого раствора определяется концентрацией этой примеси в теле зёрен, так как сильно искаженные межкуристаллитные зоны в образовании дебаевских линий на рентгенограмме не участвуют [1].

С ростом величины зерна суммарная протяженность границ зерен уменьшается, что сопровождается снижением суммарной

концентрации горофильной примеси в межкуристаллитных зонах и её увеличением в толще кристаллов. Последнее может привести к изменению параметров решетки твердого раствора. Эффект обратимого изменения параметров решетки твердого раствора при изменении величины зерна обнаружен во многих бинарных сплавах [147, 148], а также в некоторых железахромоникелевых сплавах с примесями Mo , Ti , W и Nb [1].

Применение описанного метода особенно целесообразно в случае сегрегации в межкуристаллитных зонах одной примеси. Одновременная зернограницная сегрегация двух примесей (одна из которых увеличивает, а другая — уменьшает параметр решетки растворителя) может сопровождаться незначительными изменениями этого параметра, что следует учитывать при интерпретации полученных результатов.

Некоторые другие способы обнаружения зернограницной сегрегации примесей с помощью рентгеновского анализа описаны в [34, 149—151].

4.2.5. Оценка степени зернограницной сегрегации примесей по их равновесной поверхностной сегрегации

Считают [82, 152], что должна существовать взаимосвязь между равновесной сегрегацией примесей по границам зерен и их равновесной сегрегацией на свободной поверхности.

С помощью метода Оже-спектроскопии [153] изучена такая взаимосвязь для сплавов системы Fe—Sn при температурах 500—850°С. Равновесная сегрегация олова на свободной поверхности была эквивалентна двум моноатомным слоям и примерно на 3 порядка величины превышала его среднюю концентрацию в разбавленных сплавах. Равновесная зернограницная сегрегация олова при температуре 550°С была в 130 раз меньше его равновесной поверхностной сегрегации (рис. 6), в то время как при температуре 1420°С* — только в 6 раз.

К сожалению, литературные данные о соотношении между поверхностной и зернограницной равновесными сегрегациями крайне ограничены. Известно, например, что при температурах, крайне близких $0,9 T_{\text{пл}}$, отношение энергии границ зерен к поверхностной энергии составляет для двойных систем с повышенным содержанием второго компонента $0,33 \pm 0,04$, а для сильно разбавленных твердых растворов — $0,40 \pm 0,05$ [153, 154]. Следовательно, при этих температурах такое же соотношение должно устанавливаться и между поверхностной и зернограницной равновесными сегрегациями. Если бы для разных температур уда-

* При 1420°С указанное соотношение вычислено на основе результатов измерения поверхностной энергии и энергии границ зерен

лось надежно установить взаимосвязь между этими видами сегрегаций, то тогда по измерению поверхностной сегрегации можно было бы легко оценить степень зернограничной сегрегации. Тем более, что с помощью метода Оже-спектроскопии накоплен уже значительный материал по изучению поверхностной сегрегации примесей и легирующих добавок в различных металлах и сплавах на их основе.

Приведены [84] интересные данные о поверхностной сегре-

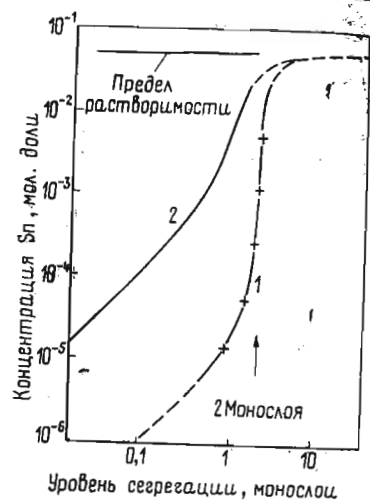


Рис. 6. Уровни поверхностной (1) и зернограничной (2) равновесных сегрегаций олова в зависимости от его концентрации в твердом растворе на основе железа при температуре 550°С [152]

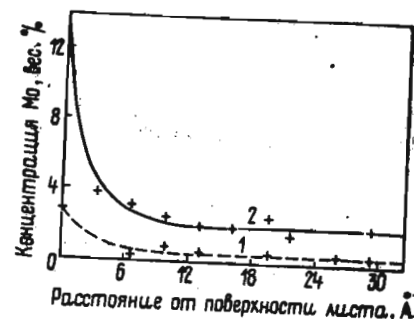


Рис. 7. Профиль изменения концентрации молибдена в сталях типа 304 (1) и 316 (2) от поверхности в глубину листа [84]

гации молибдена в нержавеющей сталях типа 304 и 316 в состоянии поставки, которое обычно соответствует нагреву при температуре 1050°С с последующим охлаждением на воздухе (рис. 7). В стали типа 316 поверхностная концентрация молибдена повышалась до 14—15% при его среднем содержании в сплаве 1,9%. В стали типа 304 концентрация молибдена в объеме сплава и в поверхностных слоях составляла соответственно 0,4 и 3—4%.

Методом Оже-спектроскопии обнаружены также поверхностные сегрегации серы и фосфора в стали типа 304 [155], сурьмы, серы и хрома в низколегированных сталях в состоянии отпускной хрупкости [87], бора [156] и углерода [157] в железе.

4.2.6. Измерение внутреннего трения

Известно, что в чистых металлах в поликристаллическом состоянии при определенных температурах наблюдается пик внутреннего трения релаксационного происхождения, который пол-

ностью отсутствует у монокристаллов [158, 159]. Появление этого пика связывают с «вязким» поведением границ зерен, представляющих наиболее благоприятные места для релаксации касательных напряжений [158].

При введении в чистый металл небольшого количества примесей зернограничный пик внутреннего трения от релаксации по границам зерен чистого металла уменьшается. При этом в растворах замещения появляется другой так называемый примесный зернограничный пик, возникновение которого связывают с сегрегацией примесей по границам зерен [111, 139, 159—167]. С увеличением концентрации примеси в твердом растворе величина примесного пика в одних сплавах увеличивается вплоть до достижения насыщения, а в других — проходит через максимум [139]. Модели зернограничной внутренней релаксации для зависимости с насыщением и максимумом предложены в [164] и [159] соответственно.

Из измерений внутреннего трения можно оценить адсорбционную активность и энергию взаимодействия примесей с границами зерен, степень заполнения атомами примеси зоны межкуристаллитной внутренней адсорбции, изменение степени заполнения с концентрацией, температурой и временем отжига, а также «конкуренцию» различных примесей при межкуристаллитной внутренней адсорбции в многокомпонентных сплавах [139]. Существующие методы измерения внутреннего трения описаны в работе [158]. Возможности метода внутреннего трения для изучения равновесной зернограничной сегрегации примесей подробно рассмотрены в обзоре [139] и могут быть полностью реализованы после разработки модели зернограничного примесного пика, объясняющей с единых позиций особенности пика в различных сплавах и связывающей параметры пика с параметрами межкуристаллитной внутренней адсорбции.

5. ВЛИЯНИЕ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСЕЙ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН НА МЕЖКРИСТАЛЛИТНУЮ КОРРОЗИЮ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

При воздействии сильных окислителей или при сильной анодной поляризации нержавеющей стали подвергаются интенсивной МКК при отсутствии выделений избыточных фаз по границам зерен [7, 11—16, 61, 168, 170]. Наиболее широко распространенными окислительными средами, представляющими большой практический интерес, являются азотнокислые растворы [177]. Для выявления склонности нержавеющей сталей к МКК в окислительных средах обычно применяют 65%-ную кипящую азотную кислоту, а также азотнокислые растворы с добавлением ионов шестивалентного хрома [12, 61, 177—181]. Введение ионов шестивалентного хрома в эти растворы приводит к значительному ускорению процесса МКК нержавеющей сталей

[96, 172, 173, 178, 182—185, 188, 189, 192], что связывают с влиянием трех факторов:

- 1) увеличением окислительно-восстановительного потенциала среды [175, 182—187];
- 2) облегчением катодной реакции [175, 182—184, 188];
- 3) облегчением анодной реакции [175].

Очевидно, что последние два фактора являются функцией окислительно-восстановительного потенциала. Поскольку известна сильная зависимость склонности нержавеющей стали к МКК от величины потенциала, то для правильной интерпретации экспериментальных результатов следовало бы знать его величину, которая во многих работах не приводится.

Ускоряющее действие ионов шестивалентного хрома на процесс МКК нержавеющей стали в окислительных средах наблюдается как в случае преднамеренного введения этих ионов в раствор, так и в случае их накопления в растворе вследствие окисления азотной кислотой ионов трехвалентного хрома, являющихся продуктами растворения нержавеющей стали, до шестивалентного состояния [188, 189]. При этом считают [175, 190], что накопление ионов шестивалентного хрома более быстро осуществляется в протравленных канавках вдоль границ зерен. Процесс МКК закаленных нержавеющей сталей также ускоряется при наличии в азотнокислых растворах ионов Mn^{+7} , Ce^{+4} и Fe^{+3} [175, 176]. С увеличением концентрации азотной кислоты влияние продуктов растворения сталей на скорость их межкристаллитного разрушения становится более значительным [188].

Одной из причин повышенной скорости растворения межкристаллитных зон является сегрегация примесей в этих зонах [7, 11—16]. Возможно, что перепассивация примесей происходит при более отрицательных потенциалах по сравнению с перепассивацией сталей. При этом следует иметь в виду, что более высокая скорость растворения межкристаллитных зон может быть частично связана с их дефектной структурой [170, 191].

Согласно [7, 193, 194], решающее влияние на склонность аустенитных нержавеющей сталей к МКК в сильноокислительных средах оказывают примеси кремния и фосфора.

На рис. 8 показано влияние кремния* на скорость коррозии закаленных аустенитных нержавеющей сталей в кипящих растворах $HNO_3 + Cr^{+6}$. При содержании кремния менее 0,1% МКК отсутствует, а скорость коррозии не зависит от концентрации кремния. В интервале концентраций 0,1—2% склонность сталей к МКК сначала увеличивается, достигая максимума, а затем

уменьшается. При содержании ~4% Si МКК не наблюдается. Интересно отметить, что в указанных растворах стали с 3—4% Si являются более коррозионностойкими по сравнению с соответствующими высокочистыми сталями без добавок кремния. Именно поэтому для работы в сильноокислительных средах разработаны нержавеющие стали с содержанием кремния не ниже 4—5% [196—199].

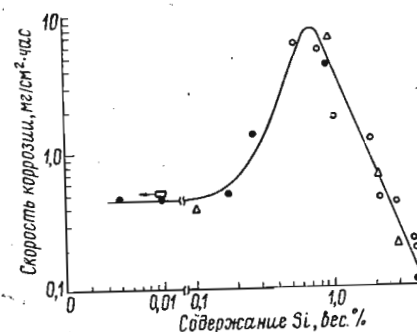


Рис. 8. Зависимость скорости коррозии аустенитных нержавеющей сталей (высокочистых и промышленной чистоты) в кипящих растворах $HNO_3 + Cr^{+6}$ от содержания кремния [171]:

○ — Fe—19% Cr—9% Ni [130, 169], △ — Fe—16% Cr—14% Ni, ● — Fe—14% Cr—14% Ni [7], □ — Fe—20% Cr—20% Ni [45]

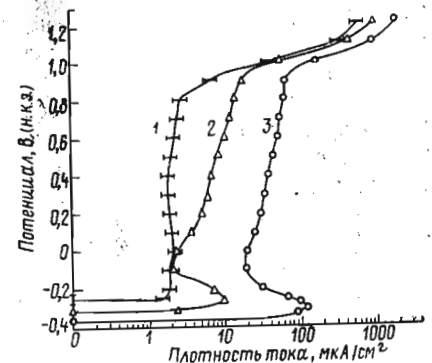


Рис. 9. Анодные поляризационные кривые пограничных зон и тела зерен высококислотных аустенитных сталей Fe—14% Cr—14% Ni с 0,005 (1) и 0,95% Si (2, 3) в 1 н. H_2SO_4 [171]: 1 — пограничная зона и тело зерна, 2 — тело зерна, 3 — пограничная зона

Проведенное [171] электронномикроскопическое исследование (с применением электронной дифракции) структуры и состава окисных пленок, образующихся на нержавеющей сталях в процессе коррозии в растворах $HNO_3 + Cr^{+6}$, показало, что в стали с ~4% Si, характеризующейся прекрасной коррозионной стойкостью в указанных средах, пленка была сильно обогащена кремнием (~50%), причем в ее состав входили также железо, никель и хром. В стали с ~1% Si, имеющей наиболее низкую коррозионную стойкость, пленка была пористой и состояла в основном из NiO.

Следует отметить, что поляризационные измерения, выполненные в 1 н. H_2SO_4 , указали на существенное различие в коррозионно-электрохимическом поведении межкристаллитных зон и тела зерен стали с ~1% Si, обладающей максимальной восприимчивостью к МКК, и на отсутствие такого различия в стали с 0,005% Si, не склонной к МКК (рис. 9).

При испытании аустенитных нержавеющей сталей в 60%-ной кипящей азотной кислоте наблюдается иной характер зависимости

* Максимально допустимое примесное содержание кремния в аустенитных нержавеющей сталях отечественных марок в большинстве случаев не превышает 0,8% [195]. Однако, учитывая специфический характер зависимости стойкости границ зерен этих сталей от содержания кремния, в обзоре рассмотрено влияние кремния на МКК в более широком диапазоне концентраций

сти скорости коррозии от содержания кремния [201], чем в кипящих растворах $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{+6}$ [7, 169]. С увеличением содержания кремния с 0,01 до 1% скорость коррозии в азотной кислоте изменяется незначительно, а при содержании ~4% Si резко возрастает. При этом наблюдается изменение характера растворения сталей от общего к межкристаллитному. Эти данные находятся в соответствии с данными работы [194], в которой показано, что высокие концентрации кремния оказывают положительное влияние на коррозионную стойкость сталей только в сильноконцентрированной азотной кислоте (выше 80%-ной концентрации) вследствие образования устойчивых поверхностных пленок. Однако в связи с отсутствием данных по величине потенциалов, устанавливающихся на аустенитных сталях в указанных средах, однозначно интерпретировать эти результаты не представляется возможным.

С помощью потенциостатического травления [15, 16, 202—204] в 56%-ной азотной кислоте уточнено влияние примесных кон-

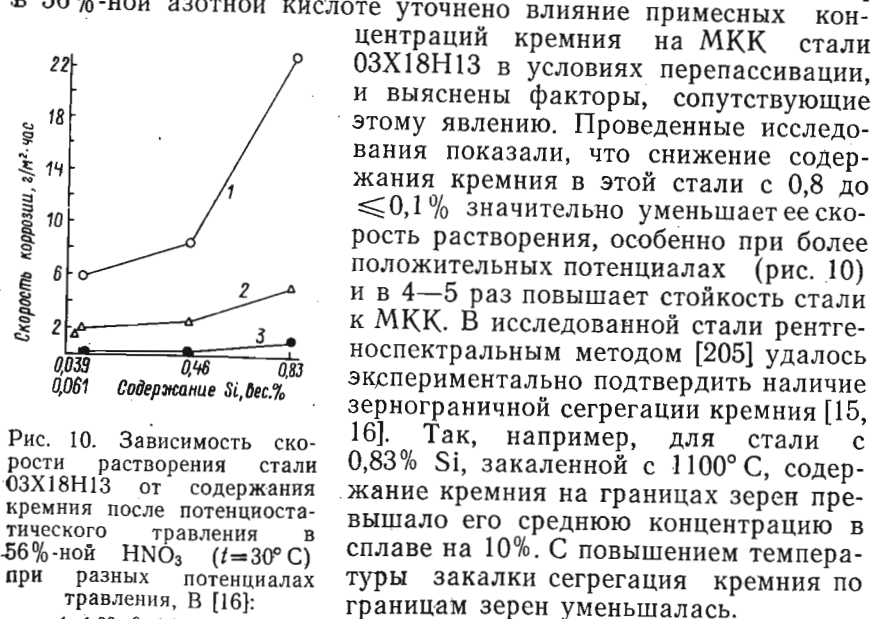


Рис. 10. Зависимость скорости растворения стали 03X18H13 от содержания кремния после потенциостатического травления в 56%-ной HNO_3 ($t=30^\circ\text{C}$) при разных потенциалах травления, В [16]: 1—1,38, 2—1,34, 3—1,32

центраций кремния на МКК стали 03X18H13 в условиях перепассивации, и выяснены факторы, сопутствующие этому явлению. Проведенные исследования показали, что снижение содержания кремния в этой стали с 0,8 до $\leq 0,1\%$ значительно уменьшает ее скорость растворения, особенно при более положительных потенциалах (рис. 10) и в 4—5 раз повышает стойкость стали к МКК. В исследованной стали рентгеноспектральным методом [205] удалось экспериментально подтвердить наличие зернограницной сегрегации кремния [15, 16]. Так, например, для стали с 0,83% Si, закаленной с 1100°C , содержание кремния на границах зерен превышало его среднюю концентрацию в сплаве на 10%. С повышением температуры закалки сегрегация кремния по границам зерен уменьшалась.

Интересно отметить, что увеличение содержания кремния в стали 03X18H13 с 0,039 до 0,83% приводило к увеличению плотности дислокаций на границах зерен и к ускорению граничной диффузии железа в ~5 раз при неизменной скорости объемной диффузии [15]. Снижение стойкости к МКК с повышением содержания кремния, в конечном итоге, авторы объясняют повышением плотности дислокаций на границах зерен.

Подобно примесным добавкам кремния, фосфор в сильноокислительных средах также увеличивает склонность аустенит-

ных нержавеющей сталей к МКК в отсутствие выделений избыточных фаз по границам зерен [6—9, 13, 61, 206, 207] (рис. 11). Вредное влияние фосфора на коррозионную стойкость этих сталей в растворе $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{+6}$ возрастает с повышением содержания никеля и проявляется в большей степени, чем в

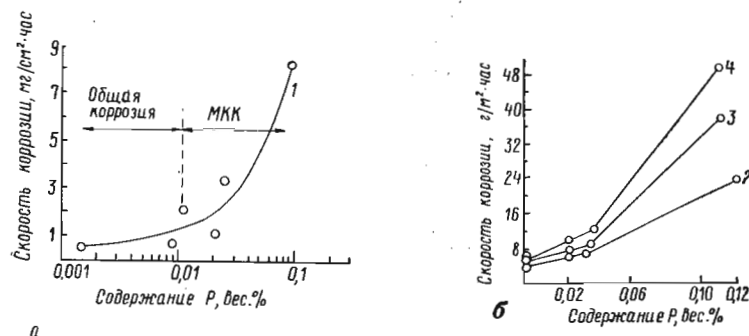


Рис. 11. Зависимость скорости коррозии закаленных аустенитных нержавеющей сталей в кипящих растворах $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{+6}$ от содержания фосфора: а—[7], б—[207]: 1—Fe—14% Cr—14% Ni, 2—04X18H10, 3—04X18H27, 4—04X18H40

кипящей 65%-ной азотной кислоте [206, 207]. В слабоокислительных средах влияния фосфора на коррозионную стойкость закаленных аустенитных нержавеющей сталей обнаружено не было [206, 207].

Логично предположить, что наблюдаемое в сильноокислительных средах отрицательное влияние фосфора на стойкость к МКК нержавеющей сталей в случае отсутствия каких-либо выделений по границам зерен связано с образованием сегрегаций фосфора в межкристаллитных зонах.

В отличие от кремния и фосфора, усиливающих склонность закаленных хромоникелевых нержавеющей сталей к МКК в сильноокислительных средах, добавки углерода к этим сталям не вызывают такой склонности, при этом скорость коррозии не зависит от содержания углерода [7] (рис. 12). Эти результаты согласуются с результатами работ [208, 209], в которых не было обнаружено влияния углерода на скорость коррозии стали 03X16H15M3 с 0,008 и 0,03% C в кипящей 65%-ной азотной кислоте после закалки в воде с 1050°C . Возможно, что сегрегация углерода по границам зерен закаленных аустенитных нержавеющей сталей, подтвержденная экспериментально с помощью метода автордиографии [120], не оказывает влияния на их склонность к МКК [7]. Однако в случае замедленного охлаждения хромоникелевых нержавеющей сталей с 1040°C увеличение

содержания углерода с 0,004 до 0,03% приводит к усилению склонности к МКК, а кривая зависимости скорости коррозии от содержания углерода проходит через максимум [7] (рис. 12).

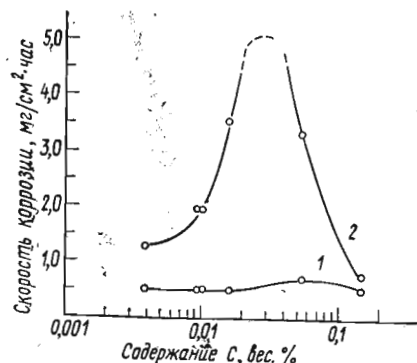


Рис. 12. Зависимость скорости коррозии высокоуглеродистых аустенитных сталей Fe—14%Cr—14%Ni в кипящих растворах $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{+6}$ от содержания углерода [7]:
1—закалка в воде с 1040°C , 2—охлаждение с печью с 1040°C

Предполагают, что в процессе медленного охлаждения усиливается сегрегация вредных примесей к границам зерен, причем в сталях с повышенным содержанием углерода происходит образование карбидов, адсорбирующих эти вредные примеси [7].

После отпуска скорость коррозии в 65%-ной азотной кислоте стали типа 18-8 с добавками молибдена мало зависит от содержания углерода [210], а сталь 03X16H15M3 с 0,008% С подвергается МКК в указанной среде в большей степени, чем сталь с 0,03% С [208, 209]. Следует отметить, что в стали 03X16H15M3 с 0,03% С при всех режимах отпуска, вызывающих склонность к МКК, были обнаружены карбиды, а в стали с 0,008% С ни карбидные, ни интерметаллидные выделения обнаружены не были, за исключением молибденсодержащей фазы типа AB_2 после отпуска при температурах $650\text{—}700^\circ\text{C}$ в течение 1000 час [208]. Логично предположить, что с уменьшением содержания углерода в стали усиливается зернограницная сегрегация каких-либо неучитываемых примесей или молибдена, оказывающих вредное влияние на коррозионную стойкость границ зерен в изученных условиях. Повышенная склонность низкоуглеродистой стали к МКК может быть связана с указанной сегрегацией и (или) образованием молибденсодержащей высокодисперсной фазы. В исследованной стали 03X16H15M3 влияние указанных факторов на коррозионную стойкость границ зерен в азотно-кислых растворах, по-видимому, является даже более значительным, чем влияние смешанных карбидов хрома и молибдена.

В большинстве случаев присутствие молибдена отрицательно влияет на коррозионную стойкость хромоникелевых нержавеющих сталей в сильноокислительных средах [194, 211]. Однако экспериментальные данные о влиянии примесных концентраций молибдена на склонность к МКК нержавеющих сталей, свободных от выделений избыточных фаз по границам зерен, практически отсутствуют.

Согласно [7], введение контролируемого количества примесей кислорода (0,017—0,088%), азота (0,001—0,045%), марганца (0,0005—0,26%) и серы (0,017—0,12%) не вызывает восприимчивости закаленных аустенитных хромоникелевых сталей к МКК в растворах $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{+6}$. Наблюдаемая высокая скорость коррозии исследованной стали с повышенным содержанием серы [7] объясняется локальным растворением твердого раствора у неметаллических включений FeS. В работах [6, 9] низкая коррозионная стойкость стали типа 304 в сильноокислительных средах связывается с сегрегациями серы и азота по границам зерен. Как уже отмечалось, обогащение поверхности межкристаллитных изломов этой стали указанными элементами было подтверждено экспериментально с помощью метода Оже-спектроскопии [6, 9]. Однако авторам не удалось точно установить, находятся ли эти элементы в пограничных областях в твердом растворе или в виде выделений избыточных фаз.

В кипящей 65%-ной азотной кислоте какого-либо заметного влияния азота [209] и марганца [201] на коррозионную стойкость нержавеющих сталей, имеющих структуру γ -твердого раствора, обнаружено не было. Так, например, в закаленных хромоникельмолибденовых и хромоникелевых сталях с разным содержанием азота ($\leq 0,25\%$ N) коррозионные потери не превышали 0,3—0,4 мм/год [209].

О влиянии чрезвычайно малых добавок бора на стойкость нержавеющих сталей к МКК в окислительных средах при отсутствии каких-либо выделений по границам зерен сведения весьма ограничены. Согласно [209], при введении бора в хромоникельмолибденовую сталь в количестве 0,001—0,003% коррозионные потери в кипящей 65%-ной азотной кислоте после закалки в воде с 1050°C более чем в 3 раза превышают соответствующие потери в стали без бора. Это объясняется тем, что бор смещает температурную область выделения карбидов к более высоким температурам, вследствие чего для их более полного растворения необходимо повышение температуры закалки [209]. Действительно, при закалке с 1080°C вредное влияние бора проявляется в меньшей степени.

Будучи горофильным элементом, бор оказывает сильное влияние на образование карбидов по границам зерен, а следовательно, и на МКК аустенитных сталей [209, 211—214]. При низких температурах отпуска ($\leq 650^\circ\text{C}$) наблюдается торможение карбидообразования, а при высоких температурах — ускоре-

ние [211, 212, 214]. Полагают [212, 214], что зернограницная сегрегация бора, с одной стороны, уменьшает избыточную энергию межкристаллитных зон, а с другой — увеличивает пересыщенность твёрдого раствора в этих зонах. При низких температурах отпуска определяющим является первый фактор, замедляющий распад твёрдого раствора, а при высоких температурах — второй фактор, ускоряющий выделение карбидов [212]. Согласно [209], замедление распада твёрдого раствора при отпуске хромоникельмолибденовых сталей, содержащих 0,001—0,003% В, в ~ 20 раз уменьшает их скорость коррозии в азотнокислых растворах.

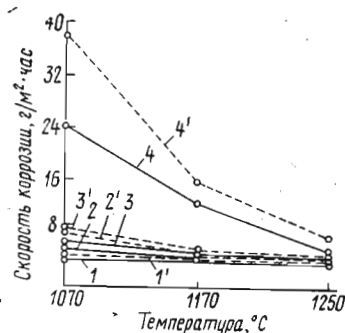


Рис. 13. Зависимость скорости коррозии аустенитных нержавеющей сталей — 04X18H10 (сплошная линия) и 04X18H27 (штрихи) с различным содержанием фосфора в кипящем растворе 5н. $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{+6}$ от температуры закалки [207]; содержание фосфора, %: 1—0,001; 1'—0,002; 2—0,025; 2'—0,024; 3—0,036; 3'—0,039; 4—0,12; 4'—0,11

Следует отметить, что склонность нержавеющей сталей к МКК в окислительных и сильноокислительных средах зависит не только от природы и концентрации присутствующих в них примесей, но и от режима термической обработки.

В сталях 04X18H10, 04X18H27 и 04X18H40 с разным содержанием фосфора повышение температуры закалки с 1050 до 1200°C приводило к уменьшению их скорости коррозии в растворах $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{+6}$ [207] (рис. 13), что авторы связывают с рассасыванием зернограницных сегрегаций фосфора. Эти данные находятся в соответствии с [11], где также было изучено влияние температуры закалки на склонность стали типа 304 к МКК в аналогичных растворах. Склонность стали к МКК оценивали по глубине межкристаллитного проникновения после 4-х час испытаний в коррозионной среде, а также по результа-

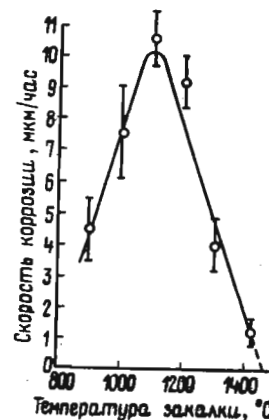


Рис. 14. Зависимость скорости коррозии аустенитной нержавеющей стали типа 304 промышленной чистоты в кипящем растворе $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{+6}$ от температуры закалки [11]

там электронномикроскопического исследования тонких фольг, непосредственно подвергнутых коррозионному воздействию. Чувствительность стали к МКК была максимальной после закалки с 1100°C, а при более высоких и низких температурах она уменьшалась (рис. 14). Полученная зависимость объясняется на основе теории примесной сегрегации, хотя прямые экспериментальные данные, подтверждающие справедливость такого объяснения, отсутствуют.

Полагают, что нагрев при температуре 1100°C соответствует образованию непрерывной сетки сегрегирующих атомов на межзеренных границах [12]. При температурах нагрева 1200—1300°C карбидные выделения отсутствуют, а энергия теплового движения многих адсорбированных примесных атомов становится равной или больше их энергии связи с адсорбирующими участками. Последнее приводит к десорбции примесей с границ зёрен и уменьшению склонности к МКК. При температурах 900—1000°C образуются изолированные глобулярные карбидные выделения, которые адсорбируют большое количество вредных примесей из пограничных зон и таким образом уменьшают склонность к МКК [11, 12]. Это хорошо согласуется с результатами электронномикроскопического анализа, которые указывают на отсутствие коррозии в пограничных областях, располагающихся между карбидными выделениями, и на наличие «ямок», по-видимому, соответствующих положению бывших здесь карбидов [11, 61]. Отсутствие карбидных выделений по границам зёрен, очевидно, связано с их растворением вследствие их более низкой коррозионной стойкости в окислительных средах по сравнению с матрицей [145, 215—219]. Однако пока окончательно не ясно, происходит ли повышение коррозионной стойкости границ зёрен вследствие адсорбции примесей на поверхности раздела карбидных выделений с матрицей или вследствие их растворения в самих карбидах [14]. Известно, например, что фосфор может растворяться в карбидной фазе [220—223]. Согласно [220, 223], это растворение осуществляется более вероятно по способу замещения, чем внедрения, в результате чего образуются карбиды типа $(\text{FeCrP})_{23}\text{C}_6$. Причем, содержание фосфора в карбидах возрастает с повышением температуры отпуска и увеличением его концентрации в стали и может достигать 22 ат.% [220]. Эти данные находятся в противоречии с [221, 222], где показано, что растворимость фосфора в Me_{23}C_6 является низкой и составляет, возможно, 1 ат.%. В соответствии с [222], фосфор ведет себя подобно углероду, способствуя образованию карбидов типа $\text{M}_{23}(\text{CP})_6$. Помимо фосфора, необходимо также учитывать возможность растворения в карбидах и других примесей (например, молибдена [224, 225] и бора [174, 212, 226], что может привести к уменьшению их зернограницной сегрегации, а следовательно, и к изменению коррозионной стойкости границ зёрен.

Положительное влияние изолированных карбидных выделений на стойкость нержавеющей стали к МКК подтверждают также результаты работ [13, 14, 61]. Как видно из рис. 15, наиболее низкие весовые потери получают после нагрева закаленной стали при температуре 800°C ($v_{\text{кор}}=2^*$ мг/см²·час), приводящего к образованию изолированных карбидов по границам зёрен. Высокие весовые потери наблюдаются при образовании непрерывной сетки карбидов ($v_{\text{кор}}=7$ мг/см²·час) (рис. 15, кривая 2) и в отсутствие выделений избыточных фаз по границам зёрен ($v_{\text{кор}}=6$ мг/см²·час) (рис. 15, кривая 1).

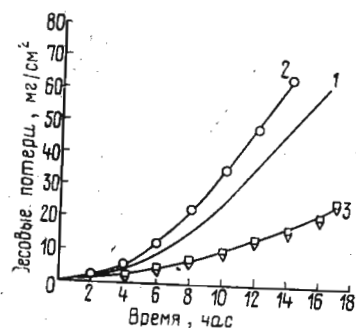


Рис. 15. Зависимость весовых потерь стали типа 304 от времени испытания в кипящем растворе $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ [61]:
1— 1050°C , закалка в воде; 2— 1050°C , закалка в воде + 550°C , 2 часа, закалка в воде; 3— 1050°C , закалка в воде + 800°C , 2 часа, закалка в воде

Указанные скорости коррозии вычислены для линейного участка кривой — так называемого периода проникновения [178]. В начальный (инкубационный) период времени процесс коррозии развивается очень слабо и практически не зависит от режима термической обработки.

В стали типа 304L с более низким содержанием углерода по сравнению со сталью типа 304** влияние термической обработки на коррозионную стойкость проявлялось в меньшей степени [14, 61]. При этом коррозионные потери как в закаленном состоянии, так и после отпуска при 650°C , практически не приводящего к образованию карбидов по границам зёрен, оставались высокими ($v_{\text{кор}}=8-9$ мг/см²·час). В стали 03X18H11 с низким содержанием углерода (0,02—0,03%) провоцирующий отпуск при 650°C также не оказывал влияния на ее скорость коррозии в кипящей 65%-ной азотной кислоте по сравнению с закаленным состоянием [227]. Однако в данном случае коррозионные потери были очень низкими.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что склонность нержавеющей стали к МКК в окислительных и сильноокислительных средах зависит от химического состава

* Аналогичную скорость коррозии имели монокристаллы стали $\text{Cr}20\text{Ni}20$ при испытании в сходных условиях [45]

** Допустимое содержание углерода в сталях типа 304 и 304L составляет 0,08 и 0,03% соответственно [61]

присутствующих в них примесей, а также режима термической обработки, оказывающей решающее влияние на перераспределение горофильных примесей между пограничными зонами и телом зёрен. Согласно [194, 228], для обеспечения высокой коррозионной стойкости нержавеющей стали в азотнокислых средах целесообразно установление более жестких пределов изменения химического состава внутри одной и той же марки стали, причем особенно необходимо снижение верхнего предела по содержанию примесного кремния. Удаление примесей кремния и фосфора из аустенитных нержавеющей сталей, например, в 6—8 раз повышает их коррозионную стойкость [7], что может представить значительный практический интерес, если учесть большие трудности, связанные с разработкой сталей, стойких в концентрированной азотной кислоте. Как известно, легирование таких сталей кремнием (~4—6%) и алюминием, наряду с повышением их коррозионной стойкости, приводит к охрупчиванию и МКК сварных соединений, а также существенно ухудшает технологичность материала [229—231].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор имеющихся литературных данных показывает, что сегрегация примесей в межкристаллитных зонах может оказывать значительное влияние на склонность нержавеющей стали к МКК в окислительных и сильноокислительных средах.

Однако механизм образования зернограницных примесных сегрегаций в нержавеющей сталях окончательно не ясен. Причем, прямые экспериментальные данные, подтверждающие наличие этих сегрегаций и позволяющие оценить степень сегрегации в пограничных областях, в основном относятся к разбавленным твердым растворам на основе железа и низколегированным сталям, склонным к отпускной хрупкости. Для нержавеющей сталей соответствующие данные пока довольно ограничены. В связи с этим представляется целесообразным более детально изучить механизм образования примесных сегрегаций в межкристаллитных зонах нержавеющей сталей с контролируемым содержанием примесей, взаимное влияние примесей на степень сегрегации, а следовательно, химический состав и коррозионную стойкость границ зёрен, исследовать влияние примесей молибдена, бора, меди и других часто не учитываемых загрязнений на склонность нержавеющей сталей к межкристаллитной коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архаров В. И. В сб. «Межкристаллитная коррозия и коррозия металлов» в напряженном состоянии. М., «Машгиз», 1960, с. 3.
2. Архаров В. И. «Физ.-хим. мех. материалов», 1976, 12, № 3, с. 17.
3. McMahon C. J., Jr. «Mater. Sci. and Eng.», 1976, 25, 233.

4. Westbrook J. H. «Metallurg. Rev.», 1964, 9, 415.
5. Гликман Е. Э. Сб. «Взаимодействие дефектов и свойства металлов». Тула, 1976, с. 83.
6. Joshi A., Stein D. F. «J. Test. and Evaluat.», 1973, 1, 202.
7. Armijo J. S. «Corrosion», 1968, 24, 24.
8. Aust K. T., Iwao O. Localized Corrosion. December 6—10, 1971, Williamsburg, Virginia, p. 62.
9. Joshi A., Stein D. F. «Corrosion», 1972, 28, 321.
10. Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1975, 11, 675.
11. Armijo J. S. «Corros. Sci.», 1967, 7, 143.
12. Aust K. T., Armijo J. S., Westbrook J. H. «Trans. ASM», 1966, 59, 544.
13. Aust K. T., Armijo J. S., Westbrook J. H. «Trans. ASM», 1968, 61, 270.
14. Aust K. T., Armijo J. S., Koch E. F., Westbrook J. H. «Trans. ASM», 1967, 60, 360.
15. Левин И. А., Лозовацкая Л. П., Бурцева И. К., Замирякин Л. К. Сб. «Коррозионностойкие металлич. конструкц. материалы и их применение». М., 1974, с. 53.
16. Левин И. А., Бурцева И. К., Лозовацкая Л. П., Замирякин Л. К. «Защита металлов», 1974, 10, 3.
17. Архаров В. И. «Тр. ИФМ УФ АН СССР», 1954, вып. 14, 16.
18. Архаров В. И. «Тр. ИФМ УФ АН СССР», 1958, вып. 20, 201.
19. Архаров В. И., Вангенгейм С. Д. Сб. «Вопросы физики конденсированного состояния». Киев, «Наукова думка», 1969, с. 15.
20. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. М., «Металлургия», 1974, с. 135.
21. Новиков И. И. Дефекты кристаллического строения металлов. М., «Металлургия», 1975, с. 155.
22. Физическое металловедение. Т. 2. Ред. Р. Кан. М., «Мир», 1968.
23. Смит Мортон К. Основы физики металлов. М., «Металлургиздат», 1962, с. 143.
24. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М., «Металлургиздат», 1960, с. 109.
25. Грабский М. В. Структура границ зерен в металлах. М., «Металлургия», 1972.
26. Fortes M. A., Ralph B. «Acta metallurgica», 1967, 15, 707.
27. Progress in Metal Physics, T. 8. 1959, p. 105.
28. Seah M. P., Hondros E. D. «Scr. Met.», 1973, 7, 735.
29. Hondros E. D. Int. Colloq. on Grain Boundaries in Metals. 16—20 June, 1975. «J. Phys.» (France), 1975, 36, № 10, suppl., p. 117.
30. Hondros E. D., Seah M. P. «Scr. Met.», 1972, 6, 1007.
31. Архаров В. И. «Тр. ИФМ УФ АН СССР», 1960, вып. 23, 87.
32. Гликман Е. Э., Брувер Р. Э. «Металлофизика». Респ. межвед. сб., вып. 43, Киев, 1972, с. 42.
33. Mortimer D. A. Int. Colloq. on Grain Boundaries in Metals. 16—20 June, 1975. «J. Phys.» (France), 1975, 36, № 10, Suppl., p. 137.
34. —. «Prog. Mat. Sci.», 1972, 16, 43.
35. Low J. R., Jr. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1969, 245, 2481.
36. Lagerberg G., Josefsson A. «Acta metallurgica», 1955, 3, 236.
37. Phillips V. A. «Acta metallurgica», 1963, 11, 1139.
38. Hondros E. D. «Metal Sci.», 1967, 1, 36.
39. Hondros E. D. «Proc. Roy. Soc. (London) A.», 1965, 286, 479.
40. Гликман Е. Э., Брувер Р. Э., Сарычев К. Ю. «Докл. АН СССР», 1971, 200, 1055.
41. Mortimer D. A., Nicholas M. G. «Metal Sci.», 1976, 10, 326.
42. Guyot P., Simon J. P. Int. Colloq. on Grain Boundaries in Metals, 16—20 June, 1975. «J. Phys.» (France), 1975, 36, № 10, suppl., p. 141.
43. Westbrook J. H., Aust K. T. «Acta metallurgica», 1963, 11, 1151.
44. Assassa W., Guiraldenq P., Beaunier L., Froment M., Desestret A. «5ème Congr. eur. corros.» Paris, 1973; S. 1, 1973, 241.

45. Leggett R. D., Paxton H. W. «Corros. Sci.», 1962, 2, 211.
46. Lacombe P., Yannaquis N. «Rev. met.», 1948, 45, 68.
47. Powell B. D., Woodruff D. P. «Philos. Mag.», 1976, 34, 169.
48. Архаров В. И., Вангенгейм С. Д., Дорогань В. В., Крысова С. К., Пластовец В. Х. «Физ.-хим. мех. материалов», 1972, 8, № 5, 3.
49. Low J. R., Feustel R. G. «Acta metallurgica», 1953, 1, 185.
50. Joshi A., Stein D. F. Temper Embrittlement of Alloy Steel, STP No 499 (ASTM Publication), 1972, p. 59.
51. Stein D. F., Joshi A., Laforce R. P. «Trans. ASM», 1969, 62, 776.
52. Viswanathan R., Sherlock T. P. «Metallurg. Trans.», 1972, 3, 459.
53. Гликман Е. Э., Котышев В. Ф., Черняков Ю. П., Брувер Р. Э. «Физика металлов и металловедение», 1973, 36, 365.
54. Архаров В. И., Ивановская С. И., Колесникова Н. М., Фофанова Т. А. «Физика металлов и металловедение», 1956, 2, 57.
55. Steven W., Balajiva K. «J. Iron Steel Inst.», 1959, 193, 141.
56. Seah M. P., Hondros E. D. «Proc. Roy. Soc. (London) A.», 1973, 335, 191.
57. Aust K. T., Westbrook J. H. Lattice defects in quenched metals. New York, Acad. Press, 1965, p. 771.
58. Aust K. T., Hanneman R. E., Niessen P., Westbrook J. H. «Acta metallurgica», 1968, 16, 291.
59. Aust K. T., Armijo J. S., Koch E. F., Westbrook J. H. «Trans. ASM», 1968, 61, 270.
60. Westbrook J. H., Wood D. L. «Nature», 1961, 192, 1280.
61. Aust K. T. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1969, 245, 2117.
62. Irani J. J., Honeycombe R. W. K. «Proc. third Europ. Reg. Conf. Prague, 26.8—3.9 1964», Prague, Publ. House Czechosl. Acad. of Sci. 1965, p. 207.
63. Seybolt A. U., Westbrook J. H., Turnbull D. «Acta metallurgica», 1964, 12, 1456.
64. Johnson R. P. «Phys. Rev.», 1939, 56, 814.
65. Anthony T. R. «Acta metallurgica», 1969, 17, 603.
66. Aust K. T., Westbrook J. H. «Acta metallurgica», 1971, 19, 521.
67. Anthony T. R. «Scr. Met.», 1968, 2, 509.
68. Hanneman R. E., Anthony T. R. «Acta metallurgica», 1969, 17, 1133.
69. Anthony T. R. «Acta metallurgica», 1970, 18, 307.
70. Anthony T. R., Hanneman R. E. «Scr. Met.», 1968, 2, 611.
71. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М., «Мир», 1966, с. 15.
72. Barcovič S. J., Niessen P., Byerley J. J. «Scr. Met.», 1969, 3, 663.
73. Barcovič S. J., Hunt C. E. L., Niessen P. «J. Mater. Sci.», 1970, 5, 326.
74. Williams T. M., Stoneham A. M., Harries D. R. «Metal Sci. J.», 1976, 10, 14.
75. Grange R. A., Mitchell J. B. «Trans. ASM», 1961, 53, 157.
76. Hanneman R. E., Aust K. T. «Scr. Met.», 1968, 2, 235.
77. Inman M. C., Tipler H. R. «Metall. Rev.», 1963, 8, 105.
78. Chuan C. Chang. «Surface Sci.», 1971, 25, 53.
79. Palmberg P. W., Bohn G. K., Tracy J. C. «Appl. Phys. Lett.», 1969, 15, p. 254.
80. Dooley G. J. III, Haas T. W. «J. Metals», 1970, № 11, 17.
81. Palmberg P. W., Marcus H. L. «Trans. ASM», 1969, 62, 1016.
82. Haas T. W., Pocker D. J. «J. Vacuum Sci. and Technol.», 1974, 11, 1087.
83. Marcus H. L., Hackett L. H., Palmberg P. W. Temper Embrittlement of Alloy Steel, STP No 499 (ASTM Publication), 1972, p. 90.
84. Barnes G. J., Aldag A. W., Jerner R. C. «J. Electrochem. Soc.», 1972, 119, 684.
85. Powell B. D., Westwood H. J., Taplin D. M. R., Mykura H. «Metallurg. Trans.», 1973, 4, 2357.
86. Marcus H. L., Palmberg P. W. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1969, 245, 1664.
87. Harris L. A. «J. Appl. Phys.», 1968, 39, 1428.
88. Hazime Shimizu, Masatoshi Ono, Katsuya Nakayama, Makoto Yamada. «J. Appl. Phys.», 1974, Suppl. 2, Pt. 1, p. 351.

89. Feng H. C., Wilson E. A., McMahon C. J., Jr. Proc. 3rd Int. Conf. on Strength Metals and Alloys, Cambridge, 1973, Vol. 1, paper 26, p. 129.
90. Smith C. L., Low J. R. Jr. «Metallurg. Trans.», 1974, 5, 279.
91. Joshi A., Palmberg P. W., Stein D. F. «Metallurg. Trans.», 1975, 6A, 2160.
92. Krahe P. R., Guttman M. «Scr. Met.», 1973, 7, 387.
93. Inoue T., Yamamoto K., Sekiguchi S. «Trans. Iron and Steel Inst. Japan», 1974, 14, 372.
94. Viswanathan R. «Metallurg. Trans.», 1971, 2, 809.
95. Ohtani H., Feng H. C., McMahon C. J. Jr. «Metallurg. Trans.», 1974, 5, 516.
96. McIntosh A. B. «Chem. and ind.», 1957, p. 687.
97. Брук Б. И. Автордиографическое исследование металлов, применяемых в судостроении. Л., «Судостроение», 1966, с. 38.
98. Приборы и методы физического металловедения. Перевод с англ. Вып. 2. М., «Мир», 1974, с. 131.
99. Hondros E. D., Seah M. P., Lea C. «Metals and Materials», 1976, № 1, 26.
100. Ohtani H., Feng H. C., McMahon C. J., Jr., Mulford R. A. «Metallurg. Trans.», 1976, 7A, 87.
101. Inman M. C., Tipler H. P. «Acta metallurgica», 1959, 7, 221.
102. Архаров В. И., Гайсинская А. М., Мархасин Е. С., Дзяговец В. И. «Металлы», 1974, № 4, с. 126.
103. Андреев И. А., Полин И. В. «Тр. ЦНИИ транспортного машиностроения», 1947, № 1, с. 17.
104. Wayman M. L., Gray J. T. «Acta metallurgica», 1974, 22, 349.
105. Архаров В. И., Герасимов А. Ф., Грузин П. Л. «Физика металлов и металловедение», 1956, 2, 294.
106. Архаров В. И., Гольдштейн Т. Ю. «Тр. ИФМ УФ АН СССР», 1950, вып. 11, 114.
107. Ainslie N. G., Hoffman R. E., Beybolt A. U. «Acta metallurgica», 1960, 8, 523.
108. Coulomb P., Leymonie C., Lacombe P. «Acta metallurgica», 1959, 7, 691.
109. Leymonie C., Coulomb P., Lacombe P. «C. r. Acad. Sci.», 1957, 245, 931.
110. Гарбер Р. И. Тр. I Всесоюз. совещания по автононной микроскопии. Харьков, 1976, с. 3.
111. Брувер Р. Э., Гликман Е. Э., Красов А. А., Трубин С. В., Кригер О. С., Чельшиев Н. А. «Физика металлов и металловедение», 1976, 42, 884.
112. Inman M. C., Tipler H. R. «Acta metallurgica», 1958, 6, 73.
113. Ефимов А. И., Земский С. В. «Сб. трудов ин-та металлофизики АН УССР», Вып. 20. 1964, с. 171.
114. Williams T. M., Harries D. R., Furnival J. «J. Iron Steel Inst.», 1972, 210, 351.
115. Гринберг Е. М. Сб. «Вопросы металловедения и физики металлов». Вып. 2. Тула, Тульский политехн. ин-т, 1974, с. 90.
116. Vilpponen K. O., Salmela A. E. «Scand. J. Met.», 1974, 3, 212.
117. Jandeska W. F., Jr., Morral J. E. «Metallurg. Trans.», 1972, 3, 2933.
118. Городецкий В. И., Земский С. В., Лукшинов В. С. Сб. «Изотопы в СССР». М., Атомиздат, 1975, № 44, с. 64.
119. Алаликина А. А., Анисимова М. С., Брук Б. И., Тихомиров В. В., Шахназаров Ю. В. «Тр. Сев.-зап. заочн. политехн. ин-та», 1972, № 21, с. 48.
120. Colombier L., Hochmann J., Bourrat J. «C. r. Acad. Sci.», 1957, 245, 1135.
121. Garnish J. D., Hughes J. D. H. «J. Inst. Metals», 1973, 101, 108.
122. Stein D. F. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1967, 239, 1721.
123. Thompson B. A. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1960, 218, 228.
124. Schultz W. W. Symposium on Applied Radiation and Radioisotope Testing, Am. Soc. Test. Mat., Spec. Techn. Publ. № 268, Philadelphia, 1959, p. 15.
125. «Electron Microscopy 1974, Vol. 1. Physical Abstrs, Pap. 8th Int. Congr., Canberra, 1974», Canberra, p. 86.
126. Боровский И. Б., Водоватов Ф. Ф., Жуков А. А., Черепин В. Т. Локальные методы анализа материалов. М., «Металлургия», 1973, с. 210.
127. Жданов Г. С. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, 1962, с. 135.
128. Смолмен Р., Ашби К. Современная металлография. М., Атомиздат, 1970, с. 194.
129. Turner P. J., Regan B. J., Southon M. J. «Vacuum», 1972, 22, 443.
130. Coriou H., Desestret A., Grall L., Hochmann J. «C. r. Acad. Sci.», 1962, 254, 4467.
131. Brandon D. G., Ralph B., Ranganathan S., Wald M. S. «Acta metallurgica», 1964, 12, 813.
132. Smith D. A., Smith G. D. W. Proc. 3rd Int. Conf. on Strength Metals and Alloys, Cambridge, 1973, 1, 144.
133. Müller E. W. «Naturwissenschaften», 1970, 57, 222.
134. Brenner S. S., Goodman S. R. «Scr. Met.», 1971, 5, 865.
135. Turner P. J., Papazian J. M. «Metal Sci. J.», 1973, 7, 81.
136. Samuel P., Quarrell A. G. «J. Iron Steel Inst.», 1956, 182, 20.
137. Phillips V. A. «Acta metallurgica», 1963, 11, 1139.
138. Pichard C., Rieu J., Goux C. «Metallography», 1975, 8, 439.
139. Гликман Е. Э., Пигузов Ю. В. Сб. «Аналитические возможности метода внутреннего трения». М., «Наука», 1973, с. 75.
140. Jacquet P. A. «C. r. Acad. sci.», 1963, 256, 664.
141. Dix E. H. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1940, 137, 11.
142. — Proc. Amer. Soc. Test. Materials (discussion); 1941, 41, 928.
143. McLean D., Northcott L. «J. Iron Steel Inst.», 1948, 158, 169.
144. Mott B. W. Micro-Indentation Hardness Testing. London, Butterworth Scientific Publication, 1956, p. 204.
145. Савкина Л. Я., Земский Л. Я. Сб. «Качественные стали и сплавы». М., «Металлургия», 1976, № 1, с. 64.
146. Брувер Р. Э., Гликман Е. Э., Радугина Л. А., Чельшиев Н. А. «Физика металлов и металловедение», 1973, 36, 1093.
147. Архаров В. И., Скорняков Н. Н. «Докл. АН СССР», 1953, 89, 841.
148. Архаров В. И., Скорняков Н. Н. «Тр. ИФМ УФ АН СССР», 1955, вып. 16, с. 75.
149. Архаров В. И., Борисов Б. С., Вангенгейм С. Д. «Физика металлов и металловедение», 1960, 10, 367.
150. Архаров В. И., Борисов Б. С., Вангенгейм С. Д. «Физика металлов и металловедение», 1961, 11, 388.
151. Архаров В. И., Варской Б. Н., Скорняков Н. Н. «Докл. АН СССР», 1953, 89, 1003.
152. Lea C., Seah M. P. «Scr. Met.», 1975, 9, 583.
153. Seah M. P., Lea C. «Philos. Mag.», 1975, 31, 627.
154. Roth T. A. «Materials Sci. and Eng.», 1975, 18, 183.
155. Taylor N. J. «J. Vacuum Sci. and Technol.», 1969, 6, 241.
156. Bishop H. E., Riviere J. C. «Acta metallurgica», 1970, 18, 813.
157. Grabke H. J., Tauber G., Viefhaus H. «Scr. Met.», 1975, 9, 1181.
158. Бернштейн М. Л., Займовский В. А. Структура и механические свойства металлов. М., «Металлургия», 1970, с. 264.
159. Шматов В. Т., Гринь А. В. «Физика металлов и металловедение», 1959, 8, 827.
160. Робинсон П., Роллингс Р. Сб. «Внутреннее трение металлов». М., Металлургиздат, 1963, с. 89.
161. Постников В. С. «Внутреннее трение в металлах», М., «Металлургия», 1969, с. 182.
162. Кэ Т. С. «J. Appl. Phys.», 1949, 20, 1226.
163. Гринев В. Н., Ефимов А. И., Кушнерова Н. П. Сб. «Прочность и пластичность металлов и сплавов». Вып. 23. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 47.
164. Roberts J. T. A. «Metallurg. Trans.», 1970, 9, 2487.
165. Pearson S., Rotherham L. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1956, 206, 894.
166. Грдина Ю. В., Гликман Е. Э., Пигузов Ю. В. «Физика металлов и металловедение», 1966, 21, 575.

167. Грдина Ю. В., Гликман Е. Э., Пизгунов Ю. П. Сб. «Внутреннее трение в металлах и сплавах». М., «Наука», 1966, с. 91.
168. Osozawa K., Bohnenkamp K., Engell H. J. «Corros. Sci.», 1966, 6, 421.
169. Coriou H., Desestret A., Grall L., Hochmann J. «Mem. Sci. Rev. Metallur.», 1964, 61, 177.
170. Левин И. А. Тр. ГИАП. Вып. 18. М., Госхимиздат, 1973, с. 78.
171. Armijo J. S., Wilde B. E. «Corros. Sci.», 1968, 8, 649.
172. Волкова Л. М., Бурцева И. К., Плясунов В. Д., Красильщиков А. И. Труды ГИАП, Вып. 12. М., Госхимиздат, 1961, с. 400.
173. Кузуб В. С., Цинман А. И., Кузуб Л. Г., Дологова Т. С. «Ж. прикл. химии», 1962, 35, 2794.
174. Czyski W., Malkiewicz T., Czyrska-Filemonowicz A., Wyszomirski W. «Arch. Hutn.», 1976, 21, 349.
175. Streicher M. A. «J. Electrochem. Soc.», 1959, 106, 161.
176. Coriou H., Hure J., Plante G. «Electrochem. acta», 1961, 5, 105.
177. Миролюбов Е. Н., Разыграев В. П. «Защита металлов», 1966, 2, 636.
178. Armijo J. S. «Corros. Sci.», 1965, 21, 235.
179. Волюкова И. Г., Кристалл М. И., Шишилов В. Д. Тезисы докл. к науч.-техн. семинару «Коррозионная стойкость новых сталей и сплавов и ускоренные методы их контроля на межкристаллитную коррозию». М., ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1976, с. 53.
180. De Long W. B. Symposium on Evaluation Tests for Stainless Steels, ASTM Spec. Techn. Publ. № 93, 1949, p. 211.
181. Wilson F. G. «British. Corros. J.», 1971, 6, 100.
182. Куртенов М. М., Грязнова А. С. «Докл. АН СССР», 1960, 135, 899.
183. Миролюбов Е. Н., Куртенов М. М. Сб. «Коррозия металлов и сплавов». М., «Металлургия», 1965, 103.
184. Куртенов М. М. «Атомная энергия», 1965, 19, 153.
185. Куртенов М. М., Акимов Г. В. «Докл. АН СССР», 1952, 87, 795.
186. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. «Докл. АН СССР», 1954, 98, 435.
187. Батраков В. П. «Докл. АН СССР», 1954, 99, 97.
188. Shirley H. T., Truman J. E. «J. Iron Steel Inst.», 1952, 171, 354.
189. Truman J. E. «J. Appl. Chem.», 1954, 4, 273.
190. Streicher M. A. «Werkstoffe und Korrosion», 1954, 5, 363.
191. Froment M. Int. Colloq. on Grain Boundaries in Metals. 16—20 June, 1975. «J. Phys.» (France), 1975, 36, № 10, Suppl., p. 371.
192. Куртенов М. М., Акимов Г. В., Бардиж Н. Н. «Докл. АН СССР», 1952, 87, 625.
193. Bernhardsson Sven-Olof, Blom Uno. «5^{eme} Congr. eur. corros.», Paris, 1973, S. 1., 1973, 129.
194. Blom Uno, Bengt Kvarnback. «Materials Performance», 1975, 14, № 7, 43.
195. ГОСТ 5632-72. Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие и жаропрочные. М., 1974.
196. Шаронова Т. Н., Васильева Н. М., Жадан Т. А., Брусенцова В. М. Сб. «Коррозионностойкие металлич. конструкц. материалы и их применение». М., 1974, с. 43.
197. Жадан Т. А., Шаронова Т. Н., Антонова Л. Г. Сб. «Спец. стали и сплавы». Вып. 3. М., «Металлургия», 1974, с. 97.
198. Жадан Т. А. Тезисы докл. науч.-техн. совещания «Новые коррозионностойкие сплавы для химического машиностроения». Рустави, 1975, с. 29.
199. Жадан Т. А. «Металловедение и термич. обработка металлов», 1976, № 5, 30.
200. Rhodin T. N. «Corrosion», 1956, 12, 1231.
201. Wilde B. E., Armijo J. S. «Corrosion», 1968, 24, 393.
202. Левин И. А., Бурцева И. К., Лозовацкая Л. П. Тезисы докл. к науч.-техн. семинару «Коррозионная стойкость новых сталей и сплавов и ускоренные методы их контроля на межкристаллитную коррозию». М., ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1976, с. 37.
203. Левин И. А., Бурцева И. К., Лозовацкая Л. П. Тезисы докл. науч.-техн. совещания «Новые коррозионностойкие сплавы для химического машиностроения». Рустави, 1975, с. 16.
204. Левин И. А., Бурцева И. К., Лозовацкая Л. П., Хохлова И. М. «Сб. докл. II Международной науч.-техн. конференции по проблеме СЭВ «Разработка мер защиты металлов от коррозии», Прага, 21—26.4.1975, секция I, с. 253.
205. Замирякин Л. К., Жердев А. М. «Автомат. сварка», 1968, № 8, 34.
206. Гуляев А. П., Чулкова В. М. Сб. «Коррозионностойкие металлич. конструкц. материалы и их применение». М., 1974, с. 49.
207. Гуляев А. П., Чулкова В. М. «Защита металлов», 1976, 12, 287.
208. Фельдгандлер Э. Г., Савкина Л. Я. «Спец. стали и сплавы». Вып. 2. М., «Металлургия», 1973, с. 24.
209. Савкина Л. Я. Автореф. диссертации канд. техн. н. М., ЦНИИЧЕРМЕТ, 1976.
210. Heger J. J., Hamilton J. L. «Corrosion», 1955, 11, 22.
211. Погодин В. П., Богоявленский В. Л., Сентюров В. П. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющей сталей в водных средах. М., Атомиздат, 1970, с. 71.
212. Левитин В. В. «Физика металлов и металловедение», 1961, 11, 392.
213. Савкина Л. Я., Фельдгандлер Э. Г. Тезисы докл. к науч.-техн. семинару «Коррозионная стойкость новых сталей и сплавов и ускоренные методы их контроля на межкристаллитную коррозию». М., ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1976, с. 39.
214. Левитин В. В., Сырейщикова В. И. «Металловедение и термич. обработка металлов», 1960, № 8, 20.
215. Колотыркин Я. М., Князева В. М., Плассеев А. В., Бабич С. Г., Чигал В., Кашиова И. Сб. докл. II Международной науч.-техн. конференции по проблеме СЭВ «Разработка мер защиты металлов от коррозии», Прага, 21—26.4.1975, секция I, с. 219.
216. Колотыркин Я. М., Князева В. М. Сб. «Итоги науки и техники», Сер. «Коррозия и защита от коррозии». Т. 3. М., ВИНТИ, 1974, с. 5.
217. Косый Г. Г., Кузуб В. С. «Защита металлов», 1965, 1, 42.
218. Desestret A., Froment M., Guiraldeng P. «Int. Soc. Electrochem. 23rd meet. Symp. Electrochem. Eng. and Symp. Accelerated Corros. Testing Electrochem. Meth. Stockholm, 1972, Extend Abstrs. Stockholm, 1972, p. 87.
219. Плассеев А. В., Савкина Л. Я., Князева В. М., Колотыркин Я. М., Фельдгандлер Э. Г., Родин Н. Н. «Защита металлов», 1975, 11, 410.
220. Banerjee B. R., Dulis E. J., Hauser J. J. «Trans. ASM», 1968, 61, 103.
221. Kegg G. R., Silcock J. M., West D. R. F. «Metal Sci. J.», 1974, 8, 337.
222. Irvine K. J., Llewellyn D. T., Pickering F. B. «J. Iron Steel Inst.», 1961, 199, 153.
223. Steiner A. «Pr. Inst. hutn.», 1973, № 5, 255.
224. Заславская Л. В., Лашко Н. Ф., Платонова А. Ф., Попова Н. М. Сб. «Фазовый состав, структура и св-ва легированных сталей и сплавов». М. «Машиностроение», 1965, с. 139.
225. Чигал В. Межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей. Л., «Химия», 1969, с. 85.
226. Carroll K. G., Darken L. S., Filer E. W., Zwell L. «Nature», 1975, 174, 978.
227. Васильева Н. М., Шаронова Т. Н., Маслова Т. М., Белобородова И. Н., Фетисова Т. В. Тр. ГИАП. Вып. 18. М., 1973, с. 17.
228. Dillon C. P. «Corrosion», 1960, 16, 433t.
229. Ульямин Е. А., Туханов Д. Г. «Спец. стали и сплавы». Вып. 1. М., «Металлургия», 1972, с. 97.
230. Новожиленова С. М., Бабаков А. А. «Металловедение и термич. обработка металлов», 1968, № 11, с. 10.
231. Приданцев М. В., Беликова Э. И., Назаров Е. Г. «Спец. стали и сплавы». Вып. 27. М., Metallurgizdat, 1962, с. 93.

СОДЕРЖАНИЕ

Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман. Роль неметаллических включений в коррозионных процессах	
1. Введение	5
2. Неметаллические включения и питтинговая коррозия	7
3. Локальное растворение металла у неметаллических включений	21
4. Локальное растворение металла у неметаллических включений и общая коррозия	24
5. Механизмы локального растворения и питтинговая коррозия металла у неметаллических включений	31
5.1. Локальная деформация	32
5.2. Активирующее действие продуктов растворения включений	35
6. Неметаллические включения и другие виды коррозии	44
7. Заключение	47
Литература	48
Н. Д. Томашов. Коррозионностойкие титановые сплавы	
1. Введение	53
2. Электрохимическая характеристика титана	56
3. Различные типы титановых сплавов [3, 4, 21—24]	59
4. Основные принципы создания коррозионностойких сплавов на основе титана	63
5. Легирование, непосредственно повышающее пассивность титана	69
5.1. Сплавы Ti—Ta, Ti—Nb, Ti—Ta—Nb	70
5.2. Сплавы Ti—Zr и Ti—Hf	73
5.3. Сплавы Ti—Mo	74
5.4. Тройные сплавы Ti—Mo—M	79
5.5. Сплавы Ti—V, Ti—Cr и Ti—Fe	79
5.6. Сплавы Ti—Al и Ti—Si	83
5.7. Сплавы Ti—Mo—Nb—Zr	83
6. Катодно легированные сплавы на основе титана	91
7. Локальная коррозия титановых сплавов	105
7.1. Коррозионное растрескивание	105
7.2. Питтинговая коррозия	110
7.3. Щелевая коррозия	114
8. Металлокерамические и композиционные титановые сплавы	117
9. Поверхностное легирование титана	121
10. Титановые сплавы для нерастворимых анодов	124
11. Заключение	128
Литература	130
Г. М. Флорианович. Механизм активного растворения металлов группы железа	
1. Введение	136
2. Растворение через стадии с участием компонентов раствора	137
2.1. Основная схема процесса с участием ионов OH ⁻	137
2.2. Участие в реакции частиц различной природы	143

2.2.1. Участие компонентов раствора в параллельных реакциях	146
2.2.2. Участие компонентов раствора в последовательных стадиях	149
2.3. Роль конкурирующей адсорбции компонентов раствора в процессе растворения	152
3. Влияние различных факторов на кинетику активного растворения металлов группы железа	161
4. Анодное поведение в условиях образования солевых осадков	169
5. Растворение по химическому механизму	172
Литература	176
Я. М. Колотыркин, О. В. Каспарова. Сегрегация примесей на границах зерен и межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей	
1. Введение	180
2. Равновесная сегрегация	181
3. Неравновесная сегрегация	187
4. Методы обнаружения сегрегаций примесей по границам зерен	190
4.1. Прямые методы	190
4.1.1. Оже-спектроскопия	190
4.1.2. Химическое травление	193
4.1.3. Метод автордиографии	194
4.1.4. Активационный анализ	194
4.1.5. Микрорентгеноспектральный анализ	195
4.1.6. Автоионная микроскопия	195
4.2. Косвенные методы	196
4.2.1. Металлографический анализ	196
4.2.2. Измерение электродных потенциалов	197
4.2.3. Измерение микротвердости	198
4.2.4. Измерение параметра решетки твердого раствора	198
4.2.5. Оценка степени зернограничной сегрегации примесей по их равновесной поверхностной сегрегации	199
4.2.6. Измерение внутреннего трения	200
5. Влияние сегрегаций примесей по границам зерен на межкристаллитную коррозию нержавеющей сталей	201
6. Заключение	211
Литература	211

Технический редактор З. А. Прусакова

В набор 23/IX-1977 г. Подписано в печать 24/III-1978 г. Т—07405 Формат 60×90^{1/16}
л. 13,75 Уч.-изд. л. 15,37 Тираж 1600 экз. Цена 1 р. 20 к. Заказ 8442

Государственный издательский комбинат ВИНТИ, Люберцы, Октябрьский проспект, 403