

Министерство образования и науки Российской Федерации
Тольяттинский государственный университет
Институт машиностроения
Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»

Р.С. Лучкин

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (структурные и химические факторы)

Электронное учебное пособие

ISBN 978-5-8259-1160-1

**© ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет», 2017**

УДК 620.197:669.017

ББК 34.66

Рецензент:

д-р техн. наук, профессор Тольяттинского государственного университета *В.П. Сидоров*.

Лучкин, Р.С. Коррозия и защита металлических материалов (структурные и химические факторы) : электронное учебное пособие / Р.С. Лучкин. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2017. – 1 оптический диск.

В учебном пособии рассмотрены основные закономерности электрохимической коррозии металлических материалов. Описаны характерные виды разрушения металлов в электролитах: контактная и щелевая коррозия, межкристаллитная коррозия, коррозионное растрескивание, коррозионная усталость, факторы и механизмы коррозионного разрушения. Представлены основные современные методы защиты металлических материалов от коррозии.

Предназначено для студентов магистратуры направления подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов». Может быть полезно для студентов магистратуры машиностроительных направлений.

Деривативное текстовое электронное издание; в основе использовано печатное издание: Лучкин, Р.С. Коррозия и защита металлических материалов (структурные и химические факторы) : учебно-методическое пособие. Тольятти, ТГУ, 2008. 289 с.

Рекомендовано к изданию методической комиссией автомеханического института Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8; PIII 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», 2017



Редактор *Т.Д. Савенкова*
Технический редактор *Н.П. Крюкова*
Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*
Художественное оформление, компьютерное
проектирование: *И.В. Карасев, Г.В. Карасева*

В оформлении пособия использовано фото
с интернет-сайта [www:pixabay.com](http://www.pixabay.com)

Дата подписания к использованию 24.05.2017.

Объем издания 5,5 Мб.

Комплектация издания: компакт-диск, первичная упаковка.

Заказ № 1-109-15.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,
тел. 8 (8482) 53-91-47, www.tltsu.ru

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ	10
2. ФАКТОРЫ КОРРОЗИИ	61
3. ВИДЫ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ	65
3.1. Контактная коррозия	67
3.2. Щелевая коррозия	73
3.3. Питтинговая и язвенная коррозия	76
3.4. Межкристаллитная коррозия	86
3.5. Коррозионное растрескивание (КР)	100
3.6. Расслаивающая коррозия	149
3.7. Атмосферная коррозия	150
3.8. Коррозионная усталость	151
3.9. Фреттинг-коррозия	169
3.10. Коррозионная кавитация	177
3.11. Микробиологическая коррозия	178
4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	181
4.1. Железоуглеродистые сплавы	181
4.2. Алюминиевые сплавы	222
4.3. Титан и его сплавы	233
4.4. Медь и ее сплавы	238
5. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ	246
Библиографический список	263
Приложение 1	264
Приложение 2	268

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия (лат. *corrosio* – разъедание) металлов определяется как процесс (или результат) самопроизвольного разрушения металлов при их химическом, электрохимическом или биохимическом взаимодействии с окружающей средой, в результате которого атомы металлов и сплавов, а также металлические изделия и конструкции из металлического состояния переходят в химические соединения.

Как известно, экономические потери от коррозии в промышленно развитых странах достигли размеров, сравнимых с вложениями в развитие крупных отраслей производства и даже превосходящих их. По статистическим данным, безвозвратные потери составляют 8–12 % от первоначальной массы металла. Суммарно в большинстве стран потери от коррозии составляют 4–6 % национального дохода. По данным 1975 года, суммарные потери от коррозии составили: в США – 15 млрд долларов, в ФРГ – 7 млрд марок и в Англии – 1 млрд 365 млн фунтов стерлингов, что эквивалентно 3,5 % валового национального дохода.

В настоящее время общий металлофонд Российской Федерации составляет 1,6 млрд т (табл. В.1). При этом 40–50 % машин и сооружений работают в агрессивных средах, 30 % – в слабо агрессивных и только для ≈ 10 % не требуется активная антикоррозионная защита.

Таблица В.1

Распределение металлофонда Российской Федерации по отраслям (млн т)

Общий	1600
Промышленность	750
Транспорт	400
Сельское хозяйство	150
Прочие конструкции	300

В настоящее время проблема коррозии усугубляется резким старением основного металлофонда, физическим и моральным износом, совершенно недостаточной степенью возобновляемости и реконструкции (реконструкции, ремонта) (табл. В.2).

Большую часть составляют потери косвенные, связанные с вынужденным простоем производства, снижением мощности действу-

ющего оборудования, потерей или снижением качества выпускаемой продукции из-за загрязнения ее продуктами коррозии, ухудшением условий труда. Известны случаи, когда коррозия технологического оборудования или средств транспорта явилась причиной серьезных аварий, сопровождавшихся человеческими жертвами.

Таблица В.2

Деградация существующих металлических конструкций

Конструкции	В эксплуатации	Требуют ремонта или замены
Городские мосты, путепроводы, туннели	22 тыс. ед.	40 %
Водопроводные и канализационные сети	270 тыс. км	>30 %
Оборудование котельных и ТЭЦ	—	35 %
Магистральные:		
— нефтепроводы	49,6 тыс. км	>> объема вновь сооружаемых
— газопроводы	150 тыс. км	
— резервуары	>40 тыс. ед.	
Трубопроводные сети г. Москвы:		
— теплоснабжения	8 тыс. км	>50 %
— газоснабжения	6 тыс. км	3 %

Эксплуатационная надежность конструкций находится под угрозой. Это относится, например, к подземным водопроводам, которые могут выходить из строя из-за коррозии. Другими примерами могут быть: электронное оборудование, на важные контрольные функции которого может повлиять коррозия; морские нефтяные платформы, работающие в чрезвычайно агрессивных условиях; ядерные электростанции, где коррозионные повреждения могут привести к дорогостоящим авариям, в некоторых случаях абсолютно недопустимым с точки зрения безопасности. Перерывы производства, вызываемые коррозией, приобретают все более серьезное значение для общества, поскольку используются все более сложные конструкции.

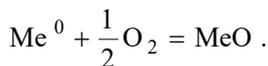
Кроме того, необходимо помнить о потерях природных ресурсов. Коррозия приводит к потерям энергии, главным образом той, которая затрачивается в процессе производства металлов из руд. Однако могут теряться и металлы. Как правило, металлы не удается заново получить с приемлемым энергетическим выходом из коррозионных продуктов, которые разносятся водой и ветром.

Может пострадать окружающая среда: например, в результате коррозии нефтяных цистерн и трубопроводов может возникнуть угроза загрязнения грунтовых вод.

Процесс коррозии и его механизм в значительной мере зависят от среды, в которой коррозия протекает. Различают два основных вида коррозии — химическую и электрохимическую.

Коррозия является химической, если после разрыва металлической связи атомы металла непосредственно соединяются химической связью с теми атомами или группами атомов, которые входят в состав окислителей, отнимающих валентные электроны металла. Процесс химической коррозии можно рассматривать как окисление, поскольку образующиеся продукты коррозии — химические соединения, содержащие металл в окисленной форме. В этом случае разрушение металла происходит вследствие его непосредственной реакции со средой — неэлектролитом (например, разрушение лопаток и других элементов турбин в контакте с горячими газами, коррозия греющих элементов электрических печей, коррозия резервуаров, коммуникаций и химических реакторов, вызванная действием таких газов, как H_2S , H_2 , CO , CO_2 , Cl_2 , NH_3 , перегретый водяной пар и др.). Среди многих случаев химической коррозии наибольшее значение с точки зрения наносимого экономике ущерба имеет газовая коррозия, т. е. окисление металлов в атмосфере сухих газов при высокой температуре.

Наиболее распространенным процессом газовой коррозии является окисление металла кислородом, находящимся в газах:



В практике чаще всего встречаются разрушения металлических конструкций вследствие электрохимической коррозии. В отличие от химической электрохимическая реакция включает хотя бы одну стадию, связанную с переносом электронов через границу раздела «электрод — раствор».

Этот вид коррозии возникает в растворах электролитов, причем ему сопутствуют протекающие на поверхности металла электрохимические процессы: окислительный — растворение металла

и восстановительный — электрохимическое восстановление компонентов среды.

Применение промышленных материалов неизбежно приводит к необходимости учета реального строения материала или металлоизделия, унаследовавшего те или иные черты предшествующей технологии. При этом следует принимать во внимание электрохимическую гетерогенность материала, вызывающую локализацию коррозии, которая, в свою очередь, представляет большую опасность, несмотря на малые общие материальные потери. В последнее время опасность коррозионного повреждения конструкций еще более возросла в связи с широким использованием ряда новых металлов (прежде всего — легированных сталей и алюминиевых сплавов), не всегда обладающих достаточной коррозионной стойкостью, а также ввиду резкой интенсификации режимов эксплуатации конструкций.

По мнению В.В. Скорчеллетти, термин «коррозия» имеет не столько научное, сколько инженерное значение. Коррозия металла в высшей степени междисциплинарная область исследований. Ввиду того что коррозия включает химические превращения, для лучшего понимания коррозионных реакций необходимо знать основы химии, и особенно электрохимии, так как коррозионные процессы по большей части являются электрохимическими. Поскольку структура и состав металла зачастую определяют коррозионное поведение, надо быть знакомым с основами металлургии. Следовательно, химия и металлургия составляют фундамент при изучении коррозии.

Естественно, что предотвращение нежелательных явлений или управление ими невозможно без детального знания причин их возникновения и механизмов протекания. Мероприятия по борьбе с коррозией металлов не могут быть осуществлены в достаточно широких масштабах без подготовки специалистов в области теории коррозии, средств и способов защиты.

Основная цель курса — формирование у студентов системы знаний по обоснованию и реализации ресурсосберегающих решений при выборе конструкционных материалов и защите их от коррозии во всех сферах природной и производственной деятельности.

В результате изучения дисциплины студенты должны *знать*:

- основы теории коррозионных процессов в газовых и жидких электропроводящих средах;
- общие сведения о состоянии и изменении свойств конструкционных материалов под влиянием техногенных и антропогенных факторов;
- основные источники коррозионного воздействия на конструкционные материалы при строительной и производственной деятельности, их качественные и количественные характеристики, методы и способы прогнозирования надежности оборудования и последствий коррозионного воздействия;
- концепцию комплексного обеспечения защиты металлов от коррозии;

уметь:

- определить характер влияния окружающей или производственной среды на закономерности протекания коррозионных процессов;
- количественно оценить потери, связанные с коррозионными разрушениями; выбрать способы, средства и критерии получения информации о состоянии объекта;
- выбрать конструкционный коррозионно-стойкий материал;
- обосновать конструкции изделий и комплекс мероприятий по защите оборудования от агрессивного воздействия окружающей среды.

1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Известно, что большинство металлов (кроме золота, платины, серебра, ртути) встречаются в природе в ионном состоянии — в форме оксидов, сульфидов, карбонатов, силикатов и других соединений, называемых обычно рудами металлов. Учитывая, что все самопроизвольные природные процессы идут в направлении устойчивых состояний, можно заключить, что ионное состояние для большинства металлов является более устойчивым, энергетически более выгодным, так как характеризуется меньшей внутренней энергией, чем состояние элементарного металла. Причиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в среде электролита. Самопроизвольное протекание коррозионных процессов за счет внутренней энергии металлов, в подавляющем большинстве случаев — без подведения энергии от какого-либо внешнего ее источника (при механической обработке, трении, кавитации требуются затраты внешней энергии), сопровождается переходом металлов в термодинамически более стабильные продукты разрушения (оксиды, гидроксиды, основные соли).

На извлечение металлов из руд или минералов расходуется известное количество энергии. Metallургическая промышленность, используя природные соединения металлических элементов, осуществляет восстановление металлов до свободного состояния, т. е. переводит их на более высокий энергетический уровень (рис. 1.1). Получая металлы в доменных, плавильных печах и т. п., их переводят из стабильного состояния в руде в металлическое состояние, которое в большинстве практических случаев нестабильно. Поэтому для большинства металлов, контактирующих с атмосферой, существует движущая сила, стремящаяся превратить их в стабильные соединения, подобные тем, которые находятся в рудах. Вообще, когда металл корродирует, происходит его «возврат» в состояние руды. Например, в результате ржавления стали железо превращается в соединения железа (II) / железа (III), такие как оксиды и гидроксиды (ржавчина), идентичные таким минералам, как магнетит (Fe_3O_4) или лимонит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

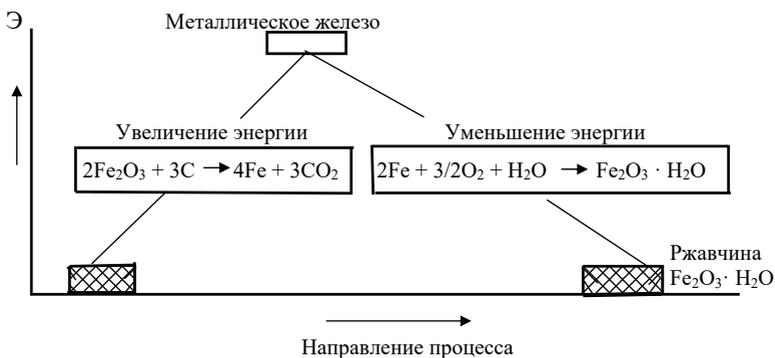


Рис. 1.1. Схема восстановления металла из руд и последующего его окисления (коррозии); Э – условный уровень энергии

Предпосылкой того, что металл в данном состоянии (Me , Me^{n+} или Me_2O_n) самопроизвольно вступит в реакцию и перейдет в другое состояние, является выделение энергии при протекании реакции, т. е. наличие термодинамической движущей силы реакции. Если бы реакция превращения требовала подвода энергии, то это означало бы, что превращение не может происходить самопроизвольно или, другими словами, что у него нет термодинамической движущей силы. В этом случае металл при имеющихся условиях термодинамически устойчив.

Но в условиях эксплуатации металлы подвергаются действию окислителей и самопроизвольно возвращаются в более стабильное – окисленное – состояние. В результате коррозионного разрушения металлы снова переходят в оксиды, сульфиды, карбонаты и другие свойственные им природные соединения. Процесс коррозии приводит к восстановлению исходных соединений, термодинамически более устойчивых по сравнению с чистыми металлами. Он протекает с уменьшением свободной энергии и поэтому совершается самопроизвольно.

Свободный металл, контактирующий с агрессивной средой, также стремится перейти в энергетически более выгодное состояние с меньшим запасом энергии, т. е. образовать соединение, в котором он находится в ионном состоянии (оксид, соль и т. д.). Совершенно чистая поверхность металла является носителем значительного

неизрасходованного запаса свободной энергии и обладает высокой адсорбционной способностью, вследствие чего на воздухе почти мгновенно покрывается пленкой хемосорбированных окислительных компонентов воздуха (O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 и Cl_2). Хемосорбированная пленка, как правило, переходит в мономолекулярный слой оксидной пленки. Например, железо при контакте с водой, содержащей газообразный кислород, превращается в оксид типа $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, называемый ржавчиной. При дальнейшем взаимодействии металла с окислителем пленка увеличивается и может достигать видимых размеров (свыше 5000 \AA).

При определенных условиях, когда запас внутренней энергии металлов значителен, коррозионные разрушения могут протекать с большими скоростями.

По коррозионной стойкости индивидуальные металлы очень различаются между собой. Платина, золото и другие благородные металлы обладают высокой коррозионной стойкостью в большинстве используемых в современной технике агрессивных сред. Хорошей стойкостью во многих средах обладают титан, хром, а железо, цинк, магний активно корродируют. Однако высокая стоимость и малая доступность благородных металлов полностью исключают возможность их широкого использования в качестве основных конструкционных материалов современной техники. В известной мере это относится также к титану и хрому.

Практически все промышленные металлические сплавы разрушаются в агрессивных средах, поэтому ставить задачу создания абсолютно стойкой против коррозии конструкции неправомерно. Речь должна идти о путях и мерах существенного уменьшения коррозионного износа.

Механизм коррозии определяется термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические факторы определяют склонность металла к коррозии, а кинетические — скорость ее протекания. Прежде чем исследовать особенности коррозии, следует ответить на вопрос, относящийся к сфере термодинамики: какие свойства металла и окружающей его среды определяют возможность коррозии? Термодинамические величины, которыми это определяется, не зависят существенно от состояния поверхности

раздела металл – среда, в том числе от изменения формы поверхности металла при неравномерной коррозии. Они зависят только от типа фаз, из которых состоит рассматриваемая система, вида протекающей химической реакции, давления (или объема) и температуры. Поэтому с точки зрения природы реакций, протекающих при различных видах коррозионного разрушения, одни и те же общие термодинамические закономерности справедливы для всех видов электрохимической коррозии.

Следует подчеркнуть, что термодинамика рассматривает вопрос только о возможности процесса (в том числе и коррозионного) при отсутствии сопротивления ему, поэтому термодинамические расчеты не определяют кинетику коррозии. Однако термодинамическое рассмотрение позволяет не только установить принципиальную возможность или невозможность коррозионной реакции, но и в сочетании с дополнительными, нетермодинамическими данными оно часто позволяет высказать соображения и о скорости коррозии.

Физико-химические особенности систем (поверхность металла – водная среда) характеризуются термодинамическими параметрами состояния, которые дают наиболее общую характеристику систем. В общем виде связь между потоками в системе и вызывающими их движущими силами может быть выражена уравнением

$$(L)(X) = (j),$$

где (L) – квадратная матрица феноменологических коэффициентов; (X) – матрица-столбец термодинамических сил; (j) – матрица-столбец потоков.

Термодинамические силы обусловлены градиентами химических потенциалов μ , электрического потенциала ϕ и давления p :

$$X_i = -RT \bar{V}_i \mu_i - z_i F \bar{V}_i \phi - V_i \bar{V}_i p,$$

где V_i – мольный объем компонента.

Из неравновесной термодинамики известно, что при небольших отклонениях системы от равновесия между термодинамическими потоками I_i и термодинамическими силами X_k часто существует линейная зависимость

$$I_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k,$$

где $L_{ik} = i_0 \frac{zF}{RT}$ – феноменологические коэффициенты; i_0 – эффективный ток обмена.

Согласно соотношению

$$J_i = \sum_k \alpha_{ik} \cdot X_k,$$

скорость любого процесса J_i определяется кинетическими α_{ik} и термодинамическими X_k факторами. Величина α_{ik} имеет обобщенный смысл и отражает, в частности, роль диффузионной и химической кинетики, вторая величина характеризует термодинамический стимул процесса.

Следует различать понятия «электродный процесс» и «электрохимическая реакция». Под электродным процессом подразумевается вся совокупность явлений – электрохимических, химических, адсорбционных и диффузионных, которые происходят при пропускании электрического тока через раствор и через границу фаз электрод – электролит.

Понятие «электрохимическая реакция» определяет собой собственно взаимодействие между частицами реагирующего вещества (ионами, атомами и молекулами) и электронами. Электрохимические реакции отличаются от химических тем, что они или сопровождаются выделением электрической энергии (гальванический элемент), или протекают за счет ее потребления (гальваническая ванна). При этом скорость электрохимических реакций зависит не только от температуры и концентрации реагирующих веществ, но и от потенциала электрода.

По своей природе процессы коррозии металлов в растворах электролитов являются электрохимическими. В противоположность химическим реакциям, идущим в объеме раствора, электрохимические реакции протекают в тончайшем поверхностном (двойном электрическом) слое. Эти реакции также происходят в слое адсорбированных на поверхности электрода частиц. Процессы в адсорбционном слое являются гетерогенными, здесь материал элект-

рода, отличающийся некоторыми специфическими физико-химическими характеристиками, выполняет роль катализатора.

А. Фрумкин и К. Вагнер еще в 30-х годах XX века убедительно показали, что коррозию металла в растворе электролита следует рассматривать не как результат возникновения и функционирования на его поверхности гальванических микроэлементов, а как следствие одновременного протекания на этой поверхности двух взаимонезависимых электродных реакций: анодного окисления атомов металла и катодного восстановления окислительного компонента раствора. Каждая из них характеризуется определенными термодинамическими (равновесный потенциал) и кинетическими (ток обмена) параметрами, которыми, если исключить вторичные явления, и определяется коррозионное поведение системы.

Общее сопротивление поликристаллических образцов складывается из объемного сопротивления кристаллов и сопротивления границ зерен. Примесная добавка в зависимости от того, распределяется ли она равномерно в объеме или преимущественно концентрируется по границам зерен, будет соответственно оказывать преобладающее влияние на одно из сопротивлений, составляющих общее сопротивление.

Склонность к разрушению

$$K = \frac{1}{R_p} = C \cdot i_c,$$

где $R_p = \frac{RT}{zFi_0}$ — поляризационное сопротивление при равновесном потенциале; i_c — ток саморастворения; C — коэффициент пропорциональности; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея.

Обычно большинство конструкционных металлов с термодинамической точки зрения находятся в нестабильном состоянии, хотя в некоторых условиях скорость их коррозионного процесса из-за тормозящих факторов может быть столь мала, что практически их можно рассматривать как вполне устойчивые. Следует иметь в виду, что термодинамическая устойчивость определяется не только металлом, но и коррозионной средой. Металлы высокой термодинамической стабильности (группа IV) в некоторых средах (например,

кислые среды в присутствии кислорода или сильных окислителей) должны с термодинамической точки зрения считаться неустойчивыми. Только золото, являющееся единственным представителем V группы (металлы полной стабильности), можно отнести к термодинамически стабильным металлам в кислых средах при наличии кислорода. Однако в окислительных растворах в присутствии комплексообразователей (где электродный потенциал металла разблагороживается) и золото будет термодинамически неустойчивым.

Тенденция металла к изменению химических форм (в среде электролита это электрохимическая коррозия) характеризуется изменением изобарно-изотермического потенциала G_T :

$$\Delta G_T = -z E F < 0,$$

где z — число z -эквивалентов металла Me; $E = (\varphi_k)_{\text{обр}} - (\varphi_a)_{\text{обр}}$ — электродвижущая сила гальванического элемента, в котором обратимо осуществляется данный процесс; $(\varphi_a)_{\text{обр}} = (\varphi_{\text{Me}})_{\text{обр}}$ — обратимый потенциал металла в данных условиях.

Корродирующий металл, воздействующий на него электролит и граничащая с ним газовая фаза образуют электрохимическую систему, в которой коррозионная реакция вызывает определенные изменения. При постоянном давлении эти изменения уменьшают гиббсову энергию G в электрохимической системе. Действует правило, что ΔG отрицательна для направления самопроизвольного течения реакции, система стремится при этом к равновесию, при котором G достигает минимума.

Если свободная энергия коррозионной реакции имеет отрицательное значение, то это свидетельствует о том, что термодинамический процесс коррозии возможен. Чем меньше значение свободной энергии, тем больше стремление металла к коррозии. При положительном значении свободной энергии коррозионный процесс невозможен, становится вероятной обратная реакция — восстановление ионного состояния до металла.

В общем случае термодинамически возможный коррозионный процесс может осуществляться одновременно тремя параллельно протекающими механизмами: химическим, гомогенно-электрохимическим и гетерогенно-электрохимическим. Однако в частных случаях для упрощения расчетов допустимо относить общий эффект

коррозии к какому-нибудь одному, преобладающему механизму. В случае электропроводной коррозионной среды (электролита), как правило, преобладает электрохимический механизм и, за исключением особых обстоятельств, его можно считать доминирующим; при этом возможность протекания гетерогенного или гомогенного электрохимических механизмов зависит от ряда конкретных условий. Обычно коррозия технических металлов развивается по гетерогенно-электрохимическому механизму, на что указывает неравномерный характер коррозионных разрушений. По мнению В.С. Багоцкого, химический механизм в растворах электролитов можно представить как тесное локальное сопряжение обеих стадий электрохимического процесса: эти стадии протекают одновременно на одном и том же месте поверхности (например, ион водорода в растворе заменяется на катион металла). Химический механизм играет заметную роль при коррозии железа и других металлов, особенно при повышенных температурах. Не останавливаясь на рассмотрении химической коррозии, когда металл корродирует под влиянием сухих газов или паров, а также неэлектролитов, перейдем к рассмотрению основных закономерностей, свойственных электрохимическому коррозионному разрушению металлов и сплавов.

Если в электрохимической системе реакция совершается обратимо и изотермически, то изменение свободной энергии системы в ходе процесса характеризуется при постоянном давлении и температуре величиной ΔG . Изменение свободной энергии (свободной энтальпии) ΔG данной реакции равно максимально полезной работе A_{\max}^1 . Работа определяется произведением фактора интенсивности (для электрохимических систем равен электродвижущей силе E) на фактор емкости zF (количество электронов z , участвующих в элементарном акте реакции, на число Фарадея F). Учитывая сказанное,

$$- A_{\max}^1 = \Delta G = zFE.$$

Если электрохимическая система генерирует измеримый электрический ток, то она уже термодинамически необратима и превращается в гальванический элемент (гальванопару). Часть полезной энергии при необратимом режиме работы утрачивается, переходя в теплоту (теплота Ленца – Джоуля). Гальванический элемент про-

изводит максимальный ток в режиме короткого замыкания, когда проводимость «нагрузки» (проводника между электродами) заведомо превышает проводимость по электролиту; коррозионные гальванопары в большинстве случаев являются короткозамкнутыми.

Электрохимическая реакция характерна тем, что она протекает с отдачей или получением электронов. Такую реакцию можно представить, как



где Red – восстановитель (донор электронов); Ox – окислитель (акцептор электронов); n – число электронов (e^-), принимающих участие в реакции.

Если реакция протекает с выделением электронов, т. е. налево, ее называют окислением. Если она протекает с поглощением электронов, т. е. направо, то речь идет о восстановлении. Восстановитель и окислитель, связанные между собой, часто называют окислительно-восстановительной (редокс) парой, а реакцию – окислительно-восстановительной (редокс) реакцией.

Важная особенность электрохимических процессов, принципиально отличающая их от процессов чисто химических, заключается в том, что в них окислительная и восстановительная стадии химического превращения осуществляются не в едином акте, а протекают отдельно с участием металлической поверхности, которая или принимает (окисление), или отдает (восстановление) электроны реагирующим частицам. В этом случае нет необходимости в непосредственной встрече окислительного и восстановительного компонентов, каждый из которых, однако, обязательно должен встретиться с электродом, т. е. металлом.

Для процесса растворения анода

$$j / zF = t_k \cdot j / zF + D(m_e - m) / \delta$$

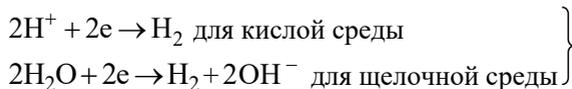
увеличение концентрации ионов за счет растворения анода	= уменьшение концентрации ионов за счет миграции	+ уменьшение концентрации ионов за счет диффузии
---	--	--

Коррозионные реакции в нейтральных аэрированных растворах представляют собой параллельно протекающие и пространственно разделенные процессы анодного растворения металла и катодного восстановления кислорода. Анодные процессы в первом приближении контролируются стадией перехода, а катодные процессы – диффузией.

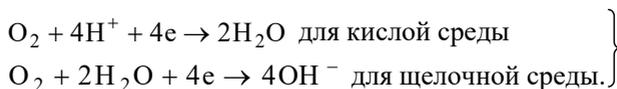
Коррозию металлов, при которой катодная реакция осуществляется с выделением водорода, называют коррозией металлов с водородной деполяризацией. На некоторых металлах выделение H_2 сопровождается процессом наводороживания. При образовании водорода адсорбированный атом водорода $H_{адс}$ поглощается металлом и диффундирует в его объем. Атомы $H_{адс}$ скапливаются внутри полостей и вакансий кристаллической решетки и там рекомбинируют в молекулы H_2 . Давление внутри металла увеличивается, и происходит разрыв сплошности металла.

Процессы коррозии металлов, у которых катодная реакция осуществляется с участием растворенного в электролите кислорода, называются коррозией с кислородной деполяризацией. С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере или соприкасающиеся с водой и растворами солей. Это могут быть: обшивка речных или морских судов, оборудование охлаждающих систем химических заводов, магистральные трубопроводы и т. д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является самым распространенным коррозионным процессом.

Катодными процессами являются:
водородная деполяризация



и кислородная деполяризация



В основе электрохимической теории коррозии, т. е. коррозии на границе фаз металл – раствор электролита, лежит тесная связь между химическими и электрическими явлениями. Например, кор-

розия металлов во влажной атмосфере и водных средах протекает по электрохимическому механизму, когда на увлажненной поверхности металла идет электрохимическая реакция, аналогичная реакции, происходящей в гальваническом элементе; при этом образуются коррозионные пары, на поверхности корродирующего металла формируются анодные и катодные участки (рис. 1.2).

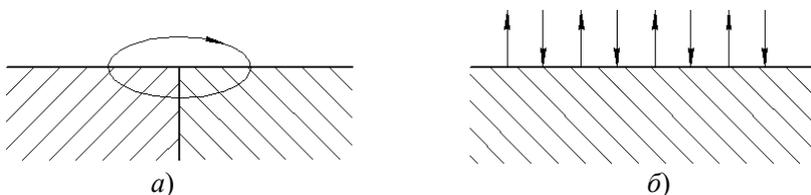
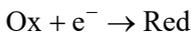


Рис. 1.2. Коррозионный элемент: *a* – анодная и катодная поверхности различимы; *б* – анодная и катодная поверхности неразличимы

Разделение общей реакции коррозии на анодные



и катодные



процессы по сравнению с прямой реакцией взаимодействия атома металла с окислителем раствора является следствием, с одной стороны, существования ионов металла в растворе и свободных электронов в металле, с другой стороны – большей легкости реакции захвата из металлической решетки раздельно иона металла (гидратирующими, сольватирующими или комплексообразующими частицами раствора) и валентных электронов, остающихся в металле (окислителем-деполяризатором). Кроме того, наличие ионной проводимости раствора позволяет анодным и катодным процессам в большей или меньшей степени (в зависимости от условий) локализоваться на территориально разделенных участках поверхности металла, где их протекание облегчено, т. е. будет идти с меньшей энергией активации.

Две самостоятельные стадии процесса коррозии – анодная и катодная – точно сбалансированы, то есть все электроны, которые освобождаются в результате ионизации металла, должны быть связаны в ходе катодного процесса. Теоретически для данной цели

пригодным является любой акцептор электронов, если его потенциал имеет более положительное значение, чем потенциал анодного процесса. На практике приходится считаться с двумя наиболее важными случаями. В одном из них электроны связываются в результате разряда водородных ионов, в другом — окислительным агентом, ассимилирующим электроны, служит растворенный кислород.

Таким образом, при электрохимической коррозии на корродирующей поверхности предусматривается стабильная или перемежающаяся локализация анодных и катодных процессов.

Разделение металла на анодные и катодные участки обусловлено электрохимической неоднородностью поверхности. Такая неоднородность связана с различием физического состояния и структуры поверхности. Имеются следующие факторы, вызывающие возникновение электрохимической гетерогенности металлической поверхности.

1. *Неоднородность металлической фазы (структурная неоднородность металла)*. Ее причинами могут быть присутствие металлических и неметаллических включений, расслоение твердого раствора благодаря ликвации, накопление примесей по границам зерен, анизотропия свойств металлических кристаллов и т. д. Неоднородность металлической фазы часто вызывает дефекты структуры оксидной пленки на поверхности металла или неравномерное распределение продуктов коррозии. Важную роль играют механические напряжения и деформация металла.

2. *Неоднородность жидкой фазы, в которой протекает коррозионный процесс*, вследствие различия концентрации собственных ионов в растворе нейтральных солей, рН, неравномерного доступа кислорода или других окислителей.

3. *Различие физических условий*, например температуры, давления, воздействия радиации, внешнего электрического поля. Анодными становятся более деформированные, напряженные или нагретые участки.

По современным воззрениям, электрохимическая гетерогенность поверхности металла вызывается не только микронеоднородностью структуры металла (например, различием в составе или ориентации отдельных кристаллитов и наличием границ зерен или

инородных включений). Даже субмикронеоднородности в металлах (например, несовершенства кристаллической решетки — дислокации или инородные атомы в решетке основного металла), а также различное энергетическое состояние атомов основного металла должны рассматриваться как причины, вызывающие электрохимическую гетерогенность металла.

По данным В. Чигала¹, ориентация зерен, так же как структурный тип стали или ее отдельных фаз, оказывают сравнительно меньшее влияние на коррозионное поведение стали, чем химический состав. Усиленное разрушение (по крайней мере, случаи структурной коррозии) является скорее результатом неоднородности в химическом составе, чем изменений кристаллической решетки, возникающих при образовании структурной неоднородности сплава, несмотря на тесную зависимость между ними.

Если электрохимическое и коррозионное поведение твердых растворов в общем хорошо известно, то этого нельзя сказать об интерметаллидных фазах. Поэтому при оценке поведения и влияния этих фаз как структурных составляющих сплава нельзя пренебрегать их химическими свойствами, которые могут оказывать существенное влияние на коррозионное поведение сталей.

С точки зрения структурной коррозии гораздо важнее обращать внимание на такие структурные превращения, которые сопровождаются изменениями химического состава, даже если эти изменения происходят в субмикроскопических элементах кристаллической решетки.

По мнению В.П. Северденко и Л.И. Гурского², поверхностные дефекты типа границ зерен являются двумерной областью, в которой происходит сопряжение плоскостей различных индексов соседних кристаллов. Имеются участки с хорошим сопряжением решеток, в которых соседние плоскости упруго деформированы для совмещения атомных рядов, и участки с плохим сопряжением решеток. Толщина этих областей приблизительно равна нескольким

¹ Чигал В. Межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей. Пер. с чешск. Под ред. Б.В. Строкана. Л., Химия, 1969. 232 с.

² Северденко В.П., Гурский Л.И. Структура в объеме и на поверхности прокатанных материалов. Минск, Наука и техника, 1972. 308 с.

межатомным расстояниям. За пределами этой области на расстоянии, равном нескольким параметрам решетки, имеется правильное ретикулярное расположение атомов, однако кристаллическая решетка упруго деформирована полем напряжений плоского дефекта. Кроме того, зерна по разную сторону от границы могут иметь остаточные напряжения, различные по величине или знаку, что вызывает образование градиента напряжений в переходной области кристалла, включающей границу.

Широко распространено представление о том, что в сплаве типа твердого раствора катодные и анодные процессы равномерно распространяются по всей поверхности сплава. Если не учитывать расположение и соотношение катодных и анодных участков на корродирующей поверхности, это является вполне допустимым даже и для явно микрогетерогенных систем, так как упрощает расчеты и методы изучения кинетики коррозионных процессов. Однако следует помнить, что предположение о равномерном распространении катодного и анодного процессов на всей поверхности сплава является упрощением (статистическим усреднением). В действительности поверхность сплава, даже типа твердого раствора, является электрохимически гетерогенной (на атомном уровне). Катодные процессы в большей степени локализуются на атомах более положительного или более устойчивого в данных условиях легирующего элемента, а анодные — на атомах более электроотрицательного, менее устойчивого элемента.

Атомы более активного компонента в большей степени склонны к анодному растворению по сравнению с атомами более устойчивого компонента, на которых преимущественно реализуется катодный деполяризующий процесс. Такие субмикрокатоды и аноды, естественно, не обладают стабильностью местоположения. Анодные атомы в результате анодного акта переходят в раствор и исчезают с поверхности. Катодные атомы могут посредством поверхностной диффузии перемещаться к центрам кристаллизации и выделяться в виде самостоятельной фазы устойчивого катодного компонента или за счет объемной диффузии давать коррозионно-стойкие поверхностные слои, более обогащенные устойчивым компонентом по сравнению с исходным сплавом.

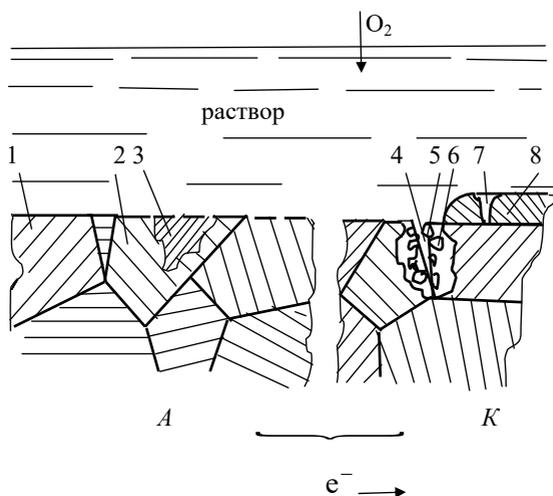


Рис. 1.3. Схематическое изображение многоэлектродной системы, включающей макро- и микроэлементы: 1 и 2 – различно ориентированные кристаллиты; 3 – шлаковое включение; 4 – граница между зёрнами; 5 – обедненная легирующим компонентом зона твердого раствора; 6 – выделившиеся из твердого раствора интерметаллические соединения; 7 – пора в пленке; 8 – защитная пленка; А – менее аэрируемый участок; К – более аэрируемый участок

Поверхность корродирующего гетерогенного сплава, например нержавеющей стали, представляет собой в коррозионном отношении многоэлектродные гальванические системы. Практически часто имеет место сочетание макро- и микроэлементов (рис. 1.3). Упрощенное рассмотрение этих систем в качестве бинарного (двухэлектродного) гальванического элемента оказывается недостаточным. Законы растворения индивидуальных металлов применимы для описания коррозионного поведения систем из двух разных металлов, находящихся в растворе в контакте друг с другом. Иначе обстоит дело со сплавами, представляющими собой твердые растворы. Простое приложение к ним представлений, развитых для индивидуальных металлов, оказывается недостаточным. Ряд особенностей коррозионно-электрохимического поведения сплавов может быть объяснен только при дополнительном привлечении некоторых новых представлений.

При содержании в металле примесей, играющих роль катодов, в пределах 0,001–0,1 % можно пренебречь коррозией, обусловли-

ваемой работой микроэлементов, т. е. считать, что коррозия в этом случае целиком определяется скоростью гомогенной электрохимической реакции. Удельная масса применяемых в промышленности чистых металлов, имеющих включения, которые занимают площадь не более 0,1 %, незначительна. Поэтому рассматривать коррозию металлов как гомогенно-электрохимический процесс можно только в ограниченных случаях. В основном коррозию всех промышленных металлов и сплавов необходимо рассматривать как гетерогенно-электрохимический процесс.

Исходя из термодинамических и электрохимических соображений вовсе не обязательно возможность коррозии того или иного сплава связывать с наличием на поверхности микроэлементов. Если потенциал металла достаточен для того, чтобы протекала анодная реакция ионизации, растворение металла будет наблюдаться вне зависимости от того, имеются на поверхности микроэлементы или нет. Поэтому теоретически следует признать возможность растворения и самых чистейших металлов. Наблюдения, однако, показывают, что положение резко меняется, когда мы имеем дело с реальными сплавами. В силу ряда причин, связанных со структурой металла и неоднородностью электролита, условиями диффузии и конвекции электролитов к поверхности металла, эта поверхность относительно быстро дифференцируется на участки, где электрохимические реакции протекают с различной скоростью. В предельном случае, как это, например, наблюдается при локальной коррозии, анодная реакция перестает протекать на значительной части поверхности и сосредоточивается на отдельных участках, а катодные реакции сосредоточиваются на остальной части поверхности.

В зависимости от характера электрохимической гетерогенности и стабильности разделения анодных и катодных участков по поверхности во времени, характер коррозионных разрушений будет различен. Макроэлектрохимическая гетерогенность (например, контакт разнородных металлов) приводит к образованию стабильных во времени коррозионных пар и ярко выраженной местной коррозии. При микроэлектрохимической неоднородности (например, неоднородность структуры в поликристаллических сплавах, поры в защитной пленке) определенное расположение анодных и катодных

участков также в значительной степени сохраняется во времени. Это приводит к местной коррозии, естественно, в микромасштабах (например, межкристаллитная структурно-избирательная или питтинговая коррозия). Если в структуре сплава больше одной фазы, то они обычно имеют различный химический состав. Коррозионная стойкость определяется фазой с наиболее низкой стойкостью и ее распределением в структуре.

Иногда постоянство в расположении анодных участков наблюдается для анодов, возникающих за счет субмикронеоднородностей (например, в результате направленного перемещения или скопления дислокаций в напряженном деформированном металле). Это вызывает коррозионное растрескивание или коррозионную усталость. В этом случае размеры действующих в каждый момент анодных участков могут быть очень малы, соизмеримы с параметрами кристаллической решетки, но общая анодная зона (коррозионная трещина) вследствие непрерывного направленного перемещения анодного участка может быть достаточно протяженной, соизмеримой с размерами детали. Рассмотренные выше виды электрохимической коррозии надо относить, по мнению Н.Д. Томашова, к гетерогенно-электрохимическим.

При субмикророзэлектрохимической неоднородности в отсутствие механических напряжений в металле наблюдаются достаточно быстрые, а иногда и непрерывно флуктуирующие перемещения анодных и катодных участков по поверхности, следствием чего будет равномерное разрушение поверхности. При таком гомогенно-электрохимическом коррозионном разрушении всю поверхность металла условно можно рассматривать как работающую одновременно анодом и катодом. В этом случае значительно упрощаются расчеты, поскольку исключаются трудно определяемые истинные соотношения анодных и катодных поверхностей в процессе коррозии. Это вполне допустимо, если коррозионное разрушение равномерно или если характер его распределения не рассматривается.

Сопrotивление пластической деформации, коррозионное поведение, магнитные свойства, релаксационные и многие другие явления зависят от строения границ зерен и протекающих возле них процессов. Соседние зерна имеют различную кристаллографиче-

скую ориентацию, и, следовательно, границы между ними — это переходная зона, в которой расположение атомов является некоторым компромиссом между их кристаллографической расстановкой в каждом из соприкасающихся зерен. Сама граница создает в поликристаллическом материале область, отличающуюся не только физически, но и часто химически от зерен, расположенных по ее сторонам. Это имеет решающее значение для таких явлений, как, например, преимущественное выделение вторичных фаз по границам, быстрая диффузия вдоль границ и т. д., с которыми тесно связана склонность сталей к межкристаллитной коррозии.

На электрохимическую неоднородность, обусловленную различиями в кристаллографической ориентации зерен, вышедших на поверхность металла, накладывается деформационная микроэлектрохимическая неоднородность. Она вызвана неравномерным распределением деформации внутри зерен и между зернами, имеющими различную ориентацию относительно направления приложенного напряжения.

На рис. 1.4 приведена схема, иллюстрирующая рассмотренное положение. В зерне А произошли сдвиги в ограниченной системе плоскостей скольжения, что привело к значительному уменьшению стандартного электродного потенциала в области выхода на поверхность группы линий скольжения. В зерне В сдвиги произошли в наиболее слабых местах, и локальный потенциал их также изменился в сторону отрицательных значений. Зерно Б неблагоприятно ориентировано относительно оси образца (и направления напряжений σ), поэтому в зерне сдвигов совсем не было. Скачки потенциала при переходе от зерна к зерну обусловлены различной кристаллографической ориентацией поверхностей этих зерен.

Анодная и катодная реакции протекают на поверхности одновременно и могут быть частично или полностью разделены в пространстве. Короткозамкнутый гальванический элемент, схематически представленный на рис. 1.2, называется в дальнейшем коррозионным элементом. Размер и расположение катодных и анодных участков зависят от многих факторов (неоднородности металла, аэрации, концентрации ионов и солей). Особенно опасно возникновение небольших анодных участков на поверхности (в ре-

зультате различия в свойствах металла и границ зерен, других фаз, напряжений в металле и т. д.). В ходе коррозии химический состав раствора вблизи металлической поверхности подвергается непрерывным изменениям, возникают вторичные реакции; вблизи участков поверхности, где преобладают анодные процессы, электролит подкисляется, вблизи катодных участков — подщелачивается.

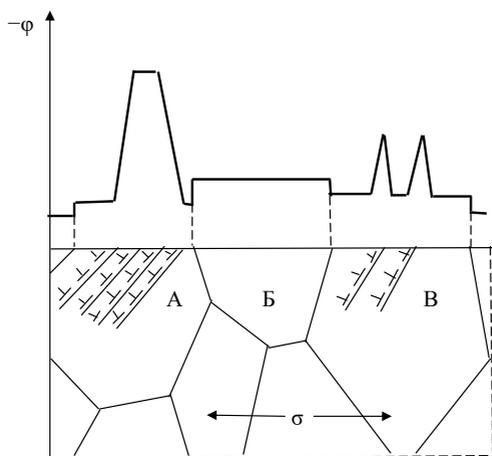


Рис. 1.4. Схема образования микроэлектрохимической гетерогенности деформируемого поликристаллического металла

При электрохимической коррозии гетерогенного двухфазного сплава будет наблюдаться преимущественное растворение более электрохимически отрицательной или менее пассивирующейся и, следовательно, менее устойчивой фазы; в результате будет происходить накопление на поверхности более коррозионно-стойкой в данных условиях фазы (структурно-избирательная коррозия). При коррозии сплава типа твердого раствора с поверхности преимущественно растворяются атомы менее стойкого компонента. В зависимости от условий коррозии подобное формирование поверхности металлического сплава в начальный период коррозии может приводить как к увеличению скорости коррозии, так и к ее замедлению.

Однако концентрация более стойкой фазы на поверхности фазово-гетерогенного сплава не всегда приводит к образованию коррозионно-стойкой структуры. Возможны два характерных случая:

1. Малая по площади структурная составляющая (включение) на поверхности сплава устойчива и работает катодом, основной фон сплава – активный анод (рис. 1.5, *а*). В этом случае более стойкая фаза накапливается на поверхности в виде рыхлого, несплошного слоя и почти не тормозит растворение менее стойкой фазы. Такое формирование поверхности (если накапливаемая устойчивая фаза является активным катодом и нет условий для возникновения анодной пассивности) не будет снижать скорость коррозии, а, наоборот, будет ее увеличивать, например, накопление на поверхности карбидов в стали, графита в чугуне, CuAl_2 в дуралюмине.

2. Нестойкая (анодная) фаза не представляет основной фон сплава, а присутствует в незначительном количестве (в виде включений). В начальный период коррозии анодные включения будут растворяться и произойдет формирование поверхностной структуры в виде сплошного слоя устойчивой фазы (рис. 1.5, *б*).

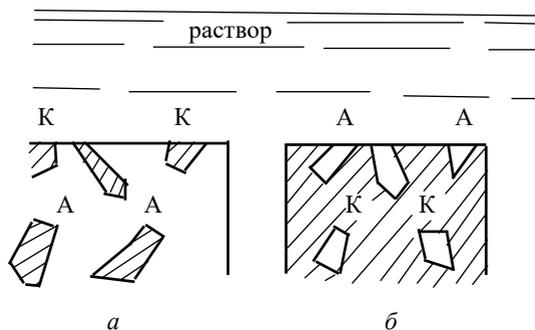


Рис. 1.5. Два случая структурной электрохимической гетерогенности корродирующего сплава: *а* – включения – катоды (К), основной фон – анод (А); *б* – включения – аноды (А), основной фон – катод

Однако при определенных условиях коррозии подвергаются и металлы с заведомо однородными поверхностями, такие как амальгамы. Появились и другие факты, свидетельствующие, что сама идея локальных элементов не может быть основой создания электрохимической теории коррозии.

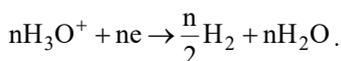
Чистая поликристаллическая поверхность анодного металла все же энергетически неоднородна. Атомы и группы атомов, наиболее слабо связанные с другими атомами кристаллической ре-

шетки, обладают повышенной свободной энергией. Подобные активные центры составляют незначительную часть поверхностного слоя (10^{-1} – 10^{-5} %). На них адсорбируются молекулы воды, анионы, поверхностно активные вещества. Чем больше изъянов имеет кристаллическая решетка, тем больше активных центров, тем быстрее протекает процесс.

Независимо от наличия или отсутствия на корродирующей поверхности каких-либо микронеоднородностей, ее можно рассматривать как некий единый электрод, на котором, со статистической точки зрения, одновременно и независимо друг от друга протекают реакции



и



Известно, что при погружении металла в электролит возникает разность потенциалов между ним и электролитом, называемая потенциалом металла. При электрохимической коррозии величина электродного потенциала металла оказывает определяющее влияние на этот процесс. Разность потенциалов, обуславливающая ток в коррозионном элементе, связана не только с различием металлов, образующих этот элемент. В общем виде она зависит от различия физико-химического состояния электродов, погруженных в электролит, т. е. коррозионный элемент может быть образован электродами из одного и того же металла, но только если физико-химические условия их взаимодействия с электролитом будут разными. Это различие может быть связано с состоянием металла (например, различные обработки поверхности, микроструктура, степень наклепа и др.) и с составом электролита (разные концентрации солей, концентрация кислорода, скорость движения и др.). Значение и знак потенциала определяются самим металлом (химический состав, структура, состояние поверхности и др.), химическим составом электролита и условиями его воздействия на металл (температура, перемешивание). Установившееся значение потенциала называется стационарным потенциалом металла в данном электролите. Разрушение металла проявляется на более активных анодных участках, имеющих низкий по отношению к другому участку электрохимический потенциал; на катодных участках существенных потерь ме-

талла (так называемого материального эффекта коррозии) не будет (рис. 1.6). Для простоты изложения: протекание катодной и анодной реакций, составляющих коррозионный процесс, рассматривается на различных, пространственно разделенных участках металла. Такой подход может привести к заблуждению, что коррозия однородного металла в однородной среде не имеет места, что совершенно неверно. Следует иметь в виду, что катодные и анодные процессы, как правило, протекают на одних и тех же участках поверхности. Понятия «анод» и «катод» применительно к корродирующему металлу указывают лишь на преобладание того или другого процесса на данном участке и являются условными терминами.

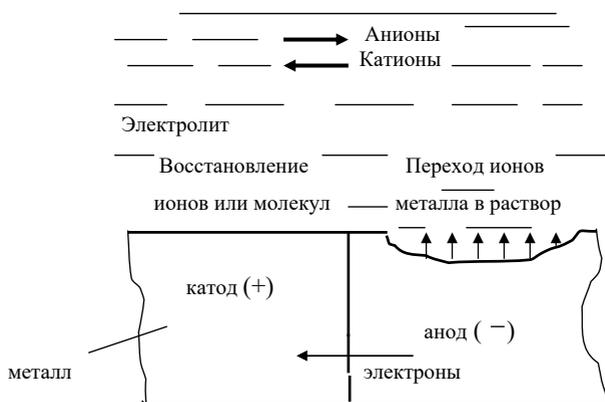


Рис. 1.6. Схема работы коррозионного элемента

В общем случае электрохимический процесс состоит из следующих элементарных реакций:

- а) анодное растворение металлов, например, $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2e$ (окисление);
- б) катодное восстановление растворенных окислителей (кислородная коррозия) $\text{O}_2 + 4e + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$;
- в) выделение водорода (кислотная коррозия) $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$.

Окисление металла представляет собой реакцию, сопряженную с восстановлением окислителя или нескольких окислителей. Без этого невозможно самопроизвольное окисление металлов, т. е. коррозия.

Анодный процесс заключается в непосредственном переходе атома металла в раствор в виде гидратированных ионов либо через предварительное образование поверхностных промежуточных неустойчивых комплексных соединений или более стабильных соединений (типа оксидов или гидроксидов).

Основными катодными реакциями при коррозии металлов являются выделение водорода и восстановление растворенного кислорода. Коррозия с выделением водорода наблюдается только для металлов с довольно отрицательным равновесным потенциалом — Zn, Fe и др. При контакте с воздухом имеет место кислородная коррозия, наблюдаемая чаще всего в нейтральных растворах (атмосферная коррозия).

Скорости прямого и обратного перехода (переход ионов металла в раствор и переход этих ионов из раствора) в общем случае неодинаковы. Если растворение металла происходит быстрее, чем его осаждение, то металл по отношению к электролиту заряжается отрицательно. В результате скорость растворения металла уменьшается, а скорость его осаждения растет.

Сдвиг потенциала в отрицательную сторону продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное значение потенциала (E_p). При равновесном состоянии устанавливается динамическое равновесие между скоростями растворения металла и осаждения его ионов, то есть плотность анодного тока (i_a) становится равной плотности катодного тока (i_k):

$$i_A = i_K = i_0,$$

где i_0 — плотность тока обмена, которая характеризует скорость процесса постоянного обмена ионами между металлом и раствором.

Стандартный электродный потенциал металла является одной из основных его электрохимических характеристик, определяющей, в частности, степень его термодинамической стабильности. Чем более отрицателен стандартный потенциал, тем металл потенциально более химически активен. Признаком необратимости электрохимических процессов служит отклонение электродных потенциалов от равновесных значений — так называемая электрохимическая поляризация.

Если соединить проводником металлы, погруженные в раствор и имеющие разные потенциалы по отношению к электролиту (рис. 1.7), то в результате появления электродвижущей силы в образующемся элементе по проводнику потечет электрический ток. Способ переноса тока в различных частях цепи различен.

1. В металлических проводниках он осуществляется потоком электронов, движущихся в направлении, противоположном направлению тока.

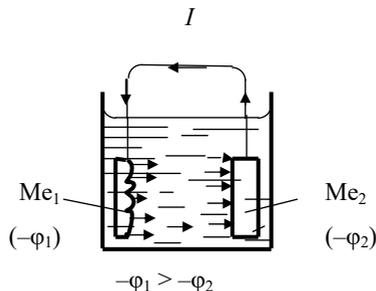


Рис. 1.7. Схема короткозамкнутого коррозионного элемента: Me_1 – анод; Me_2 – катод; I – ток, определяющий коррозию анода

2. В растворе электролита происходит миграция катионов и анионов, которые движутся в направлениях, противоположных знакам их зарядов, т. е. в соответствии с направлением электрического поля, устанавливающегося между двумя электродами (катодом и анодом).

3. На границе электрод – электролит ток переносится путем присоединения электронов (реакция восстановления) или отдачи электронов (реакция окисления) частицами вещества (ионами, атомами, молекулами). Такой обмен электронами на границе фаз и составляет суть электрохимической реакции.

Из трех перечисленных способов переноса тока электрохимия рассматривает и анализирует последние два, т. е. те явления, которые связаны с массопереносом или движением частиц в растворе (ионика), и те, которые протекают при обмене электронами на электродах (электродика).

Что касается массопереноса, т. е. движения частиц в электролите, то здесь рассматриваются явления миграции, диффузии и конвекции, происходящие в одной фазе.

Направление тока определяется путем сопоставления величин потенциалов электродов; в электролите ток будет направлен от металла, имеющего более отрицательный потенциал $-\varphi_1$, к металлу, имеющему более положительный потенциал $-\varphi_2$, т. е. в этой цепи металл, имеющий более отрицательный потенциал, является анодом, а сопряженный с ним металл — катодом. Наблюдаемая скорость анодного растворения металла, в общем случае, представляет собой разность скоростей анодного и катодного процессов. Последним в данном случае является восстановление (обратное осаждение) ионов металла, перешедших в раствор.

Особенностью процессов электрохимического растворения твердых тел является переход массы от электропроводного твердого тела к жидкости в виде заряженных частиц (катионов) с возникновением электрических зарядов у обеих фаз, при этом поверхность металла заряжается отрицательно. Это приводит к скачку электрического потенциала на границе между фазами, что обусловлено формированием так называемого двойного электрического слоя, который подобен структуре плоского конденсатора (рис. 1.8).

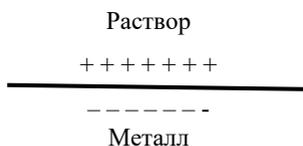


Рис. 1.8. Распределение зарядов в двойном слое

Механизмы образования двойного слоя могут быть различными. Если энергия сольватации превышает энергию кристаллической решетки, то ионы металла легко переходят в раствор, а на твердой поверхности остается эквивалентное количество электронов. При этом поверхность твердого тела приобретает отрицательный заряд, а на границе раздела фаз возникает двойной слой из электронов и положительных ионов, расположенных у поверхности в растворе. Если энергии сольватации недостаточно для разрыва связей в ионной кристаллической решетке, то двойной электрический слой может образоваться в результате адсорбции анионов или катионов из раствора. Присутствие в растворе поверхностно-активных ионов и полярных молекул может приводить к образованию двой-

ного слоя и тогда, когда поверхность электрода не имеет заряда. В этом случае они входят в состав плотной части двойного слоя, а их полюса, обращенные в сторону раствора, притягивают противоположно заряженные ионы.

Поскольку толщина двойного слоя небольшая (1–10 мкм), при скачке потенциала 1 В напряженность электрического поля в двойном слое достигает 10 МВ/см. Поэтому двойной слой оказывает сильное влияние на свойства поверхности раздела фаз и скорость электрохимического растворения.

Существуют два основных типа коррозионных элементов (см. рис. 1.2):

- 1) коррозионные элементы с разделенными анодными и катодными поверхностями, например, пара алюминиевый сплав – медный сплав, где алюминий является анодом, а медь – катодом;
- 2) коррозионные элементы с неразделенными анодными и катодными поверхностями; вся поверхность металла является и анодом, и катодом; в этом случае поверхности анодов и катодов можно представить небольшими и многочисленными, а кроме того – способными меняться местами в короткие интервалы времени.

При равномерной коррозии анодные и катодные процессы чаще всего не разделены и их нельзя связывать с каким-либо конкретным участком поверхности. Реакции, обуславливающие коррозионный процесс, статистически распределены в пространстве и времени, поэтому на гомогенной поверхности нет участков, где преимущественно протекают катодные или анодные реакции.

Окислительно-восстановительные реакции могут возникать при разнообразных условиях (табл. 1.1). Под влиянием различных причин они могут фиксироваться на поверхности, вызывая местную коррозию. Это особенно свойственно поликристаллическим металлическим материалам.

Электрохимическая коррозия металлов в настоящее время уже не рассматривается как результат работы гальванического элемента, поскольку при коррозии чистых металлов и технических сплавов пространственного разделения электродов в большинстве случаев не существует. Однако пространственное разделение анодной и катодной реакций оказывается энергетически более выгодным, так как эти реакции могут локализоваться на тех участках, где их

протекание более облегчено. Например, на поверхности железа выделяется 99,8 % водорода и лишь 0,2 % – на цинке. В этом случае анодные и катодные участки можно считать пространственно разделенными, анодная реакция целиком сосредоточена на поверхности цинка, а катодная – на поверхности включений железа. В этих условиях систему цинк – железо в агрессивных средах можно рассматривать как совокупность гальванических микроэлементов, в каждом из которых железо является положительным полюсом, а анодно растворяющийся цинк – отрицательным. Коррозию такого сплава можно на этом основании рассматривать как результат действия локальных гальванических элементов.

Таблица 1.1

Типы коррозионных пар

Тип коррозионной пары	Пример коррозионной пары	Анод (окисление)	Катод (восстановление)
Контактная коррозионная пара с разнородными электродами	Zn – Fe Fe – H ₂ H ₂ – Cu Перлит	Zn Fe H ₂ Феррит	Fe H ₂ Cu Цементит
«Структурная» коррозионная пара		Участок с большей энергией	Участок с меньшей энергией
	Границы зерен Мелкие и крупные зерна Несовершенства структуры Деформированные участки Напряженные участки	Границы зерен Мелкие зерна Дефекты Зона наклепа Нагруженные зоны	Тело зерен Крупные зерна Совершенная структура Отожженный металл Ненагруженные зоны
Концентрационная (и аэрационная) коррозионная пара		Область с меньшей концентрацией	Область с большей концентрацией
	Области разной концентрации электролита Аэрационная пара Загрязненные или окисленные участки	Разбавленный электролит Низкое содержание кислорода Участки со слоем оксидов или грязи	Концентрированный электролит Высокое содержание кислорода Участки чистой поверхности

Схемы возможных коррозионных элементов на основе разработанных Н.П. Жуком приведены на рис. 1.9.

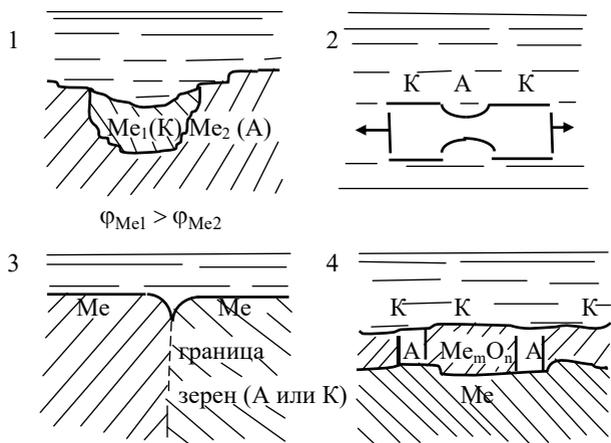


Рис. 1.9. Примеры коррозионных элементов: 1 – микро- и макроконттакт разнородных металлов; 2 – местная концентрация механических напряжений; 3 – различие между зернами металла и границами между ними; 4 – неоднородная структура защитной пленки на металле; А – анодный участок; К – катодный участок

Поверхность металла представляет собой полностью заполяризованный сложный электрод. Поверхность корродирующего металла, согласно теории микроэлементов, можно уподобить совокупности большого количества отдельных гальванических пар, замкнутых накоротко. Для осуществления анодного и катодного процессов необходима затрата энергии. В короткозамкнутом коррозионном элементе эта энергия доставляется электродвижущей силой, которая расходуется при прохождении тока на преодоление омического сопротивления электролита и на осуществление процессов на катоде и аноде, т. е. прохождение тока с анода в электролит и из электролита на катод связано с преодолением некоторых сопротивлений, обусловленных процессами на обоих электродах. Равновесие на границе раздела проводящих фаз является динамическим: каждую секунду определенное количество зарядов переходит границу в одну сторону и такое же количество – в другую. Таким образом, хотя общий ток равен нулю, через границу постоянно проходят парциальные токи

в обоих направлениях и наблюдается постоянный обмен заряженными частицами между обеими фазами.

Для осуществления анодного и катодного процессов необходима затрата энергии. В короткозамкнутом коррозионном элементе эта энергия доставляется электродвижущей силой, которая расходуется при прохождении тока на преодоление омического сопротивления электролита и на осуществление процессов на катоде и аноде, т. е. прохождение тока с анода в электролит и из электролита на катод связано с преодолением некоторых сопротивлений, обусловленных процессами на обоих электродах.

В реальных условиях коррозии металла в реакциях обмена участвуют не только ионы металла, но и другие компоненты раствора. В этих случаях устанавливаются стационарные или необратимые значения потенциалов. Фактическая химическая активность металла в условиях определенного коррозионного процесса характеризуется величиной его стационарного потенциала в данной коррозионной среде.

Если электрод находится при равновесном потенциале E_p , то ток в электрической цепи равен нулю. Если потенциал электрода смещается относительно равновесного значения, например становится равным $E_p + \Delta E$, то начинается направленный переход электронов или ионов через границу фаз и ток в цепи становится отличным от нуля. Сдвиг потенциала $\Delta E = E - E_p$ при прохождении тока через электролит называется поляризацией электрода.

Важным признаком электрохимических реакций является эквивалентность их скорости плотности тока i . Такая эквивалентность следует из закона Фарадея, согласно которому для реакции растворения металла величина потери массы металла в течение определенного времени позволяет рассчитать скорость его растворения, а из нее — плотность анодного тока:

$$i_A = \frac{zF \cdot \Delta m}{S \cdot A_m \cdot \tau},$$

где A_m — атомная масса металла; Δm — убыль массы металла за время τ ; S — площадь электрода; z — число электронов; F — число Фарадея.

При протекании электрохимического процесса анодный и катодный потенциалы E_a и E_k выравниваются и принимают значение

потенциала $E_{\text{ст}}$. Этот потенциал называют стационарным или смешанным (компромиссным) потенциалом.

При $E_{\text{ст}}$ соблюдается равенство анодного и катодного токов:

$$i_a = i_k = i_{\text{КОР}}$$

где $i_{\text{КОР}}$ – скорость коррозии или саморастворения металла.

В другой интерпретации под коррозией следует понимать самопроизвольный процесс, идущий на металле в условиях, когда металл погружен в раствор и ток от внешнего источника через него не проходит.

Плотность коррозионного тока прямо пропорциональна количеству металла, перешедшего в раствор. Скорость перехода атомов металла в раствор электролита характеризуется величиной тока i , которая определяется значением потенциала и подчиняется законам электрохимической кинетики, где выполняется принцип независимости протекания совмещенных реакций и, как частное следствие, принцип суперпозиции поляризационных зависимостей. Как показано Г.В. Акимовым, сила тока короткозамкнутого коррозионного элемента определится следующей зависимостью:

$$I = \frac{\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}}{P_{\text{а}} + P_{\text{к}} + R}, \quad (1.1)$$

где I – сила тока коррозионного элемента, обуславливающая величину коррозии анода; $\varphi_{\text{а}}$ – потенциал анода при отсутствии тока; $\varphi_{\text{к}}$ – потенциал катода при отсутствии тока; $P_{\text{а}}$ – сопротивление прохождению тока, связанное с процессами на аноде при прохождении тока; $P_{\text{к}}$ – сопротивление прохождению тока, связанное с процессами на катоде при прохождении тока; R – общее омическое сопротивление цепи, по которой проходит ток. При короткозамкнутой цепи R является сопротивлением электролита.

Иначе сила коррозионного тока гальванопары формально описывается уравнением

$$I = \frac{\Delta\varphi}{R + \frac{P_a}{S_a} + \frac{P_k}{S_k}}, \quad (1.2)$$

где $\Delta\varphi$ – разность потенциалов между катодными и анодными ее участками (ЭДС элемента); R – сопротивление электролита меж-

ду ними; P_a и P_k — удельные (на единицу площади) поляризуемости анодного и катодного процессов; S_a и S_k — площади анода и катода.

Величина числителя в уравнении (1.1) определяется видом неоднородностей электродов, образующих коррозионный элемент. Это может быть разность стационарных потенциалов сопряженных металлов, находящихся в контакте, разность потенциалов участков, находящихся в воде с различным содержанием кислорода, и вообще разность потенциалов, присущая неоднородностям на поверхности конструкций.

Сопротивление прохождению тока на аноде, называемое обычно поляризационным сопротивлением анодного процесса, определяется (упрощенно) тем, что переходящие в раствор ионы металла не успевают распространиться во всем объеме электролита, скапливаются у поверхности анода и затрудняют дальнейшее растворение металла. На преодоление этого сопротивления и осуществление дальнейшего растворения анода расходуется энергия. Внешне это проявляется в том, что потенциал анода при прохождении тока делается более положительным на величину, эквивалентную анодному поляризационному сопротивлению и возрастающую с увеличением тока на аноде.

Таким образом, потенциал анода работающего коррозионного элемента равен

$$\varphi_A = \varphi_A^0 + K_1 i_A, \quad (1.3)$$

где φ_A — потенциал анода при прохождении коррозионного тока; φ_A^0 — потенциал анода при отсутствии тока (стационарный потенциал); K_1 — коэффициент, зависящий от плотности тока; i_A — плотность коррозионного тока на аноде.

При восстановлении кислорода на катоде, если скорость подачи кислорода из объема электролита к поверхности катода ограничена (например, при коррозии в морской воде), концентрация кислорода вблизи катода уменьшается, и это приводит к необходимости дополнительной затраты энергии на осуществление катодного процесса. Потенциал катода при прохождении тока делается более отрицательным на величину, эквивалентную катодному поляризационному сопротивлению и возрастающую с увеличением плотности тока на катоде. Причиной смещения потенциала в отрицательную

сторону является затрудненность немедленного израсходования электронов, притекающих к катоду, на катодные процессы и накопление в связи с этим электронов на катоде.

Таким образом, потенциал катода работающего коррозионного элемента

$$\varphi_K = \varphi_K^0 - K_2 i_K, \quad (1.4)$$

где φ_K – потенциал катода при прохождении тока; φ_K^0 – потенциал катода при отсутствии тока (стационарный потенциал); K_2 – коэффициент, зависящий от плотности тока на катоде; i_K – плотность тока на катоде.

Смещение потенциала электрода под действием проходящего тока $K_1 i_A$ и $K_2 i_K$ называется соответственно анодной и катодной поляризацией. Разность потенциалов работающего коррозионного элемента при внутреннем сопротивлении, равном нулю, будет

$$\varphi_K - \varphi_A = \varphi_K^0 - \varphi_A^0 - (K_1 i_A + K_2 i_K). \quad (1.5)$$

Таким образом, в работающем коррозионном элементе величина разности потенциалов будет меньше разницы стационарных потенциалов электродов элемента на величину их поляризации.

Уравнение (1.1) является по своему физическому смыслу основой для понимания роли всех кинетических факторов, препятствующих реализации термодинамической возможности коррозионного процесса. Все защитные противокоррозионные мероприятия сводятся либо к уменьшению разности ($\varphi_K - \varphi_A$), либо к увеличению значений P_K , P_A или R . Пассивация металлов, применение различных веществ-ингибиторов анодного действия (повышающих перенапряжение анодной реакции), создание прочных пленок из продуктов коррозии – все это способы повышения величины P_A . В свою очередь, величина P_K может быть резко повышена применением ингибиторов катодного действия (увеличивающих перенапряжение выделения водорода или ионизации кислорода в среде), удалением кислорода из среды (дегазация, обескислороживание). Омическое сопротивление на границе корродирующей металл – среда может быть резко увеличено нанесением лакокрасочных покрытий, введением изолирующих прокладок или полной осушкой атмосферы, окружающей металл.

Возможность протекания процесса растворения металла указывает на то, что в данных условиях скорость ионизации больше скорости разряда его ионов

$$\vec{i}_M < \vec{i}_M.$$

Скорость коррозии i_C можно представить как разность между скоростью ионизации и скоростью разряда металлических ионов

$$i_C = \vec{i}_M - \vec{i}_M.$$

При установившемся процессе самопроизвольного (без наложения внешнего тока) растворения металла скорости анодной и катодной реакций одинаковы. Равенство скоростей анодной и катодной реакций определяет стационарный потенциал металла в данном электролите и установившуюся скорость растворения. Из условия стационарности следует, что торможение хотя бы одной из реакций приводит к замедлению коррозионного процесса.

Разность $\varphi_K - \varphi_A$, равная максимальной ЭДС коррозионного элемента, будет пропорциональна уменьшению свободной энергии системы при протекании процесса коррозии. Величина числителя, таким образом, является характеристикой термодинамической неустойчивости данной коррозионной системы.

Если разрушение определяется работой макрокоррозионных пар (при контакте разнородных металлов, неодинаковой аэрации, наличии градиента температур на различных участках поверхности), то омическое сопротивление коррозионного элемента R , зависящее в основном от электропроводности электролита и конфигурации катодных и анодных участков, может оказывать заметное влияние на величину тока коррозии I . И наоборот, если коррозия определяется микропарами (структурная неоднородность металла, наличие микровключений и др.), то такие коррозионные пары можно рассматривать как короткозамкнутые. В этом случае коррозионный ток практически не зависит от сопротивления R и, следовательно, от электропроводности среды (за исключением случаев атмосферной коррозии под очень тонкими слоями влаги).

Таким образом, знание величины потенциалов анодных и катодных процессов позволяет обоснованно судить о термодинамических возможностях коррозии (уменьшение свободной энергии системы),

электрохимической кинетике протекания анодных и катодных реакций и скорости электрохимического разрушения.

Наличие двух одновременно протекающих электродных процессов — анодного и катодного, зависимость их от величины электродного потенциала металла и условий протекания коррозии (наличие влаги и др.), проявление наибольшего материального эффекта коррозии на анодных участках — это характерные особенности электрохимического коррозионного процесса. Важным обстоятельством является возможная локализация электродных процессов, что приводит к избирательному характеру коррозии, ее крайней неравномерности на отдельных участках конструктивного элемента и узловых соединений. На этих теоретических посылах строятся практические меры по существенному уменьшению скоростей коррозии, увеличению долговечности конструкций.

Реакция пассивации заключается во взаимодействии поверхностных атомов металла с молекулами воды. В науке о коррозии одно из центральных мест благодаря важной роли в практике занимает учение о пассивации. Многие важные особенности анодного, а следовательно, и коррозионного поведения металлов и сплавов связаны с их склонностью переходить при определенных условиях в пассивное, химически значительно более стойкое состояние. Под термином «пассивность» («пассивное состояние») следует понимать такое состояние, при котором металл практически не подвергается коррозии, хотя при данных условиях он термодинамически нестабилен. В пассивном состоянии металлы имеют стационарный потенциал более положительный, чем стандартный потенциал, и мерой пассивности в известной степени является величина разности этих потенциалов. Пассивное состояние определяется также торможением анодного процесса и может оцениваться по величине анодного контроля или по углу наклона анодной поляризационной кривой.

Коррозионная стойкость современных конструкционных материалов обусловлена явлением пассивности, которое присуще многим металлам и сплавам. Пассивация металла является следствием взаимодействия его поверхности с кислородом. Подавляющее большинство конструкционных материалов (сплавы на основе железа, никеля, хрома, титана, молибдена) обладают более или менее удовлетвори-

тельной коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах вследствие своей способности переходить в пассивное состояние.

Некоторые исследователи делают попытку связать изменение пассивного состояния при деформации стали с разрушением пассивирующей пленки и образованием ступеней скольжения, в результате чего металл начинает контактировать с коррозионной средой. Следует заметить, что после того, как осуществилось скольжение в определенной атомной плоскости, ионы металла в этой плоскости, а соответственно и ионы, находящиеся на ступени скольжения, образуют совершенную кристаллическую решетку и термодинамический потенциал их по определению равен нулю. Защитная пленка восстановится, и скорость анодного процесса снизится до значений, характерных для пассивного состояния.

На поверхности металла, покрытого пассивирующим слоем, могут протекать следующие электрохимические реакции:

- 1) реакция образования пассивирующего слоя;
- 2) реакция растворения металла в активном состоянии;
- 3) реакция растворения пассивирующего слоя с образованием трехвалентных ионов;
- 4) реакция образования фазового оксидного слоя.

Скорость анодного процесса в пассивном состоянии можно представить как сумму ряда реакций

$$i_A = \sum i_r$$

Сущность явления заключается в том, что с увеличением термодинамической вероятности растворения металла в агрессивной среде скорость этого процесса возрастает только до определенного предела, после которого наступает его резкое торможение. Это наглядно демонстрирует кривая на рис. 1.10, характеризующая (в полупологарифмических координатах) зависимость стационарной скорости растворения некоторых металлов от величины электродного потенциала. Характерный для активного состояния металла экспоненциальный рост скорости с ростом потенциала (участок кривой АВ) наблюдается только до определенного значения последнего, после чего в узком интервале потенциалов скорость уменьшается (часто на несколько порядков величины) (участок кривой ВС), а затем принимает постоянное и очень низкое значение (участок CD).

Потенциал, при котором начинается этот спад, и соответствующую ему скорость растворения принято называть критическими параметрами пассивации. Они характеризуют склонность металла к переходу в пассивное состояние, которая тем выше, чем менее положителен потенциал и меньше критическая скорость. Любое ускорение катодной реакции неизбежно сопровождается сдвигом потенциала коррозии в сторону положительных значений, следовательно, и увеличением вероятности достижения критического потенциала пассивации. Поэтому кривая, характеризующая зависимость стационарной скорости анодного растворения металла от потенциала, служит важнейшей характеристикой коррозионной системы, зная которую можно определить и оптимальные условия использования данного материала, и пути повышения его коррозионной стойкости в данной агрессивной среде.

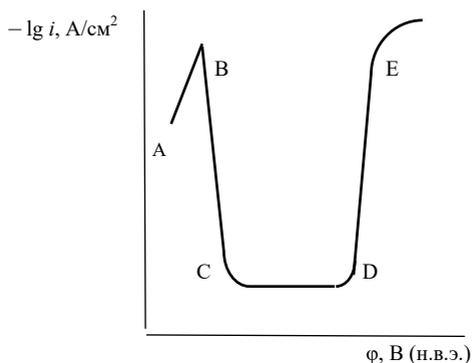


Рис. 1.10. Зависимость скорости растворения металла от потенциала

Возобновление роста скорости при сильном смещении потенциала в анодную область (участок DE) называется перепассивацией. Она связана с началом нового процесса, например растворения металла в виде ионов высшей степени окисления.

Наступление пассивности сопровождается самопроизвольным возрастанием поляризации на аноде при одновременном падении проходящего через электрохимическую цепь тока. Процесс анодной реакции ионизации металла при этом почти полностью заторможен. Наступление пассивного состояния металла характеризуется следующими явлениями:

- а) резким уменьшением скорости коррозии металла;
- б) значительным смещением потенциала металла в положительную сторону: например, для железа от значений $(-0,2 \text{ В})$ – $(-0,5 \text{ В})$ к значениям $(+0,5 \text{ В})$ – $(+1,0 \text{ В})$, для хрома от значений $(-0,4 \text{ В})$ – $(-0,6 \text{ В})$ до значений $+0,9 \text{ В}$.

Возникновение пассивного состояния определяется природой металла и составом агрессивной среды. Пассивация металлов и сплавов особенно легко реализуется в окислительных средах – в растворах HNO_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, KMnO_4 и др. Пассивное состояние возникает также и в воде, так как в ней обычно растворен кислород. Металлы, пассивирующиеся в воде и водных растворах неокислительных сред, называются обычно самопассивирующимися.

При изменении внешних условий пассивный металл может вновь перейти в активное состояние. В ряде случаев пассивный металл теряет свою пассивность, перейдя в активное состояние. Это явление называется перепассивацией.

Анодная и катодная реакции коррозионного процесса являются первичными процессами электрохимической коррозии. Физико-химическое состояние поверхности металла складывается под воздействием внешней среды, с которой она находится в контакте. Если физико-химическое состояние самого материала определяется его компонентами (железо, никель, хром, марганец и т. п.) и технологическими условиями получения (закалка, отпуск, отжиг и т. п.) и на протяжении всего времени существования претерпевает незначительные изменения, то свойства поверхности металла при воздействии коррозионной среды существенно меняются. Изменение свойств поверхности металла может происходить в первую очередь за счет химических свойств самой поверхности и за счет формирования пленки или слоя химических соединений, которые и определяют его дальнейшее поведение. Эти слои могут находиться в термодинамическом равновесии со средой в случае, если они образованы из соединений, термодинамически устойчивых в данных условиях (например, оксидов). Поверхность металла может постоянно взаимодействовать с компонентами среды, образуя соединения, которые переходят в коррозионную среду, при этом металл разрушается. Образовавшиеся соединения (растворенные и дис-

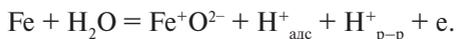
персные) могут снова откладываться на поверхности металла, образуя вторичные оксидные слои или отложения.

При коррозии возможны и вторичные процессы, связанные с образованием вторичных, зачастую труднорастворимых продуктов коррозии, существенно снижающие скорость коррозионного разрушения металлов. Так, железо и стали, растворяясь в крепкой (70 % и выше) серной кислоте, образуют нерастворимый в ней сульфат, защищающий поверхность от воздействия среды. При коррозии сталей в средах с $\text{pH} > 5,5$ на поверхности образуется труднорастворимый вторичный продукт – гидроксид железа (II), который в результате взаимодействия с растворенным в среде кислородом образует еще более труднорастворимый продукт – бурый гидроксид железа (III), обладающий хорошими защитными свойствами.

По морфологическим свойствам поверхностные пленки делят на две группы – рыхлые и сплошные. Рыхлые пленки отличаются пористостью и незначительным сопротивлением. Они образуются при потенциалах, близких к равновесному потенциалу. Их появление связано с кристаллизацией и выпадением на поверхности анода осадка нерастворимой соли металла (до 1 мм). Примерами таких слоев являются галогениды металлов (меди, серебра и др.), сульфатные пленки (свинца, никеля, железа), оксидные соли (кадмия, цинка и др.).

Сплошные, плотные, беспористые тончайшие пленки отличаются большим сопротивлением (10^6 Ом/см² и более), а их толщина не превышает максимум 10^{-4} см. При возникновении таких пленок (например, на алюминии, тантале, цирконии, ниобии) ионизация металлического анода затрудняется либо полностью прекращается, и после образования мономолекулярного слоя дальнейшее окисление протекает на границе раздела анод – оксидная пленка.

Как правило, поверхности металлов покрыты защитными слоями, которые в ряде случаев делают металл пассивным в отношении коррозионного воздействия. Необходимым участником реакции, ведущей к пассивации, является вода. Например, по мнению В.В. Герасимова³, за пассивацию железа ответственна следующая реакция:



³ Герасимов В.В. Коррозия сталей в нейтральных водных средах. М., Metallurgia, 1981. 192 с.

Два окислителя наиболее часто вызывают коррозию в водных растворах — ионы водорода и растворенный кислород. Если растворы соприкасаются с воздухом, то в процессе коррозии участвуют два окислителя: H^+ и O_2 . С течением времени на поверхности пассивного металла образуется фазовая оксидная пленка, рост которой происходит вследствие диффузии катионов металла и кислорода. Энергия поверхностных атомов металла и, соответственно, энергия активации процессов диффузии зависят от величины потенциала, поэтому и толщина пленки (или скорость роста пленки) зависит от потенциала; в зависимости от потенциала формируются аморфные или кристаллические пленки.

В последнее время отмечается, что могут складываться такие условия, когда одновременно происходит образование оксидной пленки и растворение металла. Толщина пассивирующих слоев, как правило, составляет 1–10 нм. Большое значение для оценки поведения пассивированных металлов и их стойкости против коррозии имеют плотность и структура поверхностных слоев. Для роста пористых пленок необходим поток ионов, идущих от металлической поверхности. Ионы образуются либо в результате непосредственного растворения обнаженной поверхности металла, либо вследствие растворения образовавшейся поверхностной пленки, которая может в некоторых случаях снова восстанавливаться. В порах постоянно находится электролит, состав которого обеспечивает неограниченно долгое растворение в основании пор.

Плохо связанные с основным металлом и пористые поверхностные слои не могут обеспечить требуемую защиту от коррозии и противостоять уносу материала с металлической поверхности (противостоять коррозионному разрушению поверхности). Прочно связанные с основой плотные пассивирующие слои защищают лежащий под ними металл, однако всегда существует опасность, что в некоторых дефектных местах слоя, где нарушена его сплошность, произойдет точечная (локальная) коррозия. Повреждения пассивирующего слоя происходят главным образом из-за упругих и пластических деформаций в результате приложения рабочих напряжений или в результате внешнего воздействия на данное изделие со стороны другого твердого тела. Если повреждение нельзя устранить прежде, чем к поверх-

ности поступят ионы коррозионной среды, то образуется локальный гальванический элемент между катодным слоем и анодным основным металлом, и ионы металла растворяются. При наличии кислорода в растворе последний восстанавливается на пассивирующем слое до ионов OH^- , что приводит к образованию локального гальванического элемента согласно схеме на рис. 1.11. Такой локальный элемент стабилизируется благодаря различию в скоростях элементарных реакций в отдельных местах поверхности. На анодных участках вследствие гидролиза образуется большое число ионов водорода, что важно при реализации реакции восстановления.

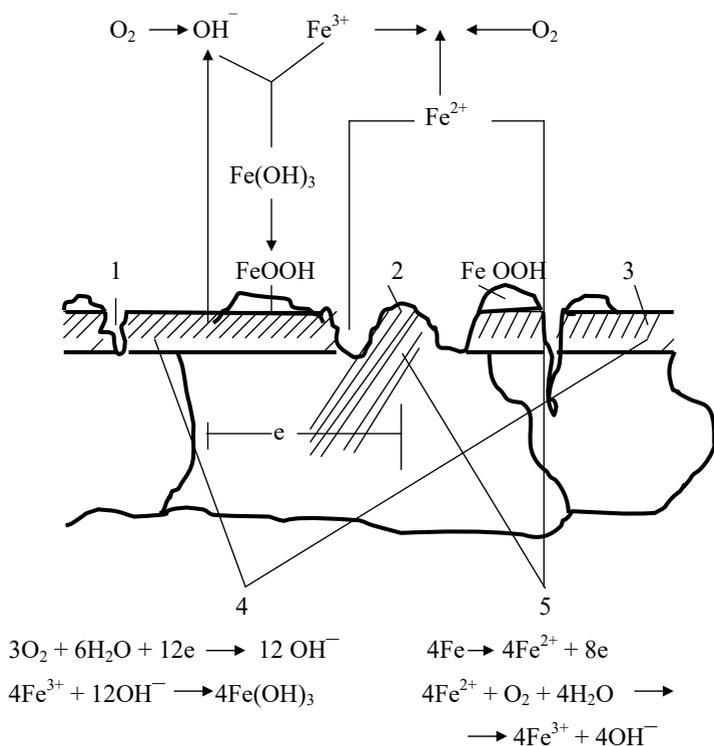


Рис. 1.11. Схема образования локального гальванического элемента в местах разрыва покровного слоя в железных сплавах полосами скольжения или трещинами: 1 – трещина в покровном слое за счет релаксации упругой энергии в основном металле; 2 – полоса скольжения; 3 – покровный слой; 4 – покровный слой – катод; 5 – анод

Анализируя конечные результаты процессов, происходящих на границе раздела металл – водная среда, и существующие в настоящее время точки зрения на характер самих процессов, можно построить схему, приведенную на рис. 1.12.



Рис. 1.12. Схема процессов, происходящих на границе раздела металл – водная среда

В реальных условиях взаимодействия на границе металл – водная среда протекают чаще всего по нескольким направлениям и резкого разграничения сделать нельзя, например переход металла в водную среду может происходить в виде как растворимых, так и нерастворимых продуктов; образованию фазового слоя оксидов на поверхности предшествуют процессы адсорбции, хемосорбции и т. д. Поскольку в процессе коррозии имеет место только односторонний переход ион-атома в раствор, а условия для обратной реакции отсутствуют, постольку и кривая коррозия – время может быть только восходящей, не имеющей ни максимумов, ни минимумов (рис. 1.13).

Если сплошные защитные пленки не образуются, а условия коррозии не меняются, как это имеет место при коррозии магниевых сплавов, то наблюдается первый тип зависимости коррозия – время, т. е. постоянство скорости коррозии во времени (рис. 1.13, 1).

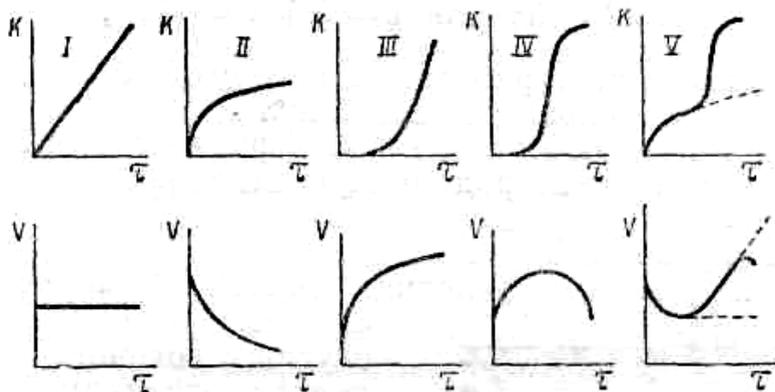


Рис.1.13. Основные типы зависимостей коррозия – время и скорость коррозии – время

Наблюдаемый наиболее часто второй тип затухающей зависимости коррозии от времени определяется появлением на поверхности металла защитных пленок или истощением агрессивного реагента. Процессы коррозии железа, цинка, алюминиевых сплавов, меди в нейтральных растворах и атмосфере относятся к этому типу (рис. 1.13, II).

Процессы, идущие с ускорением, характеризуются кривой типа III (рис. 1.13). Ускорение коррозии может явиться причиной разрушения защитных пленок и увеличения числа катодных участков, обусловленного вторичным осаждением или обнажением в процессе растворения, а также местным повышением температуры, связанной с выделением тепла при протекании коррозии. В некоторых случаях наблюдается начальный период индукции, когда скорость коррозии очень мала. Такой тип зависимости коррозия – время наблюдается в том случае, если естественная пленка оксидов обладает защитным действием.

Коррозия металлов, имеющих начальную защитную пленку, растрескивающуюся под действием внутренних напряжений, описывается кривой типа IV (рис. 1.13).

Кривая V типа относится к случаю, когда образующаяся в процессе коррозии защитная пленка разрушается при достижении предела прочности на сжатие за счет внутренних напряжений.

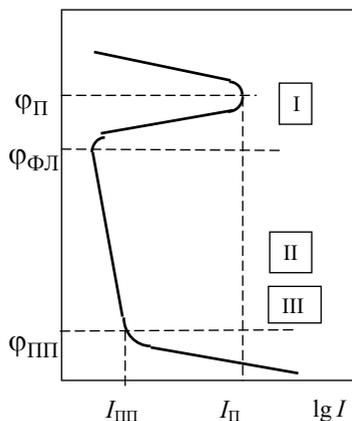


Рис. 1.14. Полная анодная поляризационная кривая для железа:
 $\varphi_{\text{П}}$ – потенциал пассивации; $\varphi_{\text{ФЛ}}$ – потенциал полной пассивации;
 $\varphi_{\text{ПП}}$ – потенциал перепассивации

Характерные особенности пассивирующихся коррозионных систем определяются кинетикой анодного процесса. На рис. 1.14 приведена обобщенная анодная поляризационная (потенциостатическая) кривая зависимости между плотностью анодного тока и потенциалом электрода для случая, когда скорость саморастворения электрода невелика и внешний анодный ток может быть принят равным общей скорости растворения электрода. Анодная поляризационная кривая $i_{\text{СТАЦ}} = f(\varphi)$ характеризует процесс перехода атомов металла в раствор и дает информацию о процессах, происходящих на поверхности металла. На этой кривой имеются следующие участки:

I – область активного растворения, где анодная реакция намного превосходит катодную. Этот участок соответствует процессу активного окисления металла с переходом ионов металла в раствор. Скорость анодного процесса находится в экспоненциальной зависимости от потенциала. В полулогарифмической системе координат $\varphi = \lg i$ зависимость скорости анодного растворения от потенциала описывается уравнением Тафеля:

$$\varphi_a = a + b \ln i_a,$$

где i_a – плотность анодного тока; a, b – константы; φ_a – перенапряжение анодного процесса.

Во второй части области растворения суммарная скорость катодных реакций сравнима со скоростью анодного растворения. Анодное растворение перестает подчиняться уравнению Тафеля: скорость анодного растворения падает с увеличением потенциала и при потенциале, равном $\varphi_{\text{фл}}$ (фляде-потенциал), металл становится полностью пассивным.

II – область пассивная, анодная реакция заторможена, плотность тока не зависит от изменения потенциала. Предполагают, что изменяются физико-химические свойства поверхности, образуется тонкая оксидная пленка, препятствующая переходу металла в раствор, $\varphi_{\text{пп}}$ – потенциал пассивации, при котором скорость растворения металла вновь начинает увеличиваться.

Процесс образования пассивирующих оксидных слоев (например, для аустенитных сталей) протекает по законам нестационарной диффузии:

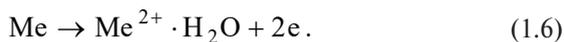
$$i \cong k\tau^{0,5} \exp(-0,5Q / RT),$$

где τ – длительность эксплуатации; Q – энергия активации процесса роста пассивирующих слоев.

III – область перепассивации. Наблюдается увеличение скорости растворения металла. Это растворение подчиняется уравнению Тафеля.

Поляризационная кривая, типичная для сплавов на основе железа, приведена на рис. 1.15.

Отрезок кривой $E_A^0 ABC$ соответствует активному анодному растворению металла, например, по реакции



Точка B соответствует потенциалу E_F , при котором термодинамически возможен электрохимический процесс возникновения хемосорбционной оксидной пленки, например, по реакции



Скорость образования защитной пленки при этом потенциале еще очень мала. По этой причине здесь еще не может произойти заметного покрытия поверхности адсорбционной оксидной пленкой. Начиная от этой точки, торможение анодного процесса будет определяться не только концентрационной поляризацией и пере-

напряжением активного процесса (1.6), но и анодным процессом (1.7) образования адсорбционной оксидной пленки и ее тормозящим действием. Начиная с этой точки, ускорение активного анодного процесса (с увеличением анодного потенциала) происходит все в меньшей степени. В точке D при потенциале E_{Π} ускорение активного анодного растворения металла по реакции (1.6) точно равно замедлению этого процесса вследствие все ускоряющегося процесса образования защитной пленки по реакции (1.7). Дальнейшее увеличение скорости анодного растворения металла невозможно. Скорость процесса растворения металла в области пассивации становится и может сохраняться сколь угодно долго на несколько порядков величины (в некоторых случаях до 10 порядков) более низкой, чем в области активного растворения. Таким образом достигается предельный ток пассивации.

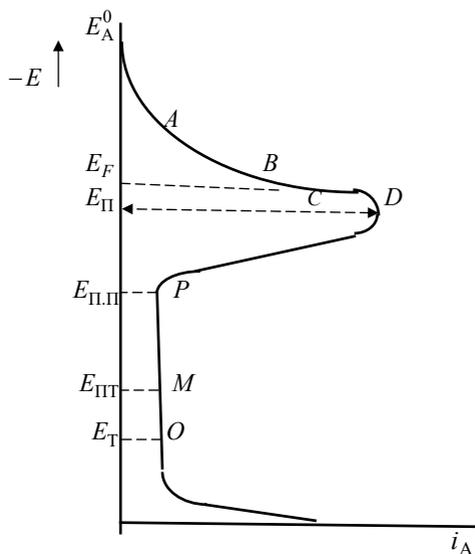


Рис. 1.15. Схема обобщенной анодной кривой для пассивирующихся коррозионных систем

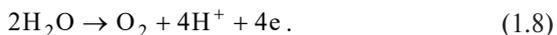
После прохождения точки D скорость анодного роста защитной пленки (1.7) уже превосходит скорость ее химического растворения и начинается формирование защитной пленки. Это как раз и является причиной появления на этом участке аномального хода

анодной кривой (анодный ток при смещении потенциала в положительную сторону уменьшается). Формирование защитной пленки завершается в точке P при потенциале полной пассивности $E_{п.п}$, когда вся поверхность электрода оказывается покрытой сплошным адсорбционным слоем оксида. Каждому значению потенциала между $E_{п}$ и $E_{п.п}$ соответствует определенная степень покрытия поверхности пассивирующей пленкой.

На участке DP анод способен к самопроизвольному электрохимическому ускорению пассивации за счет появления эффективных катодов — участков, покрытых адсорбционной пассивной пленкой.

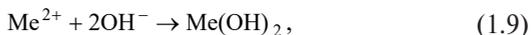
Начиная от точки P , когда формирование сплошной защитной пленки закончено, скорость анодного процесса на электроде уже мало зависит от потенциала, так как с повышением анодного потенциала наряду с ростом содержания кислорода в пассивной пленке происходит ее утолщение (переход от адсорбционной к барьерной), и анодные процессы роста пленки по реакции (1.7) и непосредственного ионообразования металла по реакции (1.6) сквозь пассивную пленку замедляются. Часто анодный ток не зависит от потенциала, т. е. вертикальный ход поляризационной кривой на этом участке объясняют выравниванием скоростей процессов анодного роста оксидной пленки и химического растворения защитной пленки.

Однако такой ход анодной кривой будет продолжаться лишь до точки O , соответствующей потенциалу начала процесса анодного выделения кислорода по реакции



В различных случаях, в зависимости от характера данного металла и конкретных условий возникновения пассивного состояния, могут быть следующие отклонения от рассмотренной анодной поляризационной кривой.

1. В некоторых случаях, прежде чем будет достигнут потенциал анодного образования защитной пленки $E_{п}$, могут образовываться крошечные защитные пленки вследствие вторичной химической реакции взаимодействия анодно растворяющихся ионов металла с анионами раствора. Например, по реакциям:

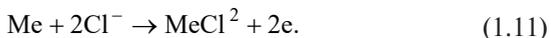




Продукты реакции после достижения предельной концентрации насыщения могут выделяться на поверхности металла в виде достаточно толстых, часто видимых, но обычно неплотных и лишь частично защитных крошащихся слоев.

В ряде случаев после пассивации и прекращения процесса коррозии пористая видимая пленка продуктов коррозии может, вследствие химического воздействия среды, опять раствориться. Пассивирующие оксиды многих металлов не всегда являются соединениями высшей степени окисления. При достаточном повышении анодного потенциала подавляющее большинство этих оксидов может быть окислено дальше. Если новое соединение, образовавшееся в результате такого процесса, растворимо, то пассивность металла нарушается и он начинает растворяться, образуя ионы высшей валентности. Нарушение пассивности при весьма сильной анодной поляризации или окислительном воздействии среды называют перепассивацией.

2. В отдельных случаях, если в растворе находятся активные по отношению к образующейся защитной пленке ионы (например, Cl^- , Br^- , I^- для пленок на сплавах Fe, Ni, Al и Fe – Cr), то может наступить так называемый пробой пассивной пленки или питтингообразование (точка M при потенциале $E_{\text{пт}}$). Это явление заключается (при достижении определенного потенциала $E_{\text{пт}}$) в постепенном вытеснении кислорода из адсорбционной или барьерной оксидной пленки ионами хлора. В результате этого защитная оксидная пленка на отдельных участках может заменяться растворимым соединением металла с галоидом. Защитный слой, образующийся ранее по реакции (1.3), будет теперь частично разрушаться вследствие реакции



3. Для металлов и сплавов, склонных к перепассивации (например, для нержавеющей стали), в условиях внешней анодной поляризации при еще более положительных потенциалах за областью перепассивации вновь наблюдается торможение анодного растворения. В настоящее время, несмотря на целый ряд работ, посвященных исследованию вторичной пассивности главным об-

разом нержавеющих сталей и никеля, механизм этого явления еще не вполне ясен.

4. Если скорость растворения пассивной пленки мала, то после полного пассивирования (точка P) плотность анодного тока незначительна. В некоторых случаях при пассивации нержавеющих сталей анодный ток в пассивном состоянии имеет значительную величину.

Благодаря собственным микрокатодным токам (вследствие саморастворения) на реальном аноде происходит дополнительная (внутренняя) анодная поляризация, внешний ток которой является частью общего анодного тока. Поэтому анодные потенциостатические кривые металлов и сплавов в реальных условиях будут в большей или меньшей степени отличаться от идеальной анодной кривой (см. рис. 1.14).

Для каждой из областей потенциостатической кривой, разграниченных критическими точками, характерен свой закон изменения скорости растворения (изменения анодной плотности тока) с потенциалом. Область активного состояния отличается тем, что смещение потенциала ε в положительную сторону вызывает увеличение скорости растворения, т. е. наклон кривой $d_i/d_\phi > 0$. В переходном состоянии скорость растворения уменьшается с ростом положительного значения потенциала ϕ и наклон кривой $d_i/d_\phi < 0$. В пассивном состоянии скорость растворения практически не зависит от потенциала и величину наклона d_i/d_ϕ можно принять равной нулю.

Склонность металлических сплавов к пассивности можно определить, изучив зависимость скорости его коррозионного растворения от потенциала или получив анодную поляризационную кривую. Основными электрохимическими характеристиками, определяющими пассивируемость металла, являются потенциал начала пассивации V_p , потенциал полной пассивации $V_{пп}$, плотность тока анодного пассивирования J_p и плотность тока растворения в пассивном состоянии $J_{пп}$ (см. рис. 1.14).

Коррозия, как и каждый электрохимический процесс, контролируется скоростью наиболее медленной из его стадий, а скорость реакций на каждой стадии определяется условиями торможения как самой реакции (химическая поляризация), так и транспорта реагирующих частиц и продуктов реакции (концентрационная по-

ляризация). Поэтому исходными данными для изучения кинетики электрохимической коррозии металлов являются вольт-амперные характеристики процессов поляризации.

По А.Н. Фрумкину, существование постоянного скачка потенциала на границе металл – раствор предполагает определенное кинетическое равновесие между обеими фазами, т. е. баланс процессов, идущих из одной фазы в другую и обратно (ток обмена). Если известна зависимость изменения скорости катодного и анодного процессов (плотность тока) от величины потенциала электрода, то определение скорости коррозии сводится к совместному решению двух уравнений, в результате которого находятся установившийся потенциал и плотность тока, или скорость коррозионного процесса.

Наглядное представление о процессах поляризации может быть получено с помощью поляризационных кривых. Поляризационной кривой называют вольт-амперную характеристику процесса поляризации $\eta(j_n)$, представленную графически и смещенную по оси ординат на величину стационарного потенциала ϕ . Поляризационная кривая отражает зависимость $\eta + \phi = f(j_n)$, где j_n – нормальная составляющая плотности тока на рассматриваемой поверхности; η – перенапряжение.

В качестве примера на рис. 1.16, а приведена типичная форма поляризационной кривой металла в морской воде. Область $j_n > 0$ соответствует процессу анодной поляризации, а область $j_n < 0$ – катодной поляризации. Однако на практике принято откладывать по оси абсцисс значения $|j_n|$, а по оси ординат величину $-(\eta + \phi)$. Тогда для каждого металла можно построить отдельно как анодную (кривая 1, рис. 1.16, б), так и катодную (кривая 2) поляризационные кривые.

По существу, ход поляризационных кривых, угол их наклона характеризует степень затрудненности протекания процессов на электроде. При крутом ходе кривой для небольшого увеличения скорости процесса (которое характеризуется увеличением плотности тока) необходимо значительное увеличение потенциала электрода, т. е. протекание данного процесса требует большой затраты энергии. При пологом ходе кривой значительные увеличения плотности тока возможны при малых увеличениях потенциала, т. е. процесс протекает легко, с малой затратой энергии.

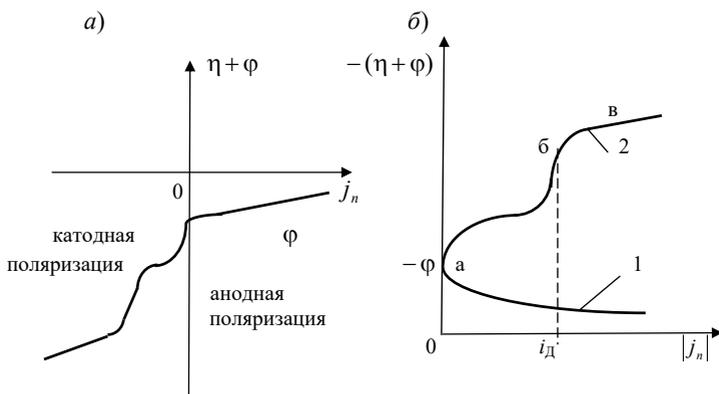


Рис. 1.16. Типичные поляризационные кривые при коррозии металлов в морской воде: i_d — предельный диффузионный ток

Угол наклона поляризационной кривой в каждом ее участке есть отношение $\Delta\phi/\Delta i$, которое называется поляризуемостью электрода.

В примере, приведенном на рис. 1.16, небольшое смещение потенциала при значительной плотности поляризующего тока на аноде указывает на облегченное протекание анодного процесса (растворения металла) в морской воде.

Более сложный вид имеет катодная поляризационная кривая. На участке *a* смещение потенциала с ростом плотности тока невелико и определяется только энергией, необходимой на восстановление кислорода при его подаче к катоду в достаточном количестве. На этом участке приходящие к катоду электроны в значительной степени успевают израсходоваться на восстановление кислорода, и накопления их на катоде, существенно изменяющего его потенциал, не происходит.

При дальнейшем повышении плотности тока на участке *б* количество подаваемого к катоду кислорода, ограничиваемого скоростью его диффузии, недостаточно для полного восприятия электронов, количество которых возрастает с ростом плотности тока. Накопление электронов приводит к смещению потенциала катода в отрицательную сторону до тех пор, пока его величина не достигнет значения, при котором электроны начнут восприниматься ионами водорода, несмотря на незначительную концентрацию последних в растворе.

На участке v в катодном процессе участвует как реакция восстановления кислорода, так и выделение водорода.

Плотность тока i_d называется предельной диффузионной плотностью тока по кислороду.

Однако поляризационные кривые позволяют определить лишь взаимосвязь между потенциалом и плотностью тока на поверхности металла, а не сами эти величины, непосредственно характеризующие локальную скорость коррозии металла.

Контрольные вопросы

1. Причины термодинамической неустойчивости металлических сплавов в агрессивных средах.
2. Термодинамические факторы процессов коррозии.
3. Особенности электрохимических реакций.
4. Коррозия металлов с водородной деполяризацией.
5. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией.
6. Анодная и катодная стадии процесса коррозии.
7. Факторы электрохимической гетерогенности металлической поверхности.
8. Примеры многоэлектродных систем.
9. Деформационная микроэлектрохимическая неоднородность.
10. Примеры структурной электрохимической гетерогенности.
11. Схема работы коррозионного элемента.
12. Электрохимическая поляризация.
13. Механизмы образования двойного слоя.
14. Основные типы коррозионных элементов.
15. Сила тока короткозамкнутого коррозионного элемента (по Г.В. Акимову).
16. Характеристика пассивного состояния металла.
17. Влияние поверхностных пленок на пассивное состояние металлических сплавов.
18. Основные типы зависимостей «коррозия – время».
19. Обобщенная анодная поляризационная (потенциостатическая) кривая.
20. Явление перепассивации металлических сплавов.

2. ФАКТОРЫ КОРРОЗИИ

Характеристики среды и металла, изменение которых влияет на скорость коррозии, называют факторами коррозии.

Факторы, влияющие на скорость, вид и распределение коррозии и связанные с природой металла (состав, структура, внутренние напряжения, состояние поверхности), называют внутренними факторами коррозии.

Факторы, влияющие на те же параметры коррозии, но связанные с составом коррозионной среды и условиями процесса (температура, влажность, обмен среды, давление и т. п.) называют внешними факторами коррозии.

Изменение того или иного фактора может влиять на анодный и катодный процессы, на омическое сопротивление коррозионного микроэлемента.

В ряде случаев факторы коррозии целесообразно рассматривать в соответствии с табл. 2.1. Внешние и внутренние факторы находятся в неразрывной связи и совместно определяют показатель интенсивности процесса – электродный потенциал, который для любого изолированного металлического материала может быть представлен в виде функционала

$$\varphi_i = F [f_1(\Phi_{\text{внешн}}); f_2(\Phi_{\text{внутр}})],$$

где $\Phi_{\text{внешн}} = \sum_{i=1}^n k_i \Phi_i$; $\Phi_{\text{внутр}} = \sum_{j=1}^n k_j \Phi_j$ – функциональные зависимости, характеризующие суммарное влияние на электродный потенциал соответственно внешних и внутренних факторов.

Таблица 2.1

Факторы коррозии

Группа	Название
По состоянию металла	Термодинамическая устойчивость металла Положение металла в периодической системе Соотношение компонентов в сплаве Структура металла Гетерогенность (неоднородность) поверхности Шероховатость поверхности Внутренние напряжения

Группа	Название
По конструктивному исполнению изделия	Контакт разнородных металлов Контакт металлов и полимера Характер соединения элементов конструкции Слитность сечения, обтекаемость форм и т. п. Общая компоновка, размещение элементов Концентрация напряжений Доступность восстановления покрытий Возможность дополнительной защиты
Технологические	Химический состав металла Химический состав сплава В состоянии поставки Технологические особенности полуфабрикатов Технологические особенности обработки Технологические особенности защитных покрытий Особенности дополнительной обработки Технологические особенности соединения
Эксплуатационные	Продолжительность эксплуатации Температура и ее изменения Толщина и равномерность водной среды pH раствора Характер загрязнения Наличие стимуляторов (ингибиторов) коррозии Давление сред Солнечная радиация Движение сред Внешние нагрузки Характер контакта с агрессивной средой Воздухообмен

Склонность (К) металлических конструкций к разрушениям в активных рабочих средах определяется тремя основными условиями (О.И. Стеглов): 1) свойствами металла (\bar{M}); 2) напряженным состоянием (\bar{H}); 3) воздействием среды (\bar{C}), схематично показанными на рис. 2.1 в виде векторов, где величина вектора характеризует степень влияния каждого из названных условий. В соответствии со схемой

$$\bar{M} + \bar{H} + \bar{C} \rightarrow \bar{K},$$

в зависимости от конкретных условий (\bar{M} , \bar{H} , \bar{C}) возможны различные виды разрушения конструкции: от механического разрушения, когда роль среды незначительна, до видов разрушения, когда незначительна роль напряжений, например при сплошной коррозии. При $K \rightarrow 0$ разрушение не имеет места.

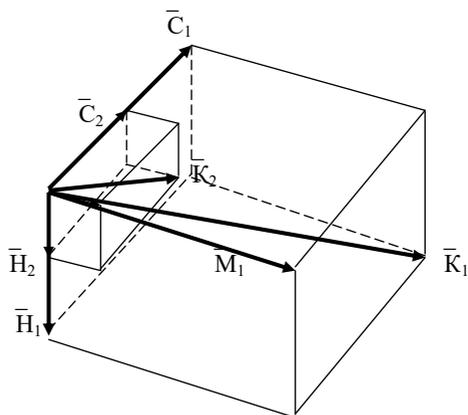


Рис. 2.1. Основные условия разрушения

Свойства металла \bar{M} , определяющие его восприимчивость к воздействию среды, зависят от двух основных факторов: а) исходных свойств металла $M_{И}$ перед изготовлением конструкции; б) влияния технологической обработки $M_{Т}$ в процессе изготовления конструкции (механическое деформирование, сварка, термическая обработка и т. д.)

$$\bar{M} = f(M_{И}, M_{Т}).$$

Первый фактор определяет степень исходной термодинамической неустойчивости металла в данных условиях, второй фактор — степень изменения этой неустойчивости. Технологические операции, применяемые в процессе изготовления конструкции, могут существенно снижать начальную термодинамическую устойчивость металла в связи с дополнительной гетерогенностью, обусловленной появлением: а) макро- и микрохимической и структурной неоднородности; б) неоднородности упругопластического состояния; в) геометрической, физической и других видов неоднородности.

Напряженное состояние системы характеризуется величиной, знаком, жесткостью схемы, концентрацией, градиентом, цикличностью упругих и пластических деформаций и напряжений I и II родов σ_I, σ_{II} , от которых зависит запас и концентрация потенциальной энергии (W_I, W_{II}):

$$\bar{H} = f(\sigma_{I,II}, W_{I,II}).$$

Влияние среды определяется ее составом C_X и внешними условиями C_B (температурно-временными, давлением, условиями контактирования металла со средой), т. е.

$$\bar{C} = f(C_X, C_B).$$

Возникновение и развитие коррозионного разрушения $K(x, y, z, t)$ в той или иной зоне металла определяется соотношением энергетического фактора $\Xi(x, y, z, t)$ (воздействия) и физико-химических факторов, характеризующих сопротивляемость (реакцию) металла $R(x, y, z, t)$, т. е. способность противостоять коррозионным и силовым нагрузкам. Условие разрушения в определенной зоне

$$K(x, y, z, t) = \frac{\Xi(x, y, z, t)}{R(x, y, z, t)} \rightarrow \max.$$

Здесь x, y, z — координаты относительно зоны разрушения; t — время.

Контрольные вопросы

1. Внешние и внутренние факторы коррозии.
2. Склонность металлических материалов к коррозионному разрушению.
3. Условия, влияющие на разрушение металлов в агрессивных средах.

3. ВИДЫ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ

Можно отметить следующие разновидности условий протекания электрохимической коррозии:

а) коррозия металлов в жидкостях, проводящих электрический ток, при полном, неполном и переменном погружении, при неподвижном ее состоянии, а также при различных скоростях движения, при разном содержании растворенного в ней кислорода и при разных температурах;

б) коррозия металлов во влажном воздухе, обусловленная действием тонкой пленки воды, покрывающей металл при достаточной влажности воздуха, или образующегося на поверхности металла конденсата при соответствующей для данной влажности воздуха разнице температур между металлом и воздухом (точка росы);

в) коррозия вследствие агрессивного действия почвы;

г) коррозия конструкций, происходящая под действием электрического тока, проходящего через поверхность металла в окружающий его электролит, или под действием блуждающих токов, циркулирующих в среде, в которую погружен металл;

д) контактная коррозия, обусловленная работой макропары из разнородных металлов, погруженных в электролит;

е) щелевая коррозия, происходящая под действием электролита в узких зазорах между сопряженными металлами или металлами и неметаллическими материалами;

ж) коррозия под напряжением, возникающая при одновременном действии на металл коррозионной среды и статических или циклических механических напряжений; при статических напряжениях возможно хрупкое разрушение металлов при напряжениях ниже предела текучести (коррозионное растрескивание); при циклических напряжениях обычно снижается предел выносливости по сравнению с его значением на воздухе (коррозионная усталость);

и) фреттинг-коррозия (коррозия при трении), возникающая на сопряженных металлических поверхностях под действием коррозионной среды и трения при незначительных взаимных перемещениях;

к) коррозионно-кавитационное разрушение, происходящее при одновременном коррозионном и ударном воздействии на металл коррозионной среды;

л) коррозия под влиянием продуктов жизнедеятельности некоторых видов макро- и микроорганизмов (бактерий, водорослей, плесени, грибов и др.).

Потеря эксплуатационной надежности конструкций из-за их коррозионного износа в значительной степени зависит от вида коррозионных разрушений.

Условия эксплуатации определяют различный характер коррозионного разрушения металлических конструкций. Когда продуктами коррозии покрыта вся поверхность, говорят о сплошной (общей) коррозии. Сплошная коррозия может быть равномерной и неравномерной. При неравномерной сплошной коррозии поверхность приобретает своеобразный чешуйчатый характер.

В результате местной коррозии наблюдаются сквозные поражения трубопроводов, емкостей, обшивки морского судна, химического аппарата и т. п. Местная коррозия гораздо более опасна, чем сплошная, так как в этом случае при относительно небольшой потере металла в виде продуктов коррозии выходит из строя дорогостоящая конструкция или сооружение.

Как правило, все локальные коррозионные процессы протекают через несколько последовательно сменяющих друг друга стадий, каждой из которых соответствует свой лимитирующий процесс. Основными являются:

- стадия зарождения, соответствующая нарушению равномерного протекания коррозии и переходу процесса к стационарному развитию очагов локальной коррозии; стадия достаточно продолжительная и называется индукционным периодом $\tau_{\text{инд}}$;
- стадия устойчивого функционирования очага локальной коррозии, в течение которой происходит катастрофически быстрое разрушение локально активированных участков металла;
- завершающая стадия развития — залечивание (репассивация) очагов локальной коррозии.

Локальная коррозия очень часто проявляется в виде взаимодействия отдельных элементов макро- и микроструктуры металла с электролитом. На практике частыми являются случаи так называемой местной коррозии, когда лишь отдельные в большей или меньшей степени локализованные участки поверхности металла

подвергаются избирательному разрушению, в то время как оставшаяся поверхность (часто гораздо более значительная) остается почти не разрушенной. Характерными, наиболее распространенными видами местной (локальной) коррозии, приносящими основной ущерб в практике, являются контактная, щелевая, питтинговая и межкристаллитная коррозия (рис. 3.1).

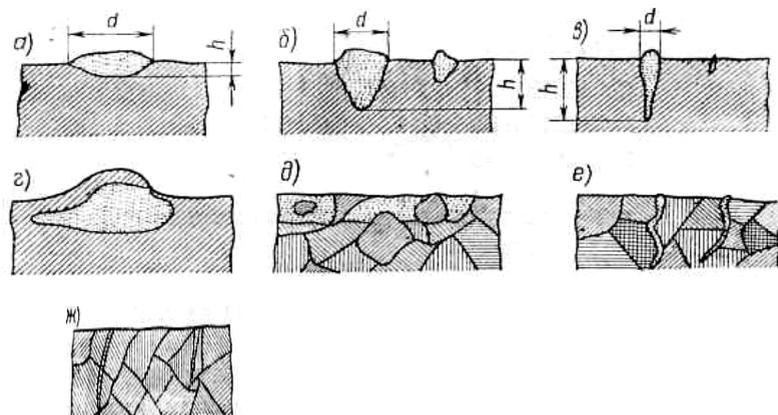


Рис. 3.1. Основные типы местной коррозии: *a* – пятнами; *б* – язвенная; *в* – точечная; *г* – подповерхностная; *д* – структурно-избирательная; *е* – межкристаллитная; *ж* – внутрикристаллитная

3.1. Контактная коррозия

Заключение о том, какой из двух разнородных металлов, находящихся в контакте с коррозионной средой, будет анодом, можно сделать непосредственно при сравнении стационарных электрохимических потенциалов этих металлов в данной среде. При контакте металлов с разными электрохимическими потенциалами скорость коррозии может значительно меняться. На рис. 3.2, *a*, вертикальные стрелки различной длины изображают относительную скорость реакций: образование ионов Me^{z+} и ионов OH^- из O_2 . Показано и частичное перетекание электронов, освободившихся на поверхности Me_1 , к Me_2 . На рис. 3.2, *б*, обозначено направление переноса катионов и анионов в растворе и движение электронов в металлах. Контакт металлов, имеющих различные электродные потенциалы,

при погружении или смачивании их электролитами способствует усилению коррозии более электроотрицательного и замедлению или прекращению процесса на поверхности более электроположительного металла. Основными особенностями контактной коррозии (по сравнению с другими видами электрохимической коррозии) являются резкая дифференциация металлической поверхности на анодные и катодные зоны, значительная протяженность этих зон и ярко выраженная зависимость скорости коррозионных разрушений от расстояния рассматриваемого участка до границы разнородных металлов.

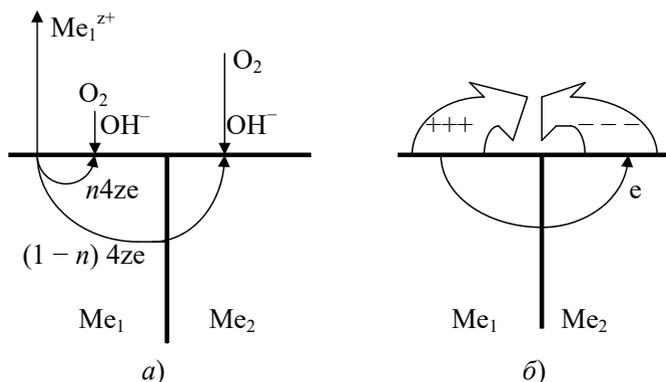


Рис. 3.2. Схема движения электрических зарядов при коррозии двух металлов в контакте: а – распределение скоростей реакций окисления и восстановления на металлах 1 и 2; б – перетекание электронов и электрический перенос ионов в растворе

Как правило, металл с более активным (отрицательным) коррозионным потенциалом становится анодом, и скорость его коррозии возрастает. Металл с более положительным коррозионным потенциалом становится катодом, и скорость его коррозии уменьшается.

По степени опасности контактной коррозии металлы можно распределить на пять групп.

<i>Первая</i>	<i>Вторая</i>	<i>Третья</i>	<i>Четвертая</i>	<i>Пятая</i>
Магний	Алюминий	Железо	Никель	Медь – никель
	Цинк	Сталь	Хром	Медь
	Кадмий	Свинец	12Х17	Серебро
		Олово	12Х18Н9Т	Золото

Обычно у металла с более отрицательным электрохимическим потенциалом (анод пары) она увеличивается, а у металла с более положительным потенциалом (катод) — уменьшается по сравнению со скоростью коррозии их в отсутствие контакта. Однако возможны и отступления от этой закономерности (например, металл, склонный к пассивации, при контакте с металлом, имеющим более положительный потенциал, может пассивироваться, при этом скорость коррозии его будет быстро снижаться). Кроме того, контактная коррозия может наблюдаться в конструкции, изготовленной из одного и того же металла, если есть разница в электрохимических потенциалах различных ее частей. Например, в сварных конструкциях потенциал сварного шва может отличаться от потенциала основного металла. При наличии отдельных нагартованных или напряженных участков с более отрицательным потенциалом конструкция может подвергнуться коррозии, аналогичной контактной. Если в растворе присутствуют ионы благородных металлов, то при их местном осаждении на поверхности конструкции также может произойти коррозия подобного типа.

Металлы каждой последующей группы усиливают коррозию предыдущей. Внутри группы металлы первого ряда подвергаются коррозии, будучи в контакте с металлами, расположенными в нижних рядах. Но есть отступления от этих положений, например, алюминий, обладающий относительно высоким отрицательным потенциалом, должен быть весьма чувствительным к контактной коррозии, однако его способность к анодному окислению, приводящему к образованию плотных пленок с защитными свойствами, и высокая поляризуемость снижают контактную коррозию.

Сочетание нержавеющей сталь — медь является в общем неблагоприятным. Например, контакт большой площади меди или медного сплава с относительно малой площадью нержавеющей стали в морской воде опасен для нержавеющей стали. В этом случае сталь, активируясь, может становиться анодной по отношению к меди, и тогда возможно значительное ускорение контактной коррозии нержавеющей стали. И наоборот, контакт малых деталей из меди или медных сплавов с большими поверхностями нержавеющей стали более опасен для медных сплавов; в этом случае вероятнее устойчивое

катодное состояние стали по отношению к меди и возможно значительное ускорение коррозии меди за счет контакта со сталью. Поэтому, например, недопустимо применение медного армирования на обшивке из нержавеющей стали. При эксплуатации металлических конструкций в атмосферных условиях, особенно в промышленных и морских атмосферах, необходимо учитывать также влияние контактов на коррозионное разрушение металлов. Хотя общие коррозионные потери от контактной коррозии в атмосферных условиях могут быть меньше, чем при погружении в объем электролита, но вследствие больших плотностей тока непосредственно в месте контакта опасность коррозии может быть достаточно велика. Практически весь ток из-за сильного повышения омического сопротивления с увеличением расстояния от контакта сосредоточивается в узкой зоне, не превышающей нескольких миллиметров. Соотношение катодных и анодных площадей контактируемых деталей в условиях атмосферной коррозии не будет иметь большого значения, так как участки металла, удаленные от зоны контакта вследствие большого омического сопротивления тонкой пленки, практически не принимают участия в работе коррозионной пары.

Таким образом, при контактной коррозии решающее значение для определения опасности разрушения имеет соотношение между площадями анодов и катодов. Если площадь анода велика по сравнению с площадью катода и раствор имеет хорошую электропроводность, то поражение распределяется по широкой площади и поэтому в большинстве случаев несущественно. Однако, если последнее условие не выполняется, вблизи катода может иметь место значительное поражение. Увеличение скорости коррозии стали при контакте ее с более благородным металлом, например с медью, можно выразить уравнением

$$K = K_0 \left(1 + \frac{S_K}{S_A} \right),$$

где K_0 — скорость коррозии стали без контакта с более благородным металлом; K — скорость коррозии стали после контакта; S_A — поверхность стали (анод); S_K — поверхность более благородного металла (катод).

Если отношение S_K/S_A велико, т. е. если поверхность катода гораздо больше поверхности анода, то менее благородный металл подвергается сильной коррозии. Это уравнение справедливо, когда один из контактирующих металлов совсем не корродирует и интенсивность катодного процесса на обоих металлах одинакова, что бывает далеко не всегда.

При относительно малой аэрации (например, в спокойной воде) нержавеющая сталь находится в малоустойчивом пассивном состоянии, поэтому она является малоэффективным катодом, способным лишь немного ускорить коррозию железных сплавов и более заметно — сплавов с более отрицательным потенциалом, подобных алюминию. Так, допустимо применение заклепок или сварных швов из нержавеющей стали, имеющих относительно небольшую площадь, на листах обшивки из низколегированной стали. В этом случае нержавеющая сталь остается вполне устойчивой благодаря электрохимическому защитному эффекту катодной поляризации и лишь в очень небольшой степени увеличивает общую скорость коррозии низколегированной стали. Если поверхность нержавеющей стали очень велика по сравнению с поверхностью низкоуглеродистой стали (чугуна, цинка или алюминия), хотя нержавеющая сталь и не является таким активным катодом, как медь, появляется опасность значительного ускорения коррозии отрицательного компонента за счет контактов с нержавеющей сталью.

Контакт с нержавеющей сталью металлов с более отрицательным потенциалом (например, алюминиевых сплавов, углеродистых сталей, цинка), как правило, не ухудшает ее коррозионного поведения. Правда, в этом случае, благодаря катодной поляризации, пассивное состояние нержавеющей стали в какой-то степени нарушится, при этом сама она будет иметь электрохимическую защиту. Хотя в этих условиях и не исключается некоторое повышение общих потерь нержавеющей стали, обычно сильно уменьшается склонность ее к точечной коррозии. Известно, например, что крыльчатки из нержавеющей стали лучше сохраняются, если кожух насоса выполнен из чугуна, несмотря на то что коррозия чугуна при этом немного возрастает.

Титан в морской воде находится в устойчивом пассивном состоянии. Как показали опыты, он является катодом по отношению

к различным металлам (нержавеющим сталям, медно-никелевым сплавам, алюминию и его сплавам) и усиливает их коррозию. Если поверхность титана относительно невелика, ускорение может быть и не очень значительным, так как титан является малоэффективным катодом.

Контактирование нержавеющей сталей с Mg и Al в кислых средах может вызвать сильную коррозию нержавеющей стали. Подобные случаи интенсивной коррозии аппаратуры из нержавеющей стали наблюдались в атомной промышленности при осуществлении технологического процесса растворения в азотной кислоте тепловыделяющих элементов с алюминиевой оболочкой.

Контакт металла с полимером может привести к возникновению коррозии в результате выделения коррозионно-активных ингредиентов из полимерных материалов при деструкции (усиливается при повышении температуры выше 30 °С и понижении влажности ниже 30–40 %), удержании влаги набухающим полимером и растворения в ней агрессивных ингредиентов с последующим воздействием раствора на металл, а также в результате образования щелевых эффектов. При эксплуатации машин наблюдаются случаи коррозионного разрушения цинковых (кадмиевых) покрытий при контакте с различными полимерными материалами.

Необходимо иметь в виду, что от контактной коррозии нельзя избавиться полностью даже в том случае, когда конструкция или прибор изготовляются из однородных металлов, но с применением сварки, пайки, заклепочных и болтовых соединений и т. д. Сварной шов, как правило, отличается по своему электрохимическому потенциалу от основного металла. Нагартовка отдельных частей конструкции, наличие внутренних напряжений также приводят к изменениям потенциала.

Контактная коррозия может возникнуть и без непосредственного контакта разнородных металлов, если в электролите присутствуют следы более благородных металлов. Вторичное осаждение из электролитов ионов более благородного металла на менее благородном приводит к появлению контактной коррозии. По этой причине наблюдались сильные разрушения железных и оцинкованных элементов бойлеров даже тогда, когда медные змеевики не находились в контакте с другими частями конструкции.

Показано, что капли жидкости, конденсирующиеся на поверхности меди или ее сплавах и падающие в дальнейшем на железо, алюминий или оцинкованное железо, могут вызывать значительные коррозионные разрушения. Для появления такого вида контактной коррозии достаточно иметь в электролите всего лишь несколько миллиграммов ионов меди на литр.

3.2. Щелевая коррозия

Наличие щелей в аппаратах и конструкциях обычно неизбежно при сочленении различных деталей, между прокладочными материалами и металлом, а в морских условиях — даже между морскими организмами и обшивкой корабля, обрастающей ими. Во многих практических случаях эксплуатации металлических конструкций наблюдается щелевая коррозия, т. е. избирательное, интенсивное коррозионное разрушение металла в щели (зазоре).

Избирательная коррозия в щелях может привести к преждевременному износу конструкций, эксплуатирующихся в атмосферных условиях; в частности, от этого вида коррозии часто страдают клепаные конструкции, например железнодорожные мосты. Возможны случаи разрушения строительных конструкций в местах контакта со строительными материалами. Наибольшую чувствительность к щелевой коррозии проявляют пассивные металлы: нержавеющие стали, алюминиевые сплавы, титан; это происходит в случае возможной их депассивации в щелях.

Особенностью коррозионных процессов, протекающих в узких зазорах, является пониженная концентрация в них окислителей (кислорода и других) по сравнению с концентрацией в объеме раствора и замедленный отвод продуктов коррозионной реакции. В результате накопления последних и их гидролиза возможно изменение рН раствора в щели. При этом кинетика анодных и катодных процессов металла в щели может сильно измениться.

Для металлов (например, углеродистые стали, железо в нейтральных растворах) возможно и уменьшение скорости коррозии металла в щели по сравнению со скоростью коррозии в объеме раствора из-за уменьшения скорости катодной реакции.

Коррозия металла в щели значительно возрастает за счет работы макропар: металл в щели – металл открытой поверхности. Образующиеся в процессе коррозии ионы металла вследствие конвекционного размешивания среды удаляются от поверхности. При коррозии в щели миграция продуктов коррозии из щели в объем и кислорода в щель происходит вследствие диффузии. В связи с этим содержание кислорода и ионов металла в щели отличается от их содержания в объеме. Чем меньше ширина щели, тем менее интенсивен процесс диффузии и, соответственно, тем меньше концентрация кислорода в щели. Например, при коррозии железа в 0,5 М NaCl концентрация кислорода в щели зависит от ее ширины:

Ширина щели, мм.....	1.....	0,5.....	0,35.....	0,25
Содержание кислорода, мг/л.....	3.....	1,7.....	1,2.....	0,9

Снижение концентрации кислорода в щели приводит к торможению катодного процесса ионизации кислорода и смещению величины стационарного потенциала в отрицательную сторону. При этом образуется гальваническая пара: металл в щели (анод) – металл в объеме электролита (катод).

Изменение концентрации кислорода в щели, т. е. дифференциальная аэрация (рис. 3.3), является начальной причиной работы пары щель – открытая поверхность. Различие в концентрации кислорода сопровождается возникновением разности потенциалов, что обуславливает протекание тока.

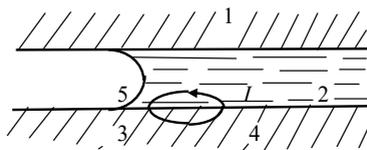


Рис. 3.3. Элемент дифференциальной аэрации в зазоре между двумя листами, который частично заполнен водой:
1 – металл; 2 – вода; 3 – катод; 4 – анод; 5 – воздух

Возникновение элемента этого вида вызывает разрушения в щелях, образующихся на стыках труб или в резьбовых соединениях, поскольку концентрация кислорода в щелях ниже, чем снару-

жи. Этим также объясняется язвенное разрушение под слоем ржавчины (рис. 3.4) или коррозия на границе раздела раствор – воздух (рис. 3.5). Доступ кислорода к участкам металла, покрытым ржавчиной или другими твердыми продуктами коррозии, затруднен по сравнению с участками, покрытыми тонкими пленками или свободными от них.



Рис. 3.4. Элемент дифференциальной аэрации на железе со ржавчиной

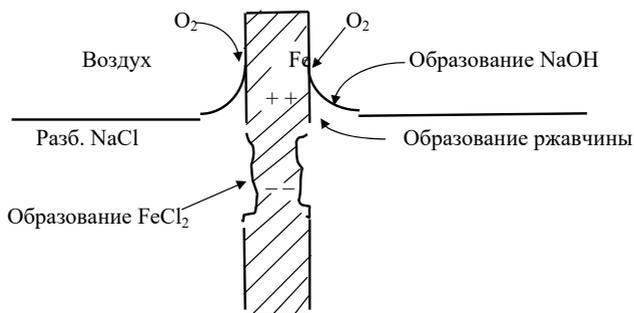


Рис. 3.5. Коррозия по ватерлинии – пример дифференциальной аэрации

Существующие виды щелевой коррозии основываются на представлении о многостадийной схеме: 1) истощение кислорода в щели; 2) уменьшение pH и увеличение концентрации хлорида в щели; 3) прорыв оксидной пленки, когда pH в щели достигает критического значения; 4) развитие щелевой коррозии; 5) репассивация.

Интенсивность коррозии в щели зависит от соотношения поверхности металла в щели и в объеме. Если принять, что площадь металла, находящегося в щели, в 100 раз меньше площади металла в объеме, то в первом приближении плотность анодного тока в щели будет в 100 раз больше, чем плотность катодного тока в объеме.

3.3. Питтинговая и язвенная коррозия

Питтинговая коррозия (ПК) является одним из видов неравномерного коррозионного воздействия, которое возникает на пассивируемых материалах обычно в присутствии галоидных ионов. Питтинговая коррозия представляет один из основных и опасных видов коррозионного разрушения, характерного для пассивного состояния металлов и сплавов.

Все факторы, обуславливающие этот вид локальной коррозии, И.Л. Розенфельд предлагает разделить на пять групп.

1. Структурные особенности металла и сплава.
2. Неоднородность объемных свойств электролитов.
3. Условия эксплуатации конструкций и аппаратов.
4. Местные нарушения свойств защитных покрытий.
5. Конструктивные особенности изделий.

Локальный характер активации пассивной поверхности является следствием мало учитывающихся до последнего времени особенностей коррозии пассивных металлов. Результаты исследований показывают, что традиционное представление о пассивирующем слое как о гомогенном образовании неверно. В подавляющем большинстве случаев, особенно в случаях с твердыми металлами обычной или технической степени чистоты, такой слой является гетерогенным в том смысле, что на различных участках поверхности он обладает различной защитной эффективностью.

Неодинаковый характер распределения анодного и катодного процессов на поверхности корродирующего металла неизбежно приводит к возникновению в системе локальных токов; такие токи обеспечивают преимущественную миграцию анионов к участкам с повышенной анодной активностью, увеличивая тем самым вероятность их преимущественной депассивации. Активирующему действию анионов всегда противостоит пассивирующее действие молекул H_2O , в результате которого даже депассивированные участки могут быть при благоприятных условиях снова репассивированы.

Коррозионный процесс, начавшись в отдельной точке, резко уменьшает вероятность появления коррозии на остальной поверхности. Поскольку значительная часть поверхности находится в пассивном состоянии, возникает коррозионный элемент, в котором

анодом является питтинг (один или несколько), а катодом — остальная часть поверхности. Питтинг разрушается с высокой скоростью за счет контакта с большой поверхностью, находящейся в пассивном состоянии и являющейся почти неполяризуемым катодом. Разность потенциалов в таком коррозионном элементе достигает 0,5–0,6 В.

Сосуществование активных и пассивных, т. е. анодных и катодных, участков при различных значениях их потенциалов в общем случае без каких-либо дополнительных условий невозможно, так как такая система будет электрохимически неустойчива. В зависимости от условий и, в частности, от соотношения площадей активных и пассивных участков при их коротком замыкании, если устанавливающийся общий потенциал поверхности (при ее эквипотенциальности) будет иметь значение более положительное, чем потенциал самопассивации в данных условиях, — вся поверхность перейдет в активное состояние.

Для возникновения и протекания ПК необходимо выполнение ряда условий:

- а) пассивирующая среда (требуется пребывание металла в пассивном состоянии);
- б) наличие в растворе аниона — активатора в количестве, превышающем минимальную (критическую) концентрацию;
- в) наличие в растворе окислителя, способного сместить потенциал коррозии положительнее потенциала питтингообразования;
- г) питтинг образуется на поверхности металлов, находящихся в пассивном состоянии;
- д) развитию питтинга способствуют дефекты пассивирующей пленки (структурные неоднородности, посторонние включения, поры); особенно уязвимы для питтинга ребра, риски, границы лакокрасочных покрытий;
- е) в растворе должны одновременно присутствовать активаторы питтинговой коррозии (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SO_4^{2-}) и пассиваторы металла, как правило, содержащие кислород (OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-).

Питтинги возникают при условии смещения электрохимического потенциала в положительную сторону (под воздействием окислителя или анодной поляризации) выше значения, при котором происходит активация металла. Такой потенциал называется

критическим потенциалом питтингообразования. Этот потенциал является важной характеристикой питтингообразования и основой для нахождения эффективных методов защиты металлов от питтинговой коррозии. Наличие электрических контактов с более благородными металлами, существование зазоров и щелей повышают вероятность возникновения ПК. Контакты с более благородным металлом могут сместить потенциал коррозии до значений, превышающих потенциал питтингообразования, а щели создают возможность накопления продуктов коррозии, повышают кислотность среды, затрудняют доступ пассиватора (кислорода).

В этих случаях коррозии отдельные ограниченные участки металла растворяются со значительной скоростью, причем вся остальная поверхность может оставаться в пассивном состоянии, почти не затронутой коррозией. Это приводит к образованию узких пораженных — точечных язв или питтингов. Питтинговая (точечная) коррозия относится к локальным видам коррозии металлов, при протекании которой разрушение сосредотачивается в отдельных точках на поверхности. Материальный эффект коррозии (потеря массы) почти полностью обусловлен растворением металла в этих точках. При слиянии нескольких точек и относительно небольшой их глубине наблюдается язвенная коррозия. При внешне незначительном повреждении поверхности (рис. 3.6) нередки случаи весьма серьезных последствий ПК при сквозном питтинге (перфорации) стенок емкостей, трубопроводов и т. п.

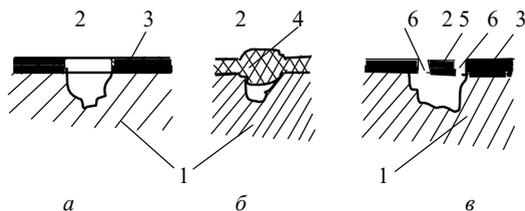


Рис. 3.6. Характерные виды питтингов: *а* — открытый, с защитным слоем на окружающей поверхности; *б* — закрытый, без окружающего защитного слоя; *в* — закрытый, с окружающим защитным слоем; *1* — металл; *2* — раствор; *3* — защитный слой; *4* — пористые продукты коррозии и отложения; *5* — крышка над питтингом; *6* — отверстия в крышке

Форма питтингов изменяется от неправильной (наиболее часто в случаях, когда питтинг возникает в результате разрушения стали около неметаллических включений) до почти правильной геометрической (чаще всего полусферической) формы.

Стойкость металлов к питтинговой коррозии определяется многими факторами, связанными, с одной стороны, с самим металлом – его природой, составом сплавов, их структурой, состоянием поверхности, а с другой стороны – с раствором: его составом (видом агрессивных анионов и их концентрацией) и температурой. Наиболее подробно влияние различных факторов на склонность к питтинговой коррозии было изучено для сплавов железа, главным образом – нержавеющей сталей различных марок.

Основной причиной возникновения питтингов является дефектность (неоднородность) структуры реальных металлических материалов. Эффективность действия дефектов структуры металла как стимуляторов питтинговой коррозии различна и убывает в ряду: вторичные фазы > сегрегация примесей > дислокации > точечные дефекты. Среди вторичных фаз наиболее опасными промоторами (активаторами) питтинговой коррозии многих металлических конструкционных материалов являются сульфидные (оксидосульфидные) неметаллические включения. Облегчение зарождения питтингов сульфидными включениями вызвано ухудшением защитных свойств пассивирующей пленки, образующейся в местах их выхода на поверхность металла, и образование микрощелей на границе металл / сульфидное включение.

Повышенное содержание оксидных включений вызывает смещение потенциала питтингообразования в отрицательную сторону, т. е. повышает склонность сталей к питтинговой коррозии. Сплавы повышенной чистоты менее склонны к образованию питтингов. Однако даже на поверхности чистейших металлов и сплавов в виде монокристаллов могут возникать питтинги. Это указывает на то, что в некоторых условиях даже скопления несовершенств кристаллической решетки (например, дислокаций) также могут являться первопричиной возникновения зародыша питтинга.

Установлено, что коррозионные питтинги возникают преимущественно в местах дислокаций, двойников, микродвойников и

выхода на поверхность плоскостей скольжения. Растворенный водород закрепляет на месте ранее подвижные дислокации и таким путем создает новые участки для возникновения питтингов. Скопление дислокаций может вызвать образование питтинга. Однако последнее возможно лишь при скоплении дислокаций определенной конфигурации.

Необходимым условием возникновения ПК является наличие в электролите окислителя и активатора, создающих определенный окислительно-восстановительный потенциал системы. Питтинговая коррозия возникает, как правило, в пассивирующих растворах, в которых имеются те или иные окислители (таким окислителем часто является кислород воздуха) и одновременно присутствуют активирующие анионы – активаторы (Cl^- , Br^- , I^- , F^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CNS^- и др.). Известно, что в окислительных средах в присутствии галоидных ионов легко пассивирующиеся металлы подвергаются местному разрушению. В результате местного активирования поверхности коррозия развивается в отдельных центрах в виде глубоких поражений, называемых питтингами.

Этому виду коррозии в водных растворах, содержащих активирующие анионы, подвергаются железо и его сплавы с хромом и никелем (нержавеющие стали), а также алюминий и его сплавы, никель, цирконий, кобальт, магний. В органических средах с небольшим содержанием воды питтингообразование под действием галоидов наблюдается на хrome и титане. Агрессивный анион может стимулировать развитие питтинговой коррозии только тогда, когда его содержание в растворе превышает некоторую критическую концентрацию.

Питтинговая коррозия коррозионно-стойких сталей наблюдается в средах, содержащих активирующие ионы, в первую очередь – галоидные (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), причем наиболее агрессивным является хлор-ион. При наличии в коррозионной среде хлор-ионов становится возможным активирование поверхности в отдельных ее точках, где пассивное состояние по каким-либо причинам менее устойчиво, чем на остальной поверхности. Такими участками могут быть неметаллические включения, структурные дефекты или участки с менее совершенной фазовой или адсорбционной пленкой, границы зерен и т. д. На этих участках хлор-ионы относительно легко вытесняют кислород с поверхности и способствуют началу развития коррозии.

Вопрос о месте возникновения питтинга на поверхности металла вряд ли может быть решен однозначно, так как причины возникновения питтинга могут быть весьма различными. О преимущественном образовании питтингов на границах зерен сообщалось в ряде исследований. Например, при увеличении общей протяженности границ зерен, т. е. при уменьшении величины зерна, в стали X18H10T склонность ее к питтинговой коррозии возрастает. При изменении условий (например, гомогенизации сплава при термической обработке или увеличении агрессивности среды) питтинги могут возникать уже более равномерно как на границах, так и в самом зерне.

Во многих случаях неметаллические включения в сталях, особенно сульфиды (в частности, MnS), являются зародышами питтингов. Эти включения — наиболее чувствительные места для зарождения питтингов. Питтинги возникают или на самих сульфидах, или на сульфидной оболочке, окружающей оксиды. При растворении нестойких в водных растворах сульфидных включений в раствор выходит незащищенная поверхность металла. Если поверхность открыта, она может репассивироваться. Если образуется узкая щель, репассивации не будет. Таким образом, не только химический состав включений, но и их геометрия и адгезия к металлической матрице, а также состав матрицы на границе с металлическими включениями определяют стойкость против питтинговой коррозии.

Если металлическая матрица вблизи включения имеет состав, способствующий репассивации, зарождение питтингов будет затруднено и сталь будет обладать высокой стойкостью против питтинговой коррозии. Это наблюдается в случае низкомарганцевых сталей, границы металл / включение которых обеднены марганцем, но обогащены хромом. Сами же включения в этих сталях химически более стойкие, так как в их состав входят хром и титан.

Мелкозернистая сталь из-за распределения неметаллических включений и прочих мест возникновения питтингов по большей площади (увеличение межзеренной поверхности) имеет более положительный потенциал питтингообразования и меньшую склонность к питтинговой коррозии в $FeCl_3$. При этом количество питтингов по границам зерен возрастает, но одновременно уменьшаются их размеры и глубина, что и обуславливает уменьшение скорости питтинговой коррозии.

Питтинговая коррозия чистых металлов (так называемые ямки травления), происходящая и в отсутствие неметаллических включений, имеет иную природу (в общем случае из-за структурных дефектов). Это относится к сталям и сплавам всех структурных классов: аустенитных хромоникелевых (в том числе сплавов на основе никеля), аустенито-ферритных, мартенситных, аустенито-мартенситных, ферритных. В подавляющем большинстве случаев частицами, около которых наблюдается образование питтингов, являются окисульфиды. Питтинг начинается с зарождения узкой канавки вокруг включения, которое некоторое время сохраняет свою целостность. По мере расширения и углубления канавки происходит постепенное разрушение самого неметаллического включения, растворение его и, наконец, удаление из питтинга.

В закаленном состоянии большая часть питтингов наблюдается у неметаллических включений в теле зерен, тогда как в отпущенном состоянии — у неметаллических включений по границам зерен. Это указывает на важную роль в протекании питтинговой коррозии изменения состава твердого раствора в ходе термической обработки (как результат выделения избыточных фаз).

Электронномикроскопическими исследованиями выявлено, что металл вокруг включений обладает повышенной растворимостью, скорость которой может быть в 100 раз выше, чем измеряемая (т. е. средняя по поверхности) скорость растворения стали.

Грубо обработанная поверхность из-за наличия дефектов (задиоров, закатов части окалины, вмятин, остатков неудаленных загрязнений), повышающих гетерогенность поверхности и облегчающих возникновение концентрационных неоднородностей и микрощелей, имеет большую склонность к питтинговой коррозии.

Термическая обработка и холодная деформация металлов могут оказывать влияние на их склонность к питтинговой коррозии вследствие изменения дефектности структуры, причем степень и направление влияния могут быть различными и зависят как от свойств самого металла, так и конкретного типа его обработки. Так, слабые деформации могут приводить к росту склонности металлов к питтинговой коррозии вследствие повышения плотности дислокаций, появления линий скольжения и т. п., а сильные деформации,

повышающие однородность его структуры, могут, напротив, способствовать увеличению питтингостойкости.

Ни одна из существующих в настоящее время теорий питтинговой коррозии не объясняет всей многосложности этого явления и зависимость его от внешних и внутренних факторов (в основном легирующих элементов), а также стадийности возникновения и развития питтингов.

Стадия 1 — процессы, ведущие к нарушению пассивности. На этой стадии различными методами наблюдают изменения в пассивной пленке, но питтинги еще не обнаруживаются.

Стадия 2 — начальный этап роста питтингов, он начинается с непрерывного роста тока и появления первых питтингов микрометрового размера. При достижении условий, необходимых для возникновения питтингов, последние могут появиться в интервале от нескольких секунд до нескольких суток. Это время называется индукционным периодом питтингообразования. Величина индукционного периода для данного металла или сплава уменьшается с увеличением концентрации активирующего аниона и электродного потенциала.

Наращение концентрации Fe^{2+} со временем является хорошим индикатором наличия питтингов. Возникновение питтинга связано с анодным электрохимическим пробоем пассивной (фазовой или адсорбционной) пленки в отдельных точках (где пассивное состояние менее совершенно) и при достижении поверхностью металла определенного для данных условий значения потенциала (потенциала питтингообразования).

Местное ослабление пассивности обычно связано с каким-либо искажением структуры металла или изменениями в составе пассивирующей пленки металлов. Искажение структуры металла может определяться наличием границ зерен, различного рода включениями (металлическими и неметаллическими), выходом на поверхность кристаллитов с менее благоприятной для пассивации ориентацией или даже более тонкой неоднородностью (например, дислокациями и включением в решетку инородных атомов). Местные изменения в составе пассивирующей пленки могут быть вызваны понижением концентрации в них основного пассивирующего компонента (например, хрома в нержавеющей сталях), а также дополнительных ле-

гирующих компонентов (Si, Mo и т. д.). Однако существующие теории питтинговой коррозии не учитывают специфичность взаимодействия молибдена в стали и активирующего аниона. Предполагается, что это взаимодействие является химическим и зависит от природы аниона.

Стадия 3 – поздние этапы роста питтингов; обнаруживается осаждение солевых пленок и большое падение потенциала. При достаточно положительном потенциале среды в присутствии активных ионов отдельные питтинги растут во времени, при этом общая поверхность питтингов изменяется, что затрудняет, а часто делает невозможным прямое определение скорости процесса.

Таким образом, в процессе роста питтинга следует различать два этапа: 1) скорость роста питтинга, контролируемую скоростью анодного процесса образования оксида (активационный режим роста питтинга) и 2) скорость роста питтинга, контролируемую диффузионным торможением (диффузионный режим).

Стадия 4 – репассивация питтингов. Эта стадия наступает (если ее наступление возможно) после стадии 2 и характеризуется тем, что в питтинге происходит возврат к пассивному состоянию и токам пассивности, так что бывший питтинг электрохимически становится подобным остальной пассивной поверхности. Было установлено, что на нержавеющей стали, как правило, основное число питтингов возникает в начальный момент при погружении металла в раствор; дальнейшего увеличения их числа (при постоянстве условий) почти не происходит. Измерение распределения питтингов по размерам после отдельных длительных испытаний показывает, что размеры питтингов не одинаковы; обычно только небольшая часть их имеет значительные размеры, а большая часть – малые размеры. Это может быть обусловлено или разной скоростью роста питтингов, или прекращением роста (репассивацией) значительного числа питтингов в начальный период коррозии.

По современным взглядам, в общем случае можно обоснованно предполагать существование трех причин, которые могут приводить к репассивации питтинга.

Причина 1. Устранение (вытравливание) структурных элементов поверхности металла, на которых образована менее совершенная пассивная пленка (неблагоприятно ориентированных кристал-

литов, инородных включений и т. п.). Если после этого в данном месте не успели произойти значительные концентрационные изменения электролита (снижение рН, увеличение концентрации Cl^-), то такие участки могут вновь запассивироваться.

Причина 2. Смещение потенциала в питтинге из области питтингообразования в область пассивного состояния благодаря смещению потенциала поверхности в отрицательную сторону, например вследствие уменьшения окислительного потенциала среды или более интенсивного развития соседних питтингов.

Причина 3. Репассивация из-за сдвига потенциала дна питтинга в отрицательную сторону в область пассивности во время его роста.

Относительно механизма питтинговой коррозии единого мнения нет. В настоящее время обсуждаются различные варианты двух теорий, основанных на фазовой или адсорбционной трактовке природы пассивности металлов. Нарушение пассивности как необходимая часть теории питтинговой коррозии описывается в основном тремя механизмами.

1. *Механизм проникновения аниона* предусматривает миграцию анионов через оксидную пленку к границе МО/М под влиянием электрического поля напряженностью до 1 МВ/см^2 .

2. *Механизм разрушения пленки* предусматривает механическое разрушение пассивной пленки, и таким образом участок обнаженной поверхности металла подвергается воздействию электролита. Беспрепятственный доступ агрессивных анионов к поверхности металла предотвращает его репассивацию на этих участках. Разрушение пленки происходит под влиянием электрострикции, вызванной адсорбцией хлор-ионов.

3. *Адсорбционный механизм* привлекает адсорбцию анионов на поверхности пассивирующего оксида. Адсорбированные анионы образуют поверхностные комплексы с металлическими ионами. Это облегчает их переход в электролит, вследствие чего пленка утончается на этом участке. Меньшая толщина оксида соответствует большей напряженности электрического поля внутри слоя и, следовательно, большей скорости миграции металлических ионов. Полное удаление пассивного слоя увеличивает скорость коррозии на много порядков.

Растворение металлов в общем виде идет по реакции



Далее идет гидролиз



Подкисление среды и увеличение концентрации хлор-иона меняет электрохимическую ситуацию.

3.4. Межкристаллитная коррозия

Межкристаллитная коррозия (МКК) — один из опасных видов электрохимического разрушения, приводящий к резкому снижению механических свойств металла без заметного изменения его внешнего вида. При значительном развитии МКК металл становится хрупким, изделие из такого металла может легко разрушаться при небольших статических и особенно динамических нагрузках.

МКК в большей или меньшей степени могут быть подвержены коррозионно-стойкие стали всех структурных классов — ферритные, мартенситные, аустенито-ферритные и аустенитные.

Еще большее значение имеют МКК и способы ее устранения для изделий из нержавеющей и жаропрочных сталей, длительно работающих при повышенных температурах. Так, в аппаратуре для переработки нефти с высоким содержанием серы необходимо применять аустенитные хромоникелевые стали, стойкие против коррозии в газообразном сероводороде при температурах до 460 °С. Во время перерывов в эксплуатации эта аппаратура подвергается действию агрессивного конденсата, содержащего продукты окисления серы.

В ядерной энергетике нержавеющей и жаропрочные стали подвергаются воздействию воды и пара различной чистоты при высоких давлениях (180–250 кгс/см²) и температурах до 350 °С. В этих и многих других случаях нельзя обычно применяемыми способами устранить опасность МКК, которая чаще всего встречается у низкоуглеродистых сталей, длительно подвергающихся воздействию повышенных температур.

Условия, приводящие к МКК в сталях разных структурных классов, различны, однако проявление МКК для всех этих классов

практически одинаково и заключается в том, что при достаточно высокой общей коррозионной стойкости происходит избирательное растворение границ зерен металла. Возникновение у стали восприимчивости к преимущественному коррозионному разрушению границ при воздействии коррозионно-активной среды связывают с возникновением на границах зерен новых фаз или сегрегаций, отличающихся по составу от среднего химического состава стали. Причиной склонности сплавов к МКК чаще всего являются структурные изменения – выделение новых фаз на границах зерен, которое происходит при неправильно проведенной термической обработке либо при выполнении технологических операций (сварка, штамповка, гибка и др.) в опасном температурном интервале. Кроме того, МКК может возникать при длительной эксплуатации оборудования при повышенных температурах, а также при неправильном выборе структурного класса стали или системы легирования для определенной коррозионной среды. Развитие МКК зависит как от состава, так и от коррозионной среды и имеет, как правило, электрохимический механизм. Термин «межкристаллитная коррозия», вообще говоря, правильно использовать только по отношению к сплавам с рекристаллизованной структурой. Для нерекристаллизованных полуфабрикатов коррозия развивается по субграницам.

Имеется ряд различных объяснений, почему упомянутые изменения на границах зерен приводят к МКК.

Теория обеднения. Согласно этой теории, основная причина появления склонности к МКК – обеднение границ зерен аустенита хромом в результате выделения при отпуске по границам зерен богатых хромом фаз. Обеднение границ зерен хромом обусловлено разницей между скоростями диффузии углерода и хрома. При образовании карбида диффузия углерода к границам зерен протекает гораздо быстрее, чем диффузия хрома. Поэтому углерод, необходимый для образования карбида, легко поставляется не только с границы и приграничных областей, но и из тела зерна. Хром в начале процесса карбидообразования поступает с границ зерен или приграничных участков, поэтому диффузия не успевает восполнить израсходованное количество хрома. Чем выше температура, тем больше ускоряется диффузия углерода и хрома.

Выпадая в виде отдельных фаз преимущественно по границам зерен, карбиды оказывают существенное влияние на коррозионное поведение сталей. В области потенциалов, соответствующих активному состоянию сталей или переходу их из активного состояния в пассивное, химическая стойкость карбидов хрома, титана, ниобия, молибдена, так же как карбидов смешанного состава, значительно превосходит химическую стойкость основной фазы. Коррозия сталей в этих условиях сопровождается накоплением карбидов на поверхности. Это обстоятельство имеет важное значение.

Как электродные материалы некоторые из перечисленных карбидов (особенно TiC, MoC и NbC) характеризуются очень низким перенапряжением водорода и, следовательно, способностью каталитически ускорять разряд ионов водорода. Поэтому в условиях, когда сталь корродирует с водородной деполяризацией, накопление карбидов на поверхности неизбежно сопровождается увеличением скорости деполяризующей катодной реакции, что вызывает смещение потенциала коррозии в положительную сторону и соответственно увеличение скорости анодной реакции, а следовательно, и скорости коррозии. Однако нередко в результате этих изменений потенциал коррозии достигает значения, равного критическому потенциалу пассивации, тогда происходят переход стали в пассивное состояние и значительное повышение ее коррозионной стойкости. В этом проявляется положительное влияние карбидов на стойкость нержавеющей сталей в кислых средах. Однако это не единственный эффект.

Следует отметить, что «анодность» границ зерен вызывается не только обеднением их хромом, ушедшим на образование вторичных карбидов. Она вызывается или усиливается и напряжениями, возникающими на границе раздела «матрица — карбид хрома» вследствие концентрационного и размерного несоответствия при формировании выпадающей вторичной фазы.

Обеднение не исключает, однако, значения внешних механических напряжений для ускорения МКК.

Теория химически нестойкой фазы основывается большей частью на фактах межкристаллитного характера разрушения коррозионно-стойких сталей в средах окислительного и сильноокислительного характера (например, в HNO_3). Как правило, такой характер

разрушения наблюдается при образовании фаз, содержащих молибден (карбидов, σ -фазы и др.). Эта теория не имеет универсального характера и может быть применена для объяснения МКК ограниченного числа сред и композиций стали.

Теория микроэлементов. Согласно этой теории, при контакте коррозионной среды и коррозионно-стойкой стали, имеющей на границах зерен карбиды, образуется микроэлемент. Этот микроэлемент локализуется около карбида, который, как правило, является катодом, а прилегающие к нему приграничные участки — анодами, подвергающимися сильной коррозии. Развитие МКК по этому механизму связано с образованием сплошных или слабо разобщенных карбидных выделений. По аналогичной схеме объяснено влияние сред разной агрессивности на МКК стали одного состава.

Однако теория микроэлементов не имеет достоверного экспериментального подтверждения, ряд фактов указывает на несостоятельность этой теории. В то же время представления о роли слабо разобщенных и разобщенных карбидных выделений полезны и в объяснении МКК в соответствии с теорией обеднения.

Теория напряжений. Согласно этой теории, причиной МКК являются напряжения, возникающие при образовании и росте карбидной фазы на границах зерен и приводящие к возникновению разности потенциалов, облегчению протекания анодного процесса и т. п. С этих позиций уменьшение склонности к МКК при повышении температуры или увеличении продолжительности отпуска связывают со снятием напряжений. Однако имеются данные о том, что нагрев при испытании в стандартном растворе достаточен для снятия большей части напряжений. Тем более теория напряжений не может объяснить наличие МКК в воде высоких параметров при 350 °С.

Анализ перечисленных теорий МКК показывает, что ни одна из них не может быть принята как универсальная.

В процессе изготовления аппаратуры и оборудования из коррозионно-стойких сталей вследствие неправильной термической обработки или при сварке могут возникать условия, вызывающие МКК. По современным представлениям, преимущественное разрушение границ зерен обусловлено электрохимической неоднородностью поверхности, возникающей в определенном для данного сплава интер-

вале температур в результате структурных превращений. Например, при нагреве хромоникелевых сталей при 600–800 °С происходит выделение из твердого раствора сложных карбидов, содержащих хром, железо и никель. Эти карбиды выпадают преимущественно по границам зерен, что приводит к обеднению отдельных участков сплава хромом (рис. 3.7). Наиболее сильное обеднение наблюдается в зоне, непосредственно прилегающей к границе зерна.

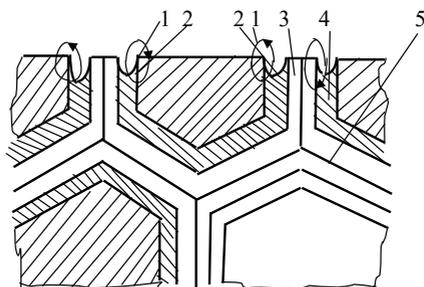


Рис. 3.7. Межкристаллитная коррозия нержавеющей стали:
1 – катод; 2 – анод; 3 – Cr_{23}C_6 ; 4 – зона, обедненная хромом;
5 – граница зерен

Имеются и другие факторы, способствующие МКК. Например, для коррозионно-стойких сталей, содержащих молибден, большое значение приобретает выделение σ -фазы, также способствующей обеднению хромом прилегающих к границам участков. Перераспределение хрома в коррозионно-стойких сталях возможно и в результате выпадения высокохромистого феррита – продукта распада аустенита, что вызывает МКК, например, сварных швов. Существует мнение, что на склонность к МКК влияют также и внутренние напряжения.

Состав сварного шва отличается от основного материала и обычно имеет худшие механические свойства. Для получения той же прочности, что и у свариваемого материала, можно регулировать состав сварного шва. В случае углеродистой, марганцовистой и низколегированной сталей это достигается добавкой небольших количеств Ni, V, Mo или Cr к присадочному электроду. Легирующие добавки могут вызывать вторичный эффект – электрохимическую

коррозию между швом (обычно катодом) и основным металлом. Однако скорость ее обычно мала и редко является причиной разрушения сварной конструкции. Воздействие на коррозию может возрасти, если в зоне термического влияния происходит бейнитное или мартенситное превращение или когда из-за высокого сопротивления тонкой пленки электролита развитие анодных процессов ограничивается лишь на участках, прилегающих к шву.

В сварном шве всегда имеется зона, где сталь была нагрета до температуры выпадения карбидов или образования другой новой фазы по границам зерен. В сварных соединениях МКК может возникать:

- а) в основном металле на некотором расстоянии от шва — в так называемой зоне термического влияния (ЗТВ), где металл в процессе сварки подвергается нагреву в области опасных температур;
- б) на границе наплавленного и основного металла — так называемая ножевая коррозия (НК), возникающая в сварных конструкциях в очень узкой зоне — обычно от нескольких сотых до нескольких десятых долей на границе сварной шов — основной металл;
- в) в наплавленном металле.

МКК в зоне термического влияния и наплавленном металле в основном связана с нагревом в интервале критических температур в процессе сварки или эксплуатации сварных соединений при этих температурах. МКК наплавленного металла также может быть вызвана замедленным охлаждением шва. Такой механизм МКК аналогичен механизму МКК в основном металле после провоцирующего отпуска. Закономерности влияния различных факторов на опасность возникновения МКК и природа МКК, рассмотренные ниже для основного металла, справедливы и для оценки склонности к МКК указанных зон сварного соединения.

Ножевая коррозия возникает в очень узкой зоне на границе основного и наплавленного металлов и наблюдается чаще всего при многослойных швах в результате нагрева до очень высоких температур, близких к солидусу, при первом проходе и нагревов до критических температур при следующих проходах. Наиболее часто НК наблюдается в азотной кислоте или других окислительных средах у стабилизированных титаном сталей. Стали, стабилизированные ниобием, и низкоуглеродистые стали, как правило, не склонны

к ножевой коррозии. Однако низкоуглеродистые стали с высоким содержанием молибдена в окислительных средах могут быть подвержены МКК в зоне термического влияния.

В работах В. Чигала⁴ и др. показано, что причиной НК может быть растворение карбидов титана, выпадающих в виде дендритных образований по границам зерен в околосшовной зоне при сварке. Этот вид межкристаллитного разрушения наблюдается при коррозии в сильно окислительных средах, т. е. при положительных потенциалах, при которых карбид титана неустойчив. Было отмечено, что на сварных образцах из стали 1X18H9T при испытании их в 55%-ной HNO_3 скорость ножевой коррозии достигала 45 мм/год, а при кипячении в 6%-ной H_2SO_4 — до 2 м/год. Возникновение склонности к НК при сварке нержавеющей сталей наиболее обоснованно объясняется следующим образом. В узкой околосшовной зоне перегретого металла до температур порядка 1300 °С и выше (т. е. почти до расплавления металла) происходит растворение карбидов титана или хрома. При последующем быстром охлаждении этой зоны за счет близкого контакта с ненагретым металлом карбиды титана (или ниобия) не успевают вновь выделиться и углерод остается в твердом растворе. Если в дальнейшем эта зона будет достаточно длительное время находиться при температурах 600–750 °С, то в этом интервале температур может происходить преимущественное выделение карбидов хрома, а не титана (или ниобия). Это связано с тем, что при этих температурах растворимость карбидов хрома приблизительно такая же, как и карбидов титана (или ниобия), а концентрация хрома по сравнению с титаном (или ниобием) значительно больше. Благодаря этому произойдет понижение концентрации хрома в твердом растворе в узкой околосшовной зоне. Это приведет в условиях коррозии к избирательному растворению межкристаллитного характера.

Механизм НК в первом приближении аналогичен МКК основного металла в окислительных средах, подвергнутого отпуску в критическом интервале температур после высокотемпературной закалки. Не исключено влияние на НК напряжений, возникающих при сварке.

⁴ Чигал В. Межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей. Пер. с чешск. Под ред. Б.В. Строкана. Л., Химия, 1969. С. 232.

МКК в коррозионно-стойких сталях обычно наблюдается после термической обработки, приводящей к образованию на границах зерен каких-либо новых фаз, отличающихся по химическому составу от среднего состава стали. Чаще всего этими фазами являются карбиды, основная причина образования которых — значительная зависимость растворимости углерода от температуры. Поскольку растворимость углерода в аустените и феррите различна, то и температурные условия образования карбидов, а следовательно и склонности к МКК, различны. То же относится к мартенситным сталям.

В хромистых ферритных сталях растворимость углерода очень мала, поэтому в них интенсивное карбидообразование по границам зерен происходит непосредственно в процессе охлаждения с высоких температур. Такие условия создаются при сварке в зоне, прилегающей непосредственно к наплавленному металлу. Отжиг ферритных сталей при 600–800 °С приводит к исчезновению склонности к МКК.

В сталях аустенитного класса вследствие относительно большей растворимости углерода при быстром охлаждении с высоких температур образования карбидов практически не происходит. Карбидовыделение наблюдается только при отпуске или замедленном охлаждении аустенитной и аустенито-ферритной стали. Интенсивность карбидовыделения и МКК зависит от температуры и продолжительности отпуска.

Механизм влияния различных добавок на коррозионную стойкость сплавов может быть весьма различным. Имеются, однако, некоторые общие принципы, позволяющие классифицировать легирующие добавки. Согласно развитым в ряде работ представлениям, легирующие элементы, не оказывающие влияния на структуру сплава, обычно либо не изменяют также и скорости анодного окисления сплава, либо способствуют усилению коррозии. Добавки-модификаторы, регулирующие процесс кристаллизации и вызывающие заметное диспергирование размера зерна, как правило, повышают одновременно и коррозионную стойкость металла.

Такая связь между структурой сплава и коррозионной устойчивостью особенно характерна для металлов, коррозия которых протекает под слоем оксидной пленки. Сущность этой связи схематически может быть объяснена следующим образом. Примеси

и добавки, не растворяющиеся в кристаллах, концентрируются на поверхности раздела и образуют так называемую межкристаллитную прослойку (МКП). Для заданного количества примесей при крупнокристаллической структуре слитка толщина МКП гораздо больше, чем толщина прослойки в диспергированном образце (рис. 3.8). Особый характер связи атомов МКП делает ее наиболее активной зоной в отношении различных физико-химических процессов. Можно предположить, что чем больше толщина МКП, тем интенсивнее должна протекать в ней коррозия. Диспергирование, приводящее к уменьшению толщины прослойки, при прочих равных условиях должно увеличивать коррозионную стойкость металла.

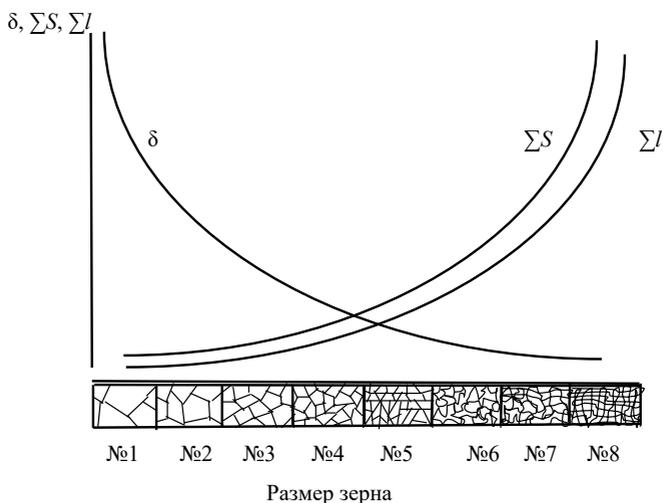


Рис. 3.8. Зависимость толщины межкристаллитной прослойки δ , протяженности границ Σl и удельной поверхности зерен ΣS от структуры металла

Для металлов, защищенных пассивирующими пленками из продуктов коррозии, это действие может быть объяснено следующим образом. Металл с крупнокристаллической структурой, погруженный в коррозионную среду, будет интенсивно разрушаться вследствие того, что продукты коррозии монокристаллов не в состоянии закрыть всю поверхность металла, в том числе и МКП. Последняя под действием среды разрушается, благодаря чему связь между кри-

сталлами ослабевает и наступает разрушение поликристаллического тела. Металл же с мелкокристаллической структурой разрушается медленнее, так как продукты коррозии в данном случае могут практически полностью закрывать незначительную по толщине МКП, обуславливая пассивацию металла.

Повышение дисперсности структуры обеспечивает, таким образом, образование более плотной защитной пленки. Следовательно, в зависимости от величины кристаллов на одном и том же металле может образоваться либо пористая пленка, которая не в состоянии заметно тормозить коррозию, либо плотная пленка, защищающая металл от коррозии.

Влияние химического состава стали на МКК необходимо рассматривать с учетом потенциала среды.

Элементы, входящие в состав стали, могут быть условно разделены на три группы:

- а) основные легирующие элементы (Cr, Ni, Mo);
- б) технологические добавки (Si, Mn, В, Ti, Al, Nb);
- в) примесные элементы (C, N, S, P).

Содержание углерода в сплаве для большинства случаев МКК, особенно нержавеющей сталей, оказывает решающее влияние на развитие МКК. В случае развития МКК по механизму обеднения полная невосприимчивость к МКК может быть достигнута при содержании углерода ниже предела его растворимости в стали, по данным ряда исследователей, это составляет около 0,009 % С. Высокая устойчивость против МКК аустенитной стали с низким содержанием углерода объясняется не малым количеством карбидов, а малой склонностью к их образованию вследствие небольшого пересыщения твердого раствора.

Минимальное содержание углерода C_{\min} , при котором сталь уже не склонна к МКК, зависит от содержания в стали хрома, молибдена, никеля. При отжиге в течение 1 ч при 650 °С

$$C_{\min} = -0,16 + 0,01 \sum B,$$

где $\sum B$ – сумма содержания хрома и молибдена, %.

При содержании хрома 19 % C_{\min} следующим образом зависит от концентрации никеля в стали:

Содержание (массовая доля):

Ni, %	8	9	10	11	12
C _{min} , %	0,038	0,035	0,030	0,027	0,024

В результате межкристаллитной внутренней адсорбции концентрация некоторых элементов, в частности углерода, в границе зерна может быть значительно выше по сравнению со средним содержанием его в стали. Благодаря этому в областях, примыкающих к границам зерен, создается значительно большее пересыщение твердого раствора, чем в самом зерне. Образующаяся негомогенность сплава по структуре и составу твердого раствора на границе зерна и в самом зерне может явиться причиной склонности к МКК.

Никель, кремний и кобальт повышают активность углерода, т. е. облегчают образование карбидов; молибден, вольфрам, ванадий, ниобий и марганец снижают активность углерода, т. е. тормозят образование карбидов.

Поскольку азот, как правило, присутствует совместно с углеродом, обычно оценивается совместное влияние этих элементов, и часто эффект влияния азота перекрывается влиянием углерода.

Хром является основным легирующим элементом в коррозионно-стойких сталях, обеспечивающим способность стали к пассивации в широком интервале потенциалов. Влияние хрома на МКК тесно связано с карбидообразованием. В процессе отпуска образуются нитриды хрома, которые, так же как карбиды хрома, могут вызывать склонность к МКК. В то же время при введении азота в сталь наблюдается торможение образования пограничных выделений избыточных фаз.

В области низких температур отпуска появление склонности к МКК контролируется диффузией хрома, а при более высоких температурах – диффузией углерода. Влияние хрома на МКК связано с диффузионной подвижностью углерода, сильно зависящей от содержания в стали никеля, молибдена и других легирующих элементов.

Молибден усиливает способность хромоникелевых сталей к самопассивации и существенно повышает их стойкость в неокислительных и слабоокислительных средах. В окислительных и сильноокислительных средах скорость коррозии молибдена и богатых им

фаз велика. В окислительных средах молибден ухудшает стойкость против МКК отпущенных сталей в результате образования обогащенных молибденом карбидов, или σ -фазы, или сегрегации молибдена. В связи с этим содержание молибдена в стали 03X18N11 ограничено до 0,5 %.

Никель в коррозионно-стойкие стали вводится для обеспечения стабильной аустенитной структуры и для повышения коррозионной стойкости стали в основном в средах восстановительного характера, хотя он обладает удовлетворительной коррозионной стойкостью в широком диапазоне потенциалов. В то же время с повышением содержания никеля в стали при постоянном содержании хрома предельное допустимое содержание углерода, не вызывающего МКК, тем ниже, чем выше содержание никеля. Такое влияние никеля определяется его влиянием на термодинамическую активность углерода.

Влияние кремния в количествах, применяемых как технологическая добавка, т. е. $\leq 0,8$ %, на склонность к МКК отпущенных сталей в слабоокислительных средах незначительно и связано с повышением термодинамической активности углерода в присутствии кремния.

Наиболее заметное влияние оказывает кремний на коррозионную стойкость стали в сильноокислительных средах как в отпущенном, так и закаленном состояниях.

Фосфор склонен к сегрегации на границах зерен и усиливает чувствительность закаленных сталей к МКК в сильноокислительных средах. В стали, содержащей молибден, фосфор увеличивает скорость коррозии.

Несмотря на малые количества вводимого бора ($\approx 0,001-0,006$ %) для повышения способности стали к горячей пластической деформации, он может оказывать существенное влияние на склонность стали к МКК. Механизм влияния бора связан с его влиянием на структуру стали как в закаленном, так и отпущенном состояниях.

Один из распространенных способов предотвращения МКК — легирование коррозионно-стойких сталей карбидообразующими элементами. Наиболее устойчивые карбиды образуют титан и ниобий, а также тантал, но чаще используется стабилизация титаном и ниобием.

Рядом работ установлено, что склонность к МКК растет с увеличением размера зерна. Отсюда плотность выделившихся карби-

дов хрома на единицу поверхности границ зерен и зависящая от нее склонность к МКК являются функцией величины зерна. С повышением температуры закалки происходит увеличение размера зерна и уменьшение поверхности границ зерен. При последующем нагреве в интервале температур карбидовыделения увеличивается количество карбидов на единицу поверхности границ, при этом увеличивается глубина проникновения МКК, т. е. происходят такие же изменения, как при увеличении содержания углерода.

Из сказанного выше следует, что кроме величины коэффициента диффузии решающим для появления у стали склонности к МКК прежде всего является уровень содержания углерода и хрома, а также средний размер зерна.

Для возникновения склонности к МКК необходимо образование взаимосвязанных или слаборазобщенных цепочек карбидов по границам фаз. Следовательно, наряду с природой выделяющихся фаз важна их морфология. Это хорошо объяснимо механизмом обеднения с учетом более высокой скорости граничной диффузии по сравнению с объемной: на стадии возникновения МКК поставка хрома к растущему карбиду осуществляется в основном путем граничной диффузии. При этом образуется очень узкая зона у растущего карбида, значительно обедненная хромом, а сами карбиды имеют неравновесный состав. С увеличением продолжительности отпуска в результате объемной диффузии происходит уменьшение степени обеднения приграничной зоны, карбиды укрупняются, содержание хрома в них повышается, склонность к МКК уменьшается или исчезает.

Неоднозначное влияние предварительной пластической деформации на склонность к МКК объясняется тем, что при низких температурах отпуска и (или) малых степенях деформации карбиды образуются преимущественно на границах зерен, но скорость их образования выше, чем в недеформированных образцах, следовательно, больше склонность к МКК. С увеличением температуры и степени деформации происходит выделение карбидов не только на границах, но и на линиях скольжения и двойниках, и склонность к МКК уменьшается.

Таким образом, при проведении технологических операций или при эксплуатации оборудования в агрессивных средах в опасном

интервале температур необходимо учитывать степень предшествовавшей холодной пластической деформации. При этом надо иметь в виду, что степень деформации, приводящая к улучшению или ухудшению стойкости против МКК, зависит, при прочих равных условиях, от содержания в конкретной стали элементов, влияющих на диффузию углерода и хрома. Холодная пластическая деформация коррозионно-стойкой стали может происходить также после нагревов в опасном интервале температур. В этом случае склонность к МКК всегда уменьшается в результате дробления зерен и нарушения непрерывности карбидных выделений. По другим данным, этот эффект зависит от степени холодной пластической деформации и одинаков для слабоокислительных сред: при малых степенях деформации склонность к МКК повышается, при больших — снижается.

Согласно современным взглядам на пластичность поликристаллических материалов, при низких степенях деформации наклеп происходит лишь на пограничных зонах зерен и может вызвать усиление их коррозионного разрушения. Например, нержавеющая сталь после холодной пластической обработки имеет повышенную внутреннюю энергию, благодаря чему она в известной мере нестабильна и обладает повышенной склонностью к коррозии.

При относительно высоких степенях наклепа, т. е. после полной пластической деформации, и внутренняя часть зерен приобретает повышенную энергию; поэтому коррозия в активном состоянии здесь часто больше, чем по краям зерен. В результате устраняется различие между границами зерен и собственно зерном. У менее деформированного металла границы зерен еще достаточно правильны для того, чтобы коррозионная среда в процессе МКК могла беспрепятственно проникать внутрь материала. Наоборот, у значительно деформированного материала образование текстуры, удлинение и сплющивание зерен ограничивают проникновение среды и продуктов коррозии.

О влиянии термической обработки на склонность сплава к МКК (важнейшем факторе, изменяющем склонность к МКК нержавеющих сталей) наиболее полно можно судить по кривым зависимости МКК от температуры (t °С) и времени (τ), так называемым С-образным кривым или диаграммам Ролласона (рис. 3.9).

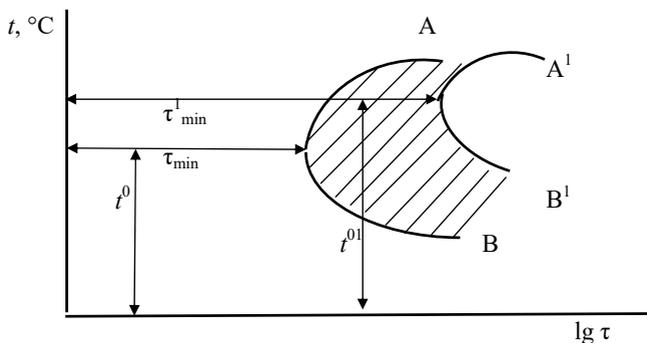


Рис. 3.9. Схематические С-образные кривые (кривые Ролласона), показывающие склонность стали к МКК в зависимости от температуры и времени отпуска: τ_{\min} — минимальное время появления склонности к МКК при температуре t^0 ; τ_{\min}^1 — минимальное время исчезновения склонности к МКК при температуре t^01

Влияние среды заключается в том, что от ее состава и температуры зависит характер анодной и катодной поляризации границ и тела зерна и стационарный потенциал растворения стали. Характер коррозионного разрушения коррозионно-стойкой стали существенно зависит от потенциала, который устанавливается на границе металл — коррозионная среда.

3.5. Коррозионное растрескивание (КР)

Коррозионным растрескиванием (КР) называется хрупкое разрушение при одновременном действии на материал постоянных или периодических растягивающих напряжений достаточной величины и определенной агрессивной внешней среды с тем уточнением, что действие названных факторов осуществляется параллельно в течение всего времени испытания. Разрушение в результате их последовательного действия (потеря несущей способности материалом вследствие общей, питтинговой или межкристаллитной коррозии и разрушение при напряжениях, меньших, чем σ_B или условный предел текучести $\sigma_{0,2}$), к КР не относится. Общая коррозионная стойкость материала в этом случае не определяет его склонности к коррозионному растрескиванию. КР сплавов может рассматриваться как наиболее локализованная форма коррозии.

В целом опасность влияния напряженного состояния на коррозию заключается не в увеличении общей коррозии, а в изменении ее характера, в превращении ее из равномерной в локальную. Незначительно влияя на общую коррозию, напряжения интенсифицируют местные виды коррозии, наиболее опасным из которых является растрескивание.

Причины такой локализации коррозии еще до конца не выяснены. Самое раннее предположение о том, что имеется заранее существующий путь предпочтительной коррозии, является наиболее простым и, по-видимому, действительно выполняется в некоторых случаях межзеренного растрескивания.

Коррозионное растрескивание под напряжением — один из опаснейших видов повреждения в химической, газонефтедобывающей и перерабатывающей, металлургической, теплоэнергетической, атомной, судостроительной и других отраслях промышленности. Ему подвергаются трубы и сосуды давления атомных реакторов, паровые турбины, бандажные роторы электрогенераторов, нефте- и газопроводы, гибы труб, железобетон с предварительно напряженной арматурой и др. На вызываемые им разрушения приходится $\approx 30\%$ всего материального ущерба от коррозии и большое число человеческих жертв. На долю КР в химической, нефтегазовой и теплоэнергетической отраслях промышленности приходится от 20 до 40 % всех коррозионных разрушений.

Большой вклад в изучение коррозионного растрескивания внесли такие ученые, как Ф.Ф. Ажогин, И.И. Василенко, Г.В. Карпенко, В.А. Тимонин и др.

Коррозионное растрескивание может протекать в сплавах самого широкого диапазона при их контакте с многочисленными средами, как водными, так и неводными. Случаи разрушений в результате КР наблюдались во всех основных легированных системах. Хотя в большинстве практических случаев разрушения происходят в воде или паре, содержащих ионы хлористоводородной кислоты, разрушения могут происходить и в воде высокой чистоты, например в случае инконели, а также во многих других средах, например в органических средах, газах, расплавах солей, жидких и твердых металлах. Не всегда ясно, возникает ли разрушение сплавов в столь

многих и разнообразных средах от столь же многих и различных причин, но вместе с тем ясно, что не существует одного общего механизма растрескивания, инициируемого средой.

Видимое проявление КР состоит в появлении на поверхности и последующем углублении в материал трещин, которые напоминают хрупкое разрушение, поскольку их распространение сопровождается небольшой пластической деформацией. Само разрушение происходит практически мгновенно в результате долома по месту наиболее глубокой трещины. Трещины при этом обычно направлены перпендикулярно к действию растягивающих напряжений, а при кручении — под углом 45° .

Для КР характерны следующие особенности:

- образование трещин сопровождается возникновением хрупкости металла;
- возможно возникновение межкристаллитных и транскристаллитных трещин с ветвлениями;
- время индукционного периода до образования трещины зависит от величины приложенных растягивающих усилий.

Коррозионное растрескивание сплава, чувствительного к этому виду разрушения, происходит в результате серии сложных взаимодействий между подвергающейся деформированию поверхностью сплава, как правило покрытой пленкой, и средой в области вершины трещины. Деформация в вершине трещины способствует реакции, протекающей между обнаженной поверхностью сплава и средой и, следовательно, процессу, который обычно приводит как к растворению металла, так и к поглощению водорода. И то и другое служит причиной распространения трещины.

Скорость распространения трещины определяется двумя кинетическими процессами: 1) скоростью деформирования в вершине трещины, которая определяется металлургическими и механическими факторами; 2) характеристиками репассивации и растворения поверхности металла в электролите.

Протекающий в системе металл — электролит коррозионный ток является прямым следствием взаимодействия этих двух процессов, причем с увеличением скорости деформирования он логарифмически возрастает.

В основе процесса КР лежит разрыв связи между соседними атомами при увеличении их энергии за счет термической флуктуации. В этом смысле процесс КР сходен с разрушением при испытаниях на длительную прочность. Роль растягивающих напряжений может быть понятна при рассмотрении явления с позиций термофлуктуационной теории разрушения, развиваемой школой С.Н. Журкова. Согласно этой теории вследствие термической флуктуации атом в течение некоторого времени может обладать энергией, достаточной для разрушения связи его с соседними атомами. Следующая аналогичная термическая флуктуация сообщит этому атому энергию, достаточную для восстановления связи только в том случае, если расстояние между соседними атомами не изменилось. Под действием растягивающих напряжений расстояние между соседними атомами, после того как связь между ними нарушится вследствие термической флуктуации, возрастает. Поэтому для восстановления связи требуется более значительная энергия, чем при первоначальном растяжении между атомами. Частота же попадания термофлуктуации на данный атом обратно пропорциональна ее энергии. Чем выше энергия, тем реже термофлуктуация сообщает ее данному атому. А за более значительный промежуток времени растягивающие напряжения удалят атомы друг от друга на еще большее расстояние и для восстановления связи потребуется еще большая энергия и т. д. Следует отметить, что при КР разрывается связь между атомами, находящимися на поверхности. У поверхностных атомов половина соседних атомов отсутствует. В связи с этим «энергетическая яма», в которой они находятся, в два раза меньше, чем в том случае, когда атомы находятся в середине кристаллической решетки.

Таким образом, механические напряжения смещают атом металла из его равновесного положения в кристаллической решетке и тем самым увеличивают его энергию. Энергия атома, находящегося на линии дислокаций, на значение $Q_d \cong 42$ кДж/моль выше энергии атома, находящегося в равновесном положении. Для того чтобы перейти в дислоцированное состояние, атом должен сместиться из равновесного положения на расстояние

$$\ell_{\text{см}} = \varepsilon_d \cdot a,$$

где a — минимальное межатомное расстояние.

Атом переходит в дислоцированное состояние, когда смещение его от равновесного состояния отвечает деформации ε_d . При пластической деформации смещение атомов происходит обычно в плоскостях, расположенных под углом 45° к действующему напряжению σ . Сдвиговое напряжение σ_1 , действующее на атом, составит

$$\sigma_1 = (\cos 45^\circ) \cdot \sigma;$$

$$\sigma = \varepsilon \cdot E.$$

Отсюда

$$\sigma = \varepsilon \cdot E / \cos 45^\circ = \varepsilon \cdot E / 0,7.$$

При смещении из равновесного состояния, отвечающего деформации ε_d , энергия атома возрастает на $Q_d \cong 42$ кДж/моль $\cong \cong 4,2 \cdot 10^4$ Дж/моль:

$$Q_d = 4,2 \cdot 10^4 = 0,5l_{\text{см}} \sigma = (0,5a\varepsilon_d \varepsilon E_C) / (0,7n) = 4,5 \cdot 10^5,$$

где $a = 2,5 \cdot 10^{-10}$ м – минимальное межатомное расстояние для железа; $E_C = 80 \cdot 10^9$ Па – модуль сдвига; $n = 3,18 \cdot 10^{-5}$ моль/м² – количество атомов железа в монослое на площади в 1 м².

Величина $(0,7a\varepsilon_d)/n$ называется активационным объемом V . Если энергия выражается в кДж/моль, а напряжение – в МПа, то для железа

$$V = (0,7 \cdot 2,5 \cdot 10^{-10} \cdot 0,3 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6) / 3,18 \cdot 10^{-5} \cong 1,6 \cdot 10^{-3}.$$

Энергия активации процесса разрушения вследствие воздействия механических напряжений изменяется на величину ΔQ_1 :

$$\Delta Q_1 = V\gamma\sigma,$$

где γ – коэффициент перенапряжения.

Физический смысл коэффициента перенапряжения γ можно представить, рассмотрев действие напряжения на цепочку атомов, находящуюся рядом с цепочкой атомов в экстраплоскости. В первом приближении можно принять, что длина экстраплоскости ℓ составляет половину расстояния между соседними дислокациями:

$$\ell = 0,5/\rho^{0,5},$$

где ρ – плотность дислокаций, см⁻².

В цепочке атомов длиной ℓ находится n атомов:

$$n = \ell/a = 0,5/(\rho^{0,5}).$$

При напряжении σ деформация для каждого межатомного расстояния ε_0 составит:

$$\varepsilon_0 = \Delta a / a = \sigma / E_C,$$

где E_C – модуль упругости.

Отсюда

$$\Delta a = \varepsilon_0 a.$$

Суммарное изменение длины атомной цепочки при этом составит

$$\Delta \ell = n \cdot \Delta a$$

и суммарная деформация

$$\sum \varepsilon = \Delta \ell / \ell = n \cdot \Delta a / \ell = n \cdot \varepsilon_0 = n\sigma / E_C.$$

Если $\sum \varepsilon = \varepsilon_d$, расстояние между последним атомом в экстраплоскости и соседним с ним атомом в цепочке атомов будет таково, что произойдет пластическая деформация. Таким образом, в рассматриваемой ситуации при напряжении σ деформация как бы увеличилась в n раз:

$$n = \sum \varepsilon / \varepsilon_0.$$

Величина n называется коэффициентом перенапряжения γ :

$$\gamma = n = 0,5 / (\rho^{0,5} \cdot a).$$

Напряжение, вызывающее пластическую деформацию, может быть оценено по зависимости

$$\sigma = (\varepsilon_d E_C \rho^{0,5} a) / 0,5 = 0,6 E_C \rho^{0,5} a,$$

поскольку $\varepsilon_d = 0,3$.

Оценим величину γ при напряжениях, близких к пределу текучести. Из теоретических соображений вытекает следующая зависимость:

$$\sigma = \alpha E b \rho^{0,5}.$$

В среднем для 10 наиболее применяемых металлов $\alpha = 0,7$. При разрушении металла, т. е. при напряжении, равном пределу прочности согласно теоретическим представлениям, плотность дислокаций должна быть близкой к 10^{-12} см⁻². В соответствии с экспериментальными данными в среднем для 10 металлов при напряжении, равном пределу прочности, плотность дислокаций составляет $3,1 \cdot 10^{11}$ см⁻². Для сплавов на основе железа при напряжении, равном пределу прочности, деформация близка к 0,5 ($\varepsilon = 0,5$). Плотности дислокаций и деформаций в первом приближении связаны следующей зависимостью:

$$\rho = K\varepsilon^{0,5}.$$

Отсюда при напряжении, равном пределу прочности, справедливо

$$3,1 \cdot 10^{11} = K(0,5)^{0,5}.$$

При этом

$$K = 3,1 \cdot 10^{11} / 0,5^{0,5} \cong 4,4 \cdot 10^{11};$$

$$\rho = 4,4 \cdot 10^{11} (\varepsilon)^{0,5}.$$

Предел текучести отвечает деформации 0,002 (0,2 %). Отсюда плотность дислокаций, см⁻², при напряжении, равном пределу текучести,

$$\rho_T = 4,4 \cdot 10^{11} (0,002)^{0,5} = 2 \cdot 10^{10}.$$

Соответственно и величина γ_T , отвечающая пределу текучести для сплавов железа, составит

$$\gamma_T \cong 0,5 / [(2 \cdot 10^{10})^{0,5} \cdot 2,5 \cdot 10^{-8}] \cong 140.$$

На практике отмечены значения 150–200.

О.И. Стеклов отмечает, что напряженное состояние оказывает влияние на коррозионное поведение металла вследствие:

а) сообщения металлу добавочной энергии, что вызывает понижение его термодинамической устойчивости; у деформированного металла более низкая работа выхода, т. е. ослаблена связь и, следовательно, иону Me^+ легче покинуть решетку по сравнению с недеформированным металлом;

б) нарушения под действием деформации сплошности и защитных свойств поверхностных пленок; пленка, образующаяся на напряженном или деформированном металле в начальный момент действия электролита, содержит больше трещин и большего размера, чем на недеформированном металле, вследствие чего возможно разблагороживание электродного потенциала;

в) повышения степени неоднородности, связанной с появлением под действием деформации кристаллической решетки новых анодных фаз.

Скорость электрохимического разрушения V_K относительно мало изменяется под влиянием упругих напряжений в нейтральных и щелочных средах, но может заметно увеличиться в кислых средах пропорционально напряжениям: $V_K = V_{KO} + \alpha\sigma$, где V_{KO} — скорость

коррозии при отсутствии растягивающих напряжений σ ; α – коэффициент пропорциональности.

В обычный баланс энергии, имеющий место при разрушении – равенство энергий, расходуемых на образование новых поверхностей и пластическую деформацию, следует вносить поправку (при наличии процесса коррозии) на выделение химической энергии. Эта энергия отличает КР от других видов разрушения, исключаящих взаимодействие с внешней средой:

$$\begin{aligned} \text{изменение поверхностной энергии} + \text{работа пластической деформации} = \\ = \text{изменение начального запаса энергии} + \\ + \text{выделение энергии при электрохимической реакции.} \end{aligned}$$

По Э.М. Гутману, при одновременном протекании процессов деформации и электрохимической коррозии металла соответствующие феноменологические уравнения имеют вид:

$$\dot{n} = L_{11}A + L_{12}\eta; \quad I = L_{21} + L_{22}\eta,$$

где \dot{n} – плотность потока дислокаций («дислокационный ток»); I – плотность тока при коррозии; A – обобщенная сила, т. е. химическое сродство процесса образования и движения дислокаций; η – перенапряжение; L_{11} , L_{12} , L_{21} , L_{22} – феноменологические коэффициенты.

Согласно этим уравнениям, процессы деформации и коррозии не являются взаимно независимыми, а сопряжены между собой.

Коэффициент L_{11} , регулирующий проводимость, определяется как $L_{11} = n/A$.

Коэффициент L_{22} зависит от кинетики электрохимической реакции и служит характеристикой поляризуемости электрода $L_{22} = I/\eta$. Степень взаимного влияния деформации и электрохимической коррозии регулируется перекрестными коэффициентами, которые связаны соотношением Онзагера $L_{12} = L_{21}$, причем коэффициент L_{21} количественно выражает явление механохимического эффекта.

Физический смысл коэффициента L_{21} заключается в изменении химического потенциала металла в результате его пластической деформации, которое связано с ослаблением межатомных связей в местах скопления разрезающих дислокаций.

При сжимающих напряжениях расстояние между соседними атомами не увеличивается. Объем металла с остаточными деформация-

ми сжатия увеличивает стойкость к растрескиванию. В ходе пластической деформации при сжатии происходит образование дислокаций и плоских их скоплений, однако развития трещин не наблюдается. Отсюда и принципиально различное влияние растягивающих и сжимающих напряжений на процесс коррозионного растрескивания.

КР будет происходить в том случае, если реализуется механизм увеличения скорости выделения электрохимической энергии в вершине трещины или окружающая среда каким-то образом способствует охрупчиванию металла. Поскольку КР в чувствительном к нему материале возникает при одновременном действии растягивающих напряжений и процесса растворения, то граничное состояние, при котором наступает КР, должно находиться между состоянием, когда разрушение происходит при воздействии напряжений в отсутствие коррозии, и состоянием, когда разрушение развивается в отсутствие напряжений. В промежутке между этими экстремальными состояниями в области, где происходит КР, необходимо рассмотреть, каким образом коррозионные процессы могут ускоряться приложенными к металлу напряжениями и как механические разрушения могут облегчаться коррозией.

Исходя из того, что КР включает в себя локальное растворение (если, конечно, при этом сохраняется геометрическая форма трещины), можно выразить скорость анодного растворения через скорость распространения трещины:

$$v = i_a M / zF\rho,$$

где i_a — плотность анодного тока.

Значения i_a и, следовательно, v будут зависеть от природы растворяющихся фаз, а также от сопряженных катодных реакций, протекающих на других участках и необходимых для того, чтобы обеспечить величину тока, достаточную для уравнивания тока в вершине трещины. Поэтому химическая природа участков, на которых протекают указанные анодные и катодные реакции, должна иметь большое значение.

Сплав может иметь структурные составляющие, способствующие образованию гальванического элемента, т. е. уже до наложения напряжений в структуре сплава существуют активные участки. Выделения или сегрегации компонентов сплава могут действовать или

в качестве анодов в локальном элементе, или в качестве эффективных катодов, которые могут вызывать локальное растворение непосредственно прилегающей к ним матрицы (рис. 3.10).

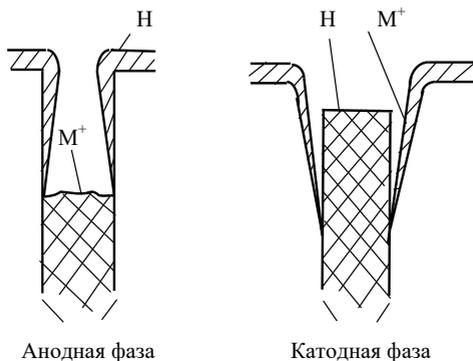


Рис. 3.10. Схема механизма, предусматривающая существование активных участков до наложения напряжений:

H — выделение водорода на катоде

Коррозионное растрескивание происходит в условиях, когда может реализоваться активно-пассивный элемент. В таких условиях в присутствии активатора при некотором потенциале нарушается пассивное состояние. Для каждой среды существует некоторая критическая концентрация хлор-иона, в случае превышения которой нарушается пассивное состояние на железе. На пластически деформированном металле критическая концентрация хлор-иона меньше, чем на недеформированном.

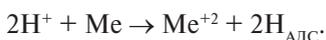
Если концентрация хлор-иона равна критической для недеформированного металла, последний будет находиться в пассивном состоянии, в то время как на пластически деформированных участках металла в этой среде пассивное состояние будет нарушено. В такой ситуации начинает действовать активно-пассивный элемент, вызывающий коррозию под напряжением.

Для большинства применяемых на практике металлов известен ряд агрессивных сред, которые при определенных условиях могут привести к коррозионному разрушению под напряжением (КРН). Например, все углеродистые стали склонны к КР в растворах щелочей, изменение химического состава этих сталей и усовершен-

ствование процессов их выплавки не привели к полному предотвращению растрескивания в щелочных растворах. Однако результаты исследований одной коррозионной системы нельзя переносить на другую. В среде, не вызывающей видимой коррозии, металл может подвергнуться КРН, которое не происходит в заведомо коррозионной среде, и порой достаточно присутствия ничтожных количеств того или иного агента, чтобы вызвать КРН. Обычно оно протекает в определенных интервалах температуры, электродного потенциала, напряжений и их интенсивности, скорости и продолжительности нагружения, состава материала и режимов его термомеханической обработки. Установлено, что роль агрессивной среды в процессе зарождения и развития трещин коррозии под механическим напряжением сводится к следующим факторам:

- 1) локальная коррозия в вершине трещины;
- 2) водородное охрупчивание (разупрочнение) металла вследствие абсорбции водорода металлом из среды;
- 3) адсорбционное понижение прочности металла в результате адсорбции на его поверхности компонентов среды.

При коррозии водород может находиться у поверхности металла в ионном, атомарном и молекулярном состояниях. В кислых средах на поверхность металла водород поступает в ионизированном состоянии, где протекает окислительно-восстановительная реакция между ионом водорода и поверхностью металла:

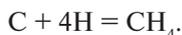


В щелочных средах коррозия металлов с выделением водорода идет вследствие выделения водорода из молекулы воды



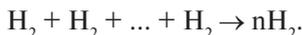
в нейтральных средах возможны оба процесса.

Диаметр атома водорода составляет 0,1 нм, и атом обладает большой подвижностью. Проникая внутрь металла, атомы водорода образуют твердый раствор в железе, а также частично вступают в реакцию со свободными атомами углерода:



В результате внутри металла развивается высокое внутреннее давление. На поверхности металла появляются вздутия и трещины.

Образовавшийся в процессе коррозионной реакции водород частично адсорбируется, хемосорбируется и диффундирует вглубь металла $H_{\text{Адс}} \rightarrow H_{\text{Дифф}}$, частично молизуется с образованием и отрывом пузырьков водорода от поверхности



Сорбцию определяют следующие факторы: а) высокое «эффективное давление» выделяющегося при коррозии водорода, которое может составлять колоссальную величину порядка 10^6 – 10^8 ат; б) наличие градиента концентрации водорода на поверхности металла и в глубине его.

В случае материалов, не образующих устойчивых гидридов, водород охрупчивает металл вследствие ряда явлений: а) при попадании в «коллекторы» – несплошности атомарного водорода – происходит необратимый процесс его рекомбинации, скапливающийся молекулярный водород развивает высокое давление, приводящее к образованию жесткого трехосного напряженного состояния и микротрещин; при росте коллектора внутреннее давление в нем падает и дальнейшее его развитие возможно в случае поступления новых порций атомарного водорода; последнее связано с его диффузионной подвижностью; б) водородная хрупкость связывается со снижением удельной поверхностной энергии при адсорбции металла на межфазных поверхностях, что приводит к уменьшению критических напряжений возникновения и развития разрушения; в) снижение пластичности под влиянием водорода объясняется также блокированием дислокаций водородными облаками; г) существует точка зрения о влиянии водорода на свойства металлов путем непосредственного ослабления межатомных связей при внедрении протона в электронные оболочки.

При охрупчивании металлов, образующих устойчивые гидриды, коллекторный механизм не проявляется. Основным фактором, вызывающим водородную хрупкость, является образование хрупкой гидридной фазы $Me_n H_m$.

В трещине в результате гидролиза продуктов коррозии подкисляется исходная нейтральная среда, т. е. генерируются ионы водорода, которые, восстанавливаясь до атомарной формы, поступают в металл. Не исключено поступление в металл водорода также

и в форме ионов, подкисление среды в трещине возможно и вследствие диссоциации воды на поверхности металла.

Специфические компоненты (обычно рассматривают водород) могут или диффундировать в металл, образуя хрупкую фазу (например, гидрид) в вершине трещины, или адсорбироваться в некоторой области перед вершиной трещины, где напряжения и условия деформации особенно благоприятны для зарождения трещины (рис. 3.11).

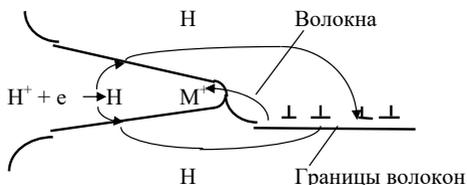


Рис. 3.11. Схема механизма охрупчивания металла в результате адсорбции водорода

В современной технике коррозионное растрескивание стали под действием проникающего водорода встречается все чаще. Это явление отмечено в металле нефтегазового оборудования на месторождениях, содержащих коррозионно-агрессивные компоненты — сероводород и диоксид углерода (углекислый газ). Преждевременное разрушение оборудования в среде сернистого газа связано с коррозионным сероводородным растрескиванием (СР) и вспучиванием стали, вызванными водородом (ВР).

Сероводородное растрескивание стали имеет несколько проявлений и определяется рядом внешних и внутренних факторов.

К внешним факторам относят: концентрацию в газе сероводорода и углекислого газа; общее давление газа; показатель кислотности среды рН; температуру; время; суммарные растягивающие напряжения.

К внутренним факторам относят: химический состав стали; прочность; термообработку и структуру.

Явление коррозионного растрескивания стали, вызываемого сероводородом, может иметь два проявления:

- а) водородное растрескивание (блистеринг), обозначаемое в технической литературе НИС;
- б) сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением, обозначаемое SSCC.

Водородное растрескивание характерно для малопрочных (σ_B до 800 МПа) низколегированных сталей с феррито-перлитной структурой и может протекать даже в ненагруженном металле.

Склонность сталей к водородному охрупчиванию, как правило, тем больше, чем выше их прочностные характеристики и твердость.

Наряду с типом и качеством стали решающее влияние на водородное охрупчивание оказывают внутренние и внешние напряжения.

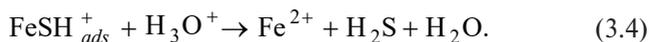
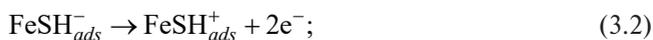
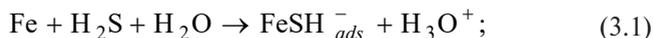
Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением, наблюдающееся как для низкопрочных сталей с феррито-перлитной структурой, так и для высокопрочных сталей с сорбитной структурой, также обусловлено проникающим в сталь водородом, скапливающимся в местах трехосного напряженного состояния – границы зерен, карбидные и сульфидные частицы и др. В этих местах водород понижает предельную величину межатомных сил сцепления и тем самым способствует образованию микротрещин и последующему формированию магистральной трещины. Трещина в данном случае распространяется перпендикулярно относительно направления приложенного напряжения. Процесс разрушения может усиливаться за счет дефектов структуры материала (скопления дислокаций, неравномерное распределение карбидных частиц и др.).

Как коррозия под напряжением, так и водородное охрупчивание могут вызывать межзеренное разрушение, но они имеют и некоторые отличия:

<i>Коррозия под напряжением</i>	<i>Водородное охрупчивание</i>
Межзеренное разрушение с ответвлением вторичных трещин	Межзеренное разрушение, иногда с ограниченным вторичным растрескиванием
Разрушение зарождается на поверхности	Разрушение может зародиться в подповерхностных местах
На поверхностях разрушения имеются продукты коррозии; фасетки зерен могут быть подвержены коррозии	Поверхность разрушения очень чистая
Иногда наблюдаются гребни разрыва на фасетках зерен и квазиотрыв	Гребни разрыва и квазиотрыв наблюдаются гораздо чаще, чем при коррозии под напряжением. На фасетках зерен иногда обнаруживаются поры. Между фасетками зерен могут быть большие области ямочного разрыва

На скорость общей сероводородной коррозии решающее влияние оказывают структура и состав сульфидных слоев, которые в начальной стадии образуются на поверхности и тормозят коррозию. Известно большое число сульфидов, образующихся при коррозии стали. В основном образуются соединения состава Fe_9S_8 , $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ и FeS_2 пирит.

Согласно представлениям З.А. Иофа, H_2S образует на поверхности железа ионные или дипольные соединения, ориентированные отрицательным полюсом в раствор. Растворение железа происходит по следующему механизму:



Цементит является фазой с более низким перенапряжением водорода и действует как катод по отношению к ферриту в кислых растворах. Растворение железа из феррита пластинчатой феррито-перлитной структуры перлитных участков происходит быстрее, чем в ферритных областях. Это приводит к выявлению пластинчатого феррито-перлита через 3 ч экспозиции. Выделение водорода по катодной реакции у поверхности цементита перлитной области приводит к образованию обедненных по H^+ -ионам зон вблизи перлитных участков поверхности. Локальное снижение рН способствует осаждению сульфида на поверхности металла по реакции (3.3). Растворение металла происходит по реакции (3.4) на ферритных участках поверхности. Таким образом, при длительных экспозициях в растворе наблюдается преимущественное растворение ферритных участков поверхности углеродистой стали. Сульфидная пленка образуется преимущественно на перлитных участках.

Образующаяся на поверхности сульфидная пленка обладает хорошей электронной проводимостью и низким перенапряжением водорода. Ее потенциал немного положительнее, чем железа.

Можно считать, что локализованная коррозия возникает различными путями и является следствием проявления ряда различ-

ных механизмов, вызывающих КР. Если структура и состав сплава таковы, что в нем имеются непрерывные области сегрегации или выделений (обычно по границам зерен), отличающиеся по электрохимическим характеристикам от матрицы, тогда потенциальная чувствительность к МКК может быть под действием механических напряжений реализована в межкристаллитное разрушение.

Если растрескивание обусловлено предварительно существующими активными участками, то МКК наблюдается на ненапряженных образцах, по крайней мере на ранних стадиях выдержки в растворе до образования на них защитной оксидной пленки. Несмотря на то что такая коррозия по границам зерен не распространяется на большую глубину в отсутствие напряжений, с помощью анодной поляризации низкоуглеродистую сталь в кипящем нитратном растворе можно полностью разрушить за счет МКК.

Таким образом, в углеродистых сталях до наложения напряжений существуют активные для развития коррозии участки, по которым происходит коррозионное растрескивание.

Конечно, присущая сплаву чувствительность к МКК не является единственным условием, определяющим его чувствительность к межкристаллитному КР. Последнее происходит в том случае, если МКК будет поддерживаться или увеличиваться при наложении напряжений. Кроме того, имеются сплавы, которые проявляют чувствительность к МКК, но их чувствительность к коррозии под напряжением не так очевидна.

Сжимающие напряжения не только не вызывают, а, наоборот, повышают сопротивление сталей КР. Для всех сталей, склонных к КР, с уменьшением растягивающих напряжений время до растрескивания прогрессивно увеличивается (рис. 3.12).

Упругая и пластическая деформации увеличивают потенциальную энергию атомов в кристаллической решетке металлов и сплавов. По данным Коттрелла, изменение потенциальной энергии атома в кристаллической решетке эквивалентно изменению его термодинамического потенциала. Термодинамический потенциал атомов любого металла в совершенной кристаллической решетке при нормальных условиях равен нулю ($Z_{Mc} = 0$).

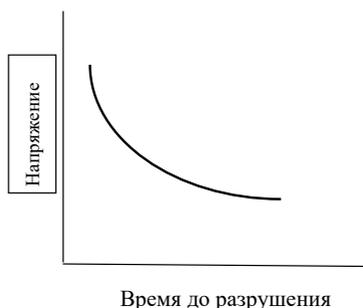


Рис. 3.12. Кривая коррозионного растрескивания

Если кристаллическая решетка деформирована, т. е. ее атомы, смещенные из равновесного состояния, увеличили свою потенциальную энергию, то термодинамический потенциал их больше нуля ($Z_{\text{мдэф}} > 0$). Очевидно, это обстоятельство должно привести к тому, что потенциалы одних и тех же реакций, в которых будут участвовать атомы из совершенной и деформированной кристаллических решеток, будут различаться.

При электрохимической реакции с участием двух электронов упругая деформация изменит величину потенциала ионизации металла не более чем на 5 мВ. Естественно, сколько-нибудь существенного изменения в электрохимическом и коррозионном поведении металла вследствие упругой деформации и напряжений, ее вызывающих, не произойдет.

Ряд исследователей считает, что КР может происходить лишь при напряжениях, близких или превышающих предел текучести. Логан⁵ указывает, что напряжения, при которых может произойти КР, должны быть достаточными, чтобы вызвать некоторую пластическую деформацию. Возможно, что эта деформация может ограничиваться субмикроскопическими участками. Однако в растворах нитратов и концентрированных растворах щелочей КР сталей может развиваться при напряжениях ниже предела текучести.

Ряд исследователей предлагает для оценки восприимчивости материалов к КР использовать так называемый коэффициент склонности к коррозионному растрескиванию:

⁵ Логан Х.Л. Коррозия металлов под напряжением. М., Metallургия, 1970. 340 с.

$$I_{SC} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{\sigma_U - \sigma_B},$$

где σ_U — предел прочности исходного материала; σ_A — предел прочности материала после предварительной деформации; σ_B — предел прочности деформированного материала после пребывания в коррозионной среде. Более высокое значение коэффициента I_{SC} соответствует большей склонности металла к коррозионному растрескиванию. Однако следует подчеркнуть, что этот показатель указывает лишь на относительную прочность одинаковых материалов в разных коррозионных средах; его нельзя использовать для сравнения разных материалов как универсальный показатель.

Местные анодные участки и коррозионно-активные пути можно разделить на начальные, которые уже имеются в металле при отсутствии напряжений, и возникающие под действием напряженного состояния. К первой группе относятся микроструктурная и химическая неоднородности сплава, границы зерен, дефекты решетки и структуры (дислокации, их скопления, микрообогащение растворенных атомов на дефектах кристалла), местные нарушения пленки, начальные микротрещины.

Ко второй группе относятся движущиеся дефекты решетки (деформируемый металл) у острия трещины, микросегрегации атомов растворенного компонента на движущихся дефектах решетки у острия трещины, новые коррозионно-нестойкие фазы, зарождающиеся при деформации у острия трещины, участки под разрывами пленки, образующиеся при деформации металла.

Возникновение анодных участков может быть связано также с неоднородностью жидкой фазы и физических условий на поверхности металла, в устье и стенках трещины.

Большое значение придается критическим или пороговым напряжениям, ниже которых не может происходить хрупкое КР в данной коррозионной среде. Критические (пороговые) значения напряженности определяются действующими напряжениями σ и потенциальной энергией W .

Механические условия растрескивания (О.И. Стеглов):

$$\sigma_I \geq \sigma_{\text{ИК}}(\sigma_{\text{ПОР}}); \quad \sigma_{II} \geq \sigma_{\text{ИК}I};$$

$$W_I \geq W_{\text{ИКК}}; W_{II} \geq W_{\text{ПКК}}.$$

Участки с высокой концентрацией σ_I , σ_{II} , W_I , W_{II} подвержены интенсивному разрушению.

На основе анализа кинетического уравнения долговечность образца при КРН

$$\tau = a \sigma^{-n}$$

(a и n – постоянные, зависящие от свойств материала, среды и условий испытаний) показано, что для высокопрочных сталей условный предел σ_{II} должен быть выше $0,9 \sigma_B$.

Предлагают характеризовать вид КРН через критическую прочность $\sigma_{\text{КР}}$, которая ему соответствует. Для сталей с $\sigma_T = 600\text{--}900$ МПа при постоянной нагрузке в стандартном растворе NACE (5% NaCl + 0,5% CH_3COOH) при $\sigma_{\text{КР}} < \sigma_T$ разрушение происходит по телу зерна (высокие значения σ_{II}), а при $\sigma_{\text{КР}} > \sigma_T$ появляется доля межзеренного КРН (пониженные значения σ_{II}).

Зависимость некоторого предельного (критического) напряжения от содержания P и Mn в стали разная, т. е. возможно наложение эффектов от Mn и P. Поэтому был предложен параметр, определяющий влияние Mn, P и Mn + P, который равен

$$\text{Mn} + 4,3\text{P} + 17,0(\text{Mn} + \text{P}).$$

Ряд исследователей считает, что КР возникает лишь в том случае, если приложенное растягивающее напряжение выше некоторого критического или порогового напряжения. Другие исследователи отрицают возможность существования критических напряжений, ниже которых не происходит КР.

Роль напряжений может быть решающей в ряде случаев, когда материал имеет чувствительность к межкристаллитному растрескиванию в отсутствие коррозионно-активной среды. Например, это характерно для некоторых высокопрочных алюминиевых сплавов или для сплавов со структурой, обуславливающей локализованную деформацию, благодаря чему металл по границам зерен в области вершины трещины находится в исходном состоянии, т. е. без оксидной пленки.

Большинство коррозионно-стойких сплавов своей электрохимической пассивностью обязаны относительно инертным пленкам,

которые образуются на внешней поверхности металла. Если защитная пленка по какой-либо причине разрушается, как, например, при пластической деформации расположенного под ней металла, то незащищенный металл корродирует до тех пор, пока на нем снова не образуется защитная пленка, и дальнейшая реакция подавляется до нового разрушения пленки. Упрощенное представление событий в вершине распространяющейся трещины схематически изображено на рис. 3.13.

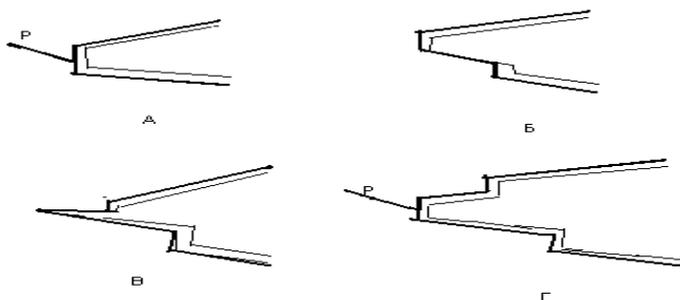


Рис. 3.13. Схематическая диаграмма последовательности процессов, происходящих в вершине распространяющейся под действием напряжения коррозионной трещины: *А* — вершина трещины; поверхность покрыта защитной пленкой; *Р* — плоскость скольжения; *Б* — плоскость скольжения подвергается сдвигу и образуется новая, не покрытая пленкой реакционно-активная поверхность; *В* — пока с внешней стороны поверхности начинается репассивация, на реакционно-активной поверхности имеет место коррозионное поражение. Морфологические аспекты поражения могут изменяться от сплава к сплаву, и поражение не обязательно происходит предпочтительно по плоскости скольжения; *Г* — происходит репассивация, но до тех пор, пока не произошли достаточные коррозионные поражения и пластическое деформирование, которые могут привести к тому, что произойдет приращение длины трещины и цикл снова будет повторен

Указанные стадии разрушения и восстановления пленки — следствие появляющихся ступенек скольжения, разрушающих тонкую пленку. Вместе с тем необходимо отметить, что деформация может быть более сложной, чем в том случае, когда ее можно представить одной ступенькой скольжения. В общем смысле в рассмотрении мо-

жет быть включен любой процесс, создающий свежую металлическую поверхность.

На только что созданной чистой металлической поверхности будет протекать по крайней мере одна из двух реакций: 1) растворение металла; 2) поглощение водорода. При развитии КР в сплавах различных видов важны обе эти реакции. Возможность протекания этих реакций, а также скорости каждой из них будут определяться значением электрохимического потенциала обнаженной металлической поверхности. Скорость той и другой реакций, а также, возможно, их отношения будут изменяться, когда на металлической поверхности будет происходить рост пленки.

Почему такая предпочтительная коррозия имеет место, установлено не было, однако, как правило, предполагалось, что она возникает в результате сегрегации различных примесей по границам зерен. В том случае, когда в ненагруженном образце коррозия границ зерен незначительна, оказывается, что одна из функций напряжения заключается в непрерывном разрушении образующихся коррозионных пленок, которые, блокируя поверхность сплава, уменьшают коррозию. Эффективность защиты поверхности этими пленками, по-видимому, различна даже для одного и того же продукта коррозии и зависит от состава среды, в которой он образуется. Если транскристаллитный характер коррозии под напряжением является результатом периодического разрушения оксидной пленки, то важными будут деформационные характеристики металла, хотя их роль будет определяться свойствами пленки (рис. 3.14). Тонкие линии сдвига — признаки пластического деформирования внутри отдельных зерен в определенных кристаллографических плоскостях. Высота ступеньки сдвига, образующейся на поверхности металла, может быть много больше, чем толщина пассивной пленки. Возникновение свежесформированной поверхности металла означает, что деформация, приводящая к образованию высокой ступеньки сдвига, вероятно, более эффективна для ускорения коррозии под напряжением, чем деформация, приводящая к образованию небольших ступеней сдвига.

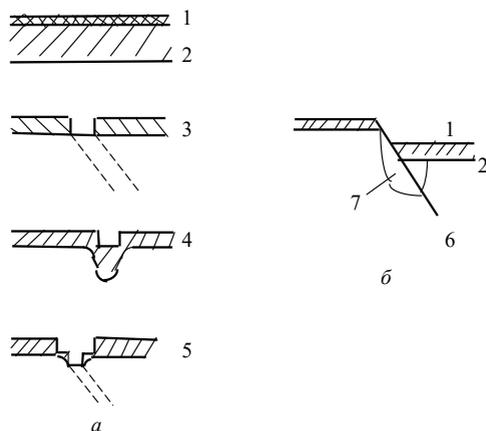


Рис. 3.14. Механизм образования активных участков (электрохимической гетерогенности) за счет пластической деформации: *a* – модель разрушения пленки; *б* – модель растворения ступеньки сдвига; 1 – оксид; 2 – металл; 3 – разрушение оксидной пленки за счет деформации; 4 – окисление; 5 – разрушение металла; 6 – линия сдвига; 7 – область растворения

Согласно современным представлениям о пластичности поликристаллических материалов, при низких степенях деформации наклеп происходит лишь на пограничных зонах зерен и может вызвать усиление их коррозионного разрушения. При относительно высоких степенях наклепа, т. е. после полной пластической деформации, и внутренняя часть зерен приобретает повышенную энергию; поэтому коррозия в активном состоянии здесь часто больше, чем по краям зерен. В результате устраняется различие между границами зерен и собственно зерном. У менее деформированного металла границы зерен еще достаточно правильны для того, чтобы коррозионная среда в процессе МКК могла беспрепятственно проникать внутрь материала. Наоборот, у значительно деформированного материала образование текстуры, удлинение и сплющивание зерен ограничивает проникновение среды и продуктов коррозии. Характер пластической деформации, следовательно, и роль механических факторов при транскристаллитном растрескивании являются решающими в модели, в основе которой лежит усиление процесса растворения по плоскостям скольжения. Активация металла происходит в местах выхода плоскостей скольжения на поверхность, т. е.

локально (расстояние между плоскостями скольжения измеряется сотнями и тысячами ангстрем). Неактивированная поверхность, имеющая значительно большую площадь, может представлять собой весьма эффективный катод.

Некоторые исследователи предпринимают попытки связать изменение потенциала пробоя при деформации стали с разрушением пассивирующей пленки и образованием ступеней скольжения, в результате чего металл начинает контактировать с коррозионной средой. Следует заметить, что после того, как осуществилось скольжение в определенной атомной плоскости, ионы металла в этой плоскости и ионы, находящиеся на ступеньках скольжения, образуют совершенную кристаллическую решетку и термодинамический потенциал их по определению равен нулю. Защитная пленка восстанавливается, и скорость анодного процесса снизится до значений, характерных для пассивного состояния.

Изменение скорости анодной реакции в процессе пластической деформации металла может быть обусловлено следующими причинами:

- 1) нарушение сплошности пассивирующей пленки;
- 2) увеличение поверхности металла за счет образования ступеней скольжения;
- 3) изменение энергии атомов в ядре дислокации, выходящей на поверхность.

Считая причиной повышения плотности анодного тока при деформации лишь увеличение поверхности металла за счет ступеней скольжения, трудно объяснить изменение потенциала активирования, поскольку энергия атомов на поверхности ступеней скольжения не изменилась.

Повышение эффективности катода приводит к усилению коррозии при деформации. С этой точки зрения питтинговая (локальная) коррозия особенно благоприятна для зарождения коррозионно-механических трещин. В макроскопическом масштабе при КР участки пластически деформируемого металла (вершина трещин) и недеформируемого (остальная поверхность) образуют коррозионные элементы типа гальванических пар со сложным распределением токов и потенциалов, испытывающие вдобавок влияние щелевых условий коррозии.

В зависимости от соотношения площадей, на которых преимущественно развиваются анодная и катодная реакции (S_a и S_k), эффект деформации проявляется по-разному в сдвиге стационарного потенциала и изменении тока коррозии: например, с увеличением S_k (уменьшением поляризационного сопротивления катодного процесса) уменьшается деформационный сдвиг стационарного потенциала и растет деформационное приращение скорости коррозии.

Заранее предпочтительный путь коррозии даже в простых случаях растрескивания не является единственной важной составляющей механизма последнего. В ряде случаев растрескивания, например при межзеренном растрескивании высокопрочных сталей, внутризеренном растрескивании аустенитных нержавеющей сталей, α -латуней и α -титановых сплавов, таких заранее существующих путей предпочтительной коррозии нет. В связи с этим объяснения чувствительности к растрескиванию концентрировались вокруг представления, согласно которому путь реакции создается дислокациями, образующимися под действием напряжений.

Физико-химическое состояние поверхности металла складывается под воздействием внешней среды, с которой она находится в контакте. Если физико-химическое состояние самого металла определяется его компонентами (железо, никель, хром, марганец и т. д.) и технологическими условиями получения (закалка, отпуск, отжиг и т. п.) и на протяжении всего времени существования претерпевает незначительные изменения, то физико-химические свойства поверхности металла, подвергаясь воздействию со стороны коррозионной среды, существенно меняются.

Поверхность металла имеет ряд характерных особенностей (определенную протяженность, структуру, состав, характер) и сохраняет свою предысторию. Относительная неподвижность поверхностных атомов тугоплавких твердых тел (колебания около равновесных или квазиравновесных положений) приводит к сильной зависимости поверхностной энергии и других физических свойств от предыстории твердого тела.

В качестве возможных причин КР указываются сильно локализованные находящиеся около дислокаций зоны с повышенной концентрацией элементов, растворенных в металле. Наибольшую

потенциальную энергию приобретают атомы, находящиеся в ядре дислокации. Диаметр ядра дислокации составляет 2–10 межатомных расстояний. Тогда количество атомов на 1 см^2 поверхности металла и площадь, занимаемая дислоцированными атомами, составляют 1 %. Атомы, находящиеся в ядре дислокации, наиболее химически активны. Скорость растворения дислоцированных атомов существенно выше, чем атомов, находящихся в узлах совершенной кристаллической решетки. В типичном по размерам микроскопическом кристалле содержится примерно 10^{24} атомов (по 10^8 атомов на каждой стороне, лишь один из 10^8 атомов лежит вблизи поверхности кристалла). Важнейшими дефектами поверхностного слоя являются избыточные и недостающие слои атомов, а также винтовые и ступенчатые дислокации. В некоторых случаях дислокации занимают до 25 % объема кристалла и энергия, накопленная в них, превышает поверхностную энергию кристалла. Число выходов дислокаций на поверхность составляет 10^5 – 10^6 см^2 . Предполагается, что сжимающие напряжения, возникающие при образовании кристалла, снимаются в результате дислокаций. Под действием сжимающего поверхностного напряжения кристалл подвергается деформации, эквивалентной деформации при приложении растягивающих усилий к каждой вершине. Расстояния между дислокациями составляют около 10– 10^3 нм. В среднем один из 1000 атомов на поверхности металла находится вблизи дислокаций. В результате однородность поверхности серьезно нарушается и она становится весьма чувствительной к характеру предварительной обработки. Атомы на поверхности находятся в неодинаковых условиях: атомы на острых выступях и шероховатостях обладают большей энергией, чем атомы с нормальным числом ближайших соседей, а следовательно, обладают избыточной поверхностной энергией и относительно высокой подвижностью.

Дислокации могут быть трех видов: 1) дислокации, не связанные с примесями, которые возникают при пластической деформации или в кристаллах высокой чистоты; 2) дислокации, связанные с обогащением чужеродными атомами; 3) дислокации, в которых благодаря высокому пределу растворимости чужеродных атомов произошло выделение каких-то фаз. Статические дислокации не являются участками со значительной электрохимической активностью, если

они не приводят к образованию электрохимической гетерогенности, возникающей в результате сегрегации растворенных элементов; движущиеся дислокации, напротив, способствуют увеличению электрохимической активности, приводящей к КР. При умеренных напряжениях границы субзерен (блоков) и зерен внедренные атомы примесей и включений ограничивают перемещение дислокаций. Если в каком-либо отдельном зерне поликристаллического образца сдвигающее напряжение в плоскости скольжения достигнет критической величины, то дислокации начнут двигаться. Приблизившись к границе зерна, дислокация попадает в поле напряжений и может быть остановлена на некотором расстоянии от границы. Приближение дислокации к границе зерна может вызвать уменьшение энергии границы в данном месте. В этом случае произойдет поглощение дислокации границей.

Электронномикроскопические исследования показали, что увеличение числа дислокаций в скоплениях перед границей вызывает возникновение дислокаций в соседнем зерне. Таким образом, увеличение напряжений, локализованных в области кристалла, включающей участок границы, приводит к активации источника дислокаций, расположенного в межзеренной границе. Генерация граничных источников дислокаций происходит до тех пор, пока не наступит релаксация напряжений вследствие изменений структуры границы или по другим причинам.

В качестве параметра, достаточно полно характеризующего свободную энергию металла после пластического деформирования, можно использовать упругие искажения кристаллической решетки $\Delta a/a$. Но поскольку взаимодействие среды с металлом начинается в первую очередь в местах выхода дислокаций на поверхность, то с термодинамической точки зрения дислокации являются важной и чувствительной характеристикой энергетического состояния металла. Энергия дислокаций в отдельных микрообъемах может превышать среднюю энергию $\Delta a/a$. Например, нержавеющая сталь на участках выхода дислокаций находится в активном состоянии⁶. Возникает активно-пассивный элемент. Атомы дислокации, выходящие на поверхность, растворяются, и поверхность не является пре-

⁶ Герасимов В.В. Коррозия реакторных материалов. М., Атомиздат, 1980. 256 с.

пятствием для ее движения. Наоборот, энергия атомов дислокации, выходящих на поверхность, возрастает за счет потенциала двойного электрического слоя. Все это облегчает движение дислокации. В рассматриваемых условиях дислокация движется до тех пор, пока не будет остановлена (в частности, на поверхности) каким-либо препятствием. Напомним, что поверхность металла вне дислокации, а следовательно, и участок поверхности, где находится препятствие, затормозившее дислокацию, находятся в пассивном состоянии.

Примесные атомы, концентрируясь в атмосферах Коттрелла вблизи дислокаций, препятствуют слиянию расщепленных дислокаций и тем самым мешают поперечному скольжению. Последнее способствует образованию плоских скоплений дислокаций и, соответственно, зародышей трещин.

Путь, пройденный дислокацией до блокировки, $L \cong 3 \cdot 10^{-6}$ см. Скорость движения дислокаций в первом приближении

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp[-(Q - V\gamma\sigma) / RT],$$

где $\dot{\epsilon}_0 \cong 4,9 \cdot 10^5$ см/с – скорость звука в стали; $Q = 272$ кДж/моль – энергия активации самодиффузии в аустените; $V = 1,6 \cdot 10^{-3}$ – активационный объем; $\gamma = 150$ – коэффициент перенапряжения для стали типа 08X18H10T при температуре 300 °С.

Время до образования плоского скопления дислокаций, т. е. до момента начала разрушения τ , ч, составит при температуре 300 °С

$$\tau = L / (\dot{\epsilon} \cdot 3600) = [3 \cdot 10^{-6} / (4,9 \cdot 10^5 \cdot 3600)] \times \\ \times \exp[(272 - 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 150 \sigma) / (8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 573)].$$

Чаще всего длительность процесса механических испытаний не превышает 0,1 ч. Можно оценить напряжение $\sigma_{\text{РАЗР}}$ при котором произойдет разрушение стали. Логарифмируя, получаем

$$\lg 0,1 = \lg[3 \cdot 10^{-6} / (4,9 \cdot 10^5 \cdot 3600)] + \\ + (272 - 0,24\sigma_{\text{РАЗР}}) / (2,3 \cdot 8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 573) = \\ = -14,8 + (272 - 0,24\sigma_{\text{РАЗР}}) / 10,9 = -1.$$

Отсюда

$$272 - (14,8 - 1) \cdot 10,9 = 0,24 \sigma_{\text{РАЗР}} ; \\ \sigma_{\text{РАЗР}} = 510 \text{ МПа.}$$

Кстати, для аустенитных коррозионно-стойких сталей $\sigma_{\text{РАЗ}}$ близко к 500 МПа.

Дислокации при любых температурах и в любом числе повышают свободную энергию кристалла и всегда являются термодинамически неравновесными дефектами. Появление ямок травления в местах выхода дислокаций обусловлено тем, что в ядре дислокации свободная энергия повышена и растворение идет быстрее, чем вдали от дислокации. Они – центр поля внутренних напряжений, убывающих с увеличением расстояния от дислокации.

Вследствие неопределенности расчетов общую энергию дислокации считают равной αGb^2l ($\alpha = 0,5-1,0$; G – модуль сдвига; b – вектор Бюргера дислокации; l – длина дислокации). Для разных твердых тел энергия винтовых дислокаций обычно находится в пределах от 3 до 10 эВ в расчете на одно межатомное расстояние вдоль длины дислокации.

Атомы металла на поверхности, имеющие ненасыщенные связи, на ступеньках растворения и изломах, согласно Тэйлору, обладают гораздо большей адсорбционной способностью, чем гладкая поверхность, и стремятся образовать химические связи с веществом соприкасающейся фазы, например с активной полярной группой $S = C \llcorner$.

Атомы примеси, располагаясь в соответствующих местах, могут уменьшать гидростатические напряжения в кристалле. В частности, примесные атомы благодаря этому эффекту должны притягиваться дислокациями, образуя области с повышенной концентрацией примеси (атмосферы Коттрелла). Роль ступеньки сдвига в модели растворения полосы скольжения состоит в том, что пассивная пленка нарушается вследствие выхода на поверхность дислокаций, и в результате происходит кратковременный процесс локального растворения. В местах выхода дислокаций на поверхность ионы, образующие пассивирующий слой, дислоцированы (рис. 3.15) и энергия их выше, чем на участках с совершенной кристаллической структурой.

Известно, что поверхность металла оказывает определенное сопротивление движению дислокаций. Любое искажение кристаллической решетки является препятствием для движения дислокаций. Поверхность же металла являет собой существенное искажение кристаллической решетки. Не менее существенно и другое обстоя-

ательство. Выходя на поверхность металла, линия дислокации образует ступеньку скольжения. Загрязнения поверхности могут действовать как барьер на пути движения дислокаций, т. е. поверхность металла блокирует дислокации.

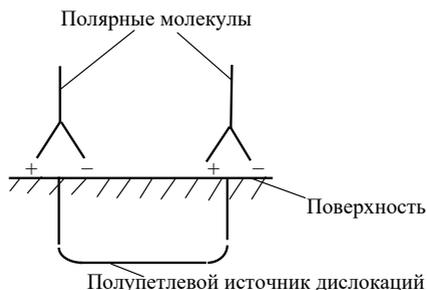


Рис. 3.15. Адсорбция полярных молекул при работе полупетлевых источников дислокаций

Причиной увеличения скорости анодного процесса можно считать изменение энергии атомов в ядре дислокации, выходящей на поверхность. Увеличение энергии дислоцированных атомов приводит к увеличению числа атомов, которые могут принимать участие в реакции растворения. Выше указывалось, что при пластической деформации, обуславливающей плотность дислокаций 10^{12} см^{-2} , увеличение плотности тока за счет повышения энергии дислоцированных атомов должно быть порядка 10^{-3} А/см^2 . Однако при увеличении энергии атомов металла возрастает число атомов, способных принять участие в реакции пассивации, т. е. после прекращения деформации вследствие протекания реакции пассивации скорость анодного процесса должна снижаться и достигать значения, имевшего место до пластической деформации. Таким образом, при наложении на металл растягивающих напряжений, превышающих предел текучести, скорость анодного процесса в пассивной области с течением времени проходит через максимум.

Места выхода дислокаций и вакансий на поверхность являются наиболее активными центрами адсорбционного, водородного и коррозионного взаимодействия среды с напряженным металлом. При перемещении вакансий и их коагуляции в результате адсорбционного воздействия среды могут возникать микрополости и поры.

В такой ситуации участки поверхности металла с совершенной кристаллической структурой будут находиться в пассивном состоянии, а на участках выхода дислокаций пассивное состояние будет нарушено. В этих условиях возможна реализация так называемого активно-пассивного элемента. В итоге на участках, в которых нарушено пассивное состояние, металл будет растворяться.

Развитые в настоящее время представления в сочетании с соответствующими экспериментальными данными позволяют выбирать максимально допустимые напряжения для данной конструкции без учета воздействия коррозионно-агрессивной среды. В присутствии коррозионной среды эти напряжения зачастую вызывают разрушение металла. Последнее заставляет полагать, что коррозионная среда существенно влияет на динамику дислокаций, образование их плоских скоплений и, следовательно, на возникновение трещин и их распространение.

В.В. Герасимов и другие связывают зарождение коррозионной трещины с образованием плоского скопления дислокаций. На участках, где металл растворяется в активном состоянии, движение дислокаций не только не тормозится поверхностью, но даже ускоряется. В связи с этим через меньший промежуток времени образуется плоское скопление дислокаций. Трещины в этом случае пересекают тело зерна.

Часто указывается, что материалы с крупным зерном имеют большую чувствительность к растрескиванию, чем материалы с мелким зерном. Указанную закономерность обычно выражают уравнением Петча, связывающего размер зерен ℓ с напряжением σ_i , вызывающим коррозионное растрескивание:

$$\sigma_i = \sigma_0 + k\ell^{-1/2}, \quad (3.5)$$

где σ_0 и k — константы.

Поведение сплава зависит от характера пластической деформации, а последняя связана с размером зерна. Таким образом, уравнение (3.5), где σ_i — напряжение, обуславливающее пластическую деформацию при испытании по методу с заданной деформацией, а значение ℓ , определяющее сопротивление образованию полосы скольжения на границе зерна, может указывать на характер пластической деформации металла. Из этого следует, что влияние размеров

зерна на КР может быть просто связано с их влиянием на характер пластической деформации в материале.

Обычно считают, что растрескивание от коррозии под напряжением происходит, если материал, чувствительный к растрескиванию, подвергается воздействию специфической коррозионной среды при наличии достаточно высоких механических напряжений. Однако эти три фактора следует считать взаимозависимыми параметрами, поскольку нет материала, который был бы всегда чувствителен к коррозии под напряжением независимо от окружающей среды, и нет коррозионной среды, в которой всегда бы возникало это разрушение независимо от типа сплава. Для любой коррозионной системы, включающей материал и среду, существуют критичные взаимосвязанные влияющие факторы. Из механических факторов можно выделить не только абсолютную величину уровня напряжений, но также и характер достижения этого уровня, определяющий эффективную скорость деформации.

Для многих коррозионных систем коррозия под напряжением происходит только тогда, когда скорости деформации находятся в некотором «критическом диапазоне», ограниченном верхней и нижней граничными критическими скоростями деформации $\dot{\epsilon}_1$ и $\dot{\epsilon}_2$ (рис. 3.16).



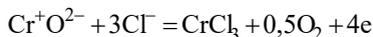
Рис. 3.16. Процесс коррозии под напряжением:
1 — трещины не развиваются; 2 — коррозия под напряжением;
3 — механическое разрушение

Энергия поверхностных атомов металла может измениться вследствие протекания на поверхности металла электрохимических процессов. Если стационарный потенциал металла более положителен, чем потенциал нулевого заряда, молекулы воды в двойном электрическом слое ориентированы к металлу отрицательным зарядом диполя. При этом энергия электрона в поверхностном слое металла возрастает. При температуре, близкой к комнатной, электроны в металле вырождены, т. е. они занимают энергетические уровни с минимальной энергией. В связи с этим электрон отдает избыточную энергию поверхностному атому металла, который получает дополнительную энергию:

$$\Delta Q_2 = \alpha nF(E_{\text{СТ}} - E_{\text{Н.З}}),$$

где $\alpha = 0,5$ – коэффициент переноса; n – валентность металла; $F = 96,5$ кДж/эВ; $E_{\text{СТ}}$ – стационарный потенциал металла; $E_{\text{Н.З}}$ – потенциал нулевого заряда.

Процесс нарушения пассивного состояния на аустенитной хромоникелевой стали связан с протеканием реакции



с участием хлор-иона из раствора. Равновесный потенциал этой реакции (потенциал пробоя)

$$E = E^0 + (RT/2nF)\lg C_{\text{O}_2} - (RT/nF)3\lg C_{\text{Cl}^-},$$

где E^0 – равновесный потенциал; C_{O_2} , C_{Cl^-} – соответственно концентрации кислорода и хлор-иона.

При потенциалах более положительных, чем потенциал пробоя, аустенитная коррозионно-стойкая сталь растворяется в активном состоянии. Энергия поверхностных атомов при этом возрастает на величину

$$\Delta Q_2 = \alpha nF(E_{\text{СТ}} - E_{\text{Н.З}}),$$

где $E_{\text{СТ}} = -0,2$ В – стационарный потенциал при концентрации кислорода, близкой к 1 мг/л; $E_{\text{Н.З}} = -0,45$ В – потенциал нулевого заряда при концентрации хлор-иона, близкой к 1 мг/л.

С учетом изложенного при концентрации кислорода и хлор-иона 1 мг/л при напряжении, близком к пределу текучести (порядка 200 МПа), и температуре 300 °С время τ_0 до разрушения аустенитной

коррозионно-стойкой стали вследствие протекания коррозионного растрескивания может быть оценено:

$$\begin{aligned} \lg \tau_0 = & \lg [3 \cdot 10^{-6} / (4,9 \cdot 10^5 \cdot 3600)] + \\ & + [272 - 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 150 \cdot 200 - 0,5 \cdot 2 \cdot 96,5(-0,2 + \\ & + 0,45)] / (2,3 \cdot 8,3 \cdot 0,573) = \lg (1,7 \cdot 10^{-5}) + 18,26 \cong 3,5. \end{aligned}$$

Значение стационарного потенциала зависит от концентрации кислорода. Коррозионное растрескивание происходит в том случае, когда стационарный потенциал более положителен, нежели потенциал пробоя. В связи с этим стационарный потенциал будет отвечать точке пересечения катодной поляризационной кривой реакции ионизации кислорода

$$\lg i_{O_2} = k_1 + \lg C_{O_2} - \alpha FE / (2,3RT)$$

и анодной поляризационной кривой, где k_1 – постоянная величина.

Растворение коррозионно-стойкой стали в активном состоянии

$$\lg i_a = k_2 + \alpha nFE / (2,3RT),$$

где k_2 – постоянная величина.

При стационарном состоянии $i_{O_2} = i_a$, тогда

$$k_1 + C_{O_2} - \alpha nE / (2,3RT) = k_2 + \alpha nFE / (2,3 \cdot RT);$$

$$\alpha F(1+n) \cdot E / (2,3RT) = k_1 + k_2 + C_{O_2};$$

$$E = \{(k_1 + k_2)2,3RT / [\alpha F(1+n)]\} + 2,3RTC_{O_2} / [\alpha F(1+n)].$$

Отсюда

$$\Delta \lg \tau / \Delta \lg C_{O_2} \cong -0,33.$$

С изменением концентрации кислорода изменится и время, за которое дислокация пройдет путь L :

$$\begin{aligned} \Delta \lg \tau = & -(\alpha FRT \Delta \lg C_{O_2}) / \alpha F(1+n)RT = -\Delta \lg C_{O_2} / (1+n) = \\ & = -0,33 \Delta \lg C_{O_2} \end{aligned}$$

при $n = 2$.

Отсюда

$$\Delta \lg \tau / \Delta \lg C_{O_2} \cong -0,33.$$

С изменением потенциала металла меняется и время до разрушения:

$$d \lg \tau / \partial E = -\alpha nF / 2,3RT = -(0,5 \cdot 2 \cdot 96,5) / (2,3 \cdot 8,3 \cdot 0,427).$$

С изменением значения механических напряжений изменяется и время до разрушения:

$$d \lg \tau / \partial \sigma = -(V\gamma)/(2,3RT).$$

С увеличением рН время до разрушения возрастает:

$$d \lg \tau / \partial \text{pH} \cong 1.$$

Часто считают, что коррозионная среда, вызывающая КР, должна обладать весьма специфическими свойствами. Однако перечень таких сред, вызывающих растрескивание различных сплавов, продолжает увеличиваться, и понятие «специфичность раствора» не является сейчас таким узким. Тем не менее ясно, что коррозионная среда, вызывающая растрескивание, специфична в том смысле, что не все возможные коррозионные среды способствуют растрескиванию и объяснения специфичности коррозионных сред обычно базируются на электрохимии КР. Ясно, что для КР сплавов с высоким сопротивлением общей коррозии (сплавы на основе алюминия, титана, аустенитные нержавеющие стали, на которых легко образуется защитная пленка) необходимо воздействие агрессивных ионов (таких как галоиды).

На поверхности металла, как правило, мало затронутой общей коррозией, возникают разветвленные или неразветвленные трещины, иногда видимые невооруженным глазом, а чаще выявляемые при осмотре с оптическим увеличением от 2–3 до 25–50 раз или выявляемые лишь металлографическими или физическими методами (ультразвук, вихревые токи, цветной метод и т. д.).

Трещины могут развиваться внутрикристаллитно или межкристаллитно. Внутрикристаллитное (транскристаллитное) КР и межкристаллитное КР существенно различаются по механизму и закономерностям.

При транскристаллитном КР трещина распространяется от границы раздела с коррозионной средой вглубь металла преимущественно внутри зерен, хотя на отдельных участках может идти и по границе зерна.

Микрофрактографические исследования роста трещин КР показывают, что траектория трещины в данном случае имеет вид «ручьистой системы», то есть характеризуется множественным ветвлени-

ем. По мере углубления трещины в тело образца характер ветвления изменяется – возникает одинарное ветвление (развивается одна магистральная трещина с тупиковыми ответвлениями по границам зерен). Формирование разветвленной трещины идет двумя путями: благодаря возникновению боковых ответвлений от магистральной трещины и появлению в зоне предразрушения сепаратных трещин, объединяющихся затем с основной, магистральной.

Различие существующих гипотез заключается прежде всего в различной оценке влияния напряжений и среды на процесс разрушения, а также причин, вызывающих склонность металла к растрескиванию. С учетом комплексности воздействия агрессивных сред, механизм коррозионного растрескивания определяется, очевидно, совместным протеканием коррозионных, механических и сорбционных процессов, а также других сопутствующих процессов, в частности радиации. В зависимости от конкретных условий (материала, среды, напряженного состояния) определяющим может быть любой из этих процессов, соответственно и механизмы разрушения будут различными: коррозионно-механосорбционный, механо-коррозионно-сорбционный, коррозионно-сорбционно-механический, механосорбционно-коррозионный, сорбционно-механокоррозионный и др. (очередность процессов условно отражает степень их влияния). Влияние каждого процесса не остается постоянным на разных стадиях растрескивания.

Любая гипотеза КР должна объяснить наблюдаемую зависимость времени до растрескивания от величины растягивающих напряжений, влияние состава коррозионной среды, химического и фазового состава сплава на его сопротивление КР и характер коррозионных трещин. В основе большинства гипотез КР лежат те или иные процессы местного механического или электрохимического нарушения целостности защитного пассивного слоя на поверхности стали с последующим активным остро локализованным растворением незащищенного металла (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Последовательный ряд механизмов коррозионного растрескивания
(Л.Л. Шрайер)

Доминирует коррозия (необходим раствор с высокими специфическими свойствами)				Доминируют напряжения (необходим раствор с низкими специфическими свойствами)				
Межкристаллитная коррозия	Углеродистые стали в растворе NO_3^-	Сплавы Al-Zn-Mg в растворе Cl^-	Сплавы Cu-Zn в растворе NH_3	Сплавы Fe-Cr-Ni в растворе Cl^-	Сплавы Mg-Al в растворе $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$	Сплавы Cu-Zn в растворе NH_3	Титановые сплавы в метаноле	Высокопрочные стали в растворе Cl^-
	Межкристаллитное разрушение по предварительно существующим активным участкам			Транскристаллитное разрушение по участкам, генерируемым деформацией			Смешанный характер развития трещины, вызываемый адсорбцией, понижением силы сцепления между атомами или разрушением хрупкой фазы	

Несколько особняком стоят *водородная гипотеза*, которая объясняет растрескивание повреждением металла водородом, выделяющимся при коррозии, и *адсорбционная гипотеза*, которая связывает развитие трещины со снижением поверхностной энергии металла при адсорбции компонентов раствора.

Наиболее аргументированными в настоящее время являются следующие представления о коррозионном растрескивании.

1. Многие авторы (Логан, Скалли) придерживаются мнения о первичном механическом повреждении пассивного оксидного слоя при растяжении металла: пленочная гипотеза, гипотеза ступенек скольжения, гипотеза скольжения – растворения. По этому механизму выходящие на поверхность металла группировки дислокаций, например в виде ступенек скольжения, создавая давление на оксидную пассивную пленку, разрушают ее в точках выхода, где начинается ускоренное растворение.

Нет сомнения, что при достаточно высоких напряжениях и соответствующих пластических деформациях происходит механический разрыв оксидной пленки, пластичность которой значительно ниже пластичности аустенита.

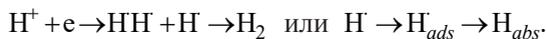
2. Водородная гипотеза КР (Эванс и др.) основана на повреждающем механическом или химическом действии поглощенного стальнойю водорода. Водород в атомарном состоянии выделяется при коррозионном процессе, адсорбируется на поверхности и диффундирует в металл в область сложнапряженного состояния у острия трещины по механизму восходящей диффузии с образованием там твердого раствора внедрения, мартенситных и гидридных фаз, пор с высоким давлением молекулярного водорода и т. д. Трещина развивается по наводороженной области благодаря хрупкому разрушению или ускоренному растворению металла. Атомы водорода, объем которых отличается от объема атомов основного металла, могут притягиваться в области растяжения, связанные с краевой и смешанными дислокациями. Это приводит к тому, что вокруг дислокаций возникают атмосферы из атомов водорода (облака Коттрелла). Этот процесс термодинамически неизбежен, так как сопровождается уменьшением энергии системы. Образовавшаяся атмосфера служит как бы якорем, закрепляющим дислокацию.

Механизм растрескивания может быть связан не с заранее существующим путем предпочтительной коррозии, а также не с путем, непрерывно создаваемым движением дислокаций, а с локальным поглощением водорода, разряжающегося на катоде. По-видимому, именно этот механизм ответственен за растрескивание высокопрочных сталей и внутризеренное растрескивание путем скола α -титановых сплавов. Исследования, проведенные в последнее время, показали критическую роль водорода в случае растрескивания магниевых и алюминиевых сплавов. В тех случаях, когда за рост трещины, инициируемый средой и протекающий по механизму скола, ответственен водород, та сторона коррозионного процесса, которая касается его локализации, может быть не столь необходима. Коррозия при этом может быть общей, как это имеет место в мартенситностареющих сталях. Разрушение же решетки, насыщенной водородом, связано с действием локального напряжения.

Механизм водородного охрупчивания стал общепринятым при объяснении КР высокопрочных низколегированных и коррозионно-стойких сталей и ряда других сплавов. Однако распространение его на пластичные стали встречает трудности, связанные в том числе с повышенной растворимостью и малой скоростью диффузии водорода в аустените.

Другой вариант водородной гипотезы объясняет КР повышенной коррозионной активностью насыщенного водородом металла у острия трещины и его быстрым избирательным растворением.

В водных растворах при росте трещины в стационарных условиях выделяющийся в результате катодной реакции водород может частично диффундировать в металл:



Рост коррозионных трещин вызван локальным анодным растворением металла и локальным водородным охрупчиванием в вершине трещины. Разность потенциалов вершины трещины (E_t) и поверхности металла (E_s) определяет скорость распространения трещины. Указанную величину можно принять за первый количественный электрохимический критерий оценки склонности к коррозионному растрескиванию:

$$\Delta E_A = E_s - E_t.$$

Вторым количественным электрохимическим критерием может быть изменение концентрации водорода в вершине трещины:

$$\Delta E_{\text{H}} = E_* - E_t,$$

где E_* и E_t соответственно относятся к равновесным условиям и условиям в вершине трещины.

При деформации ферритной нержавеющей стали Fe–26Cr–1Mo наблюдали движение дислокаций в объеме металла, что сопровождалось появлением линий скольжения. Нарушение пассивной пленки сопровождалось экспозицией свежей поверхности металла в раствор и ее взаимодействием с агрессивной средой, что приводило к инициированию трещин. В начале процесса деформации узкие линии скольжения появлялись лишь в некоторых зернах определенной ориентации.

Поскольку свежая поверхность на ступенях скольжения подвергалась растворению, интенсифицируя пассивационный процесс и увеличивая коррозионные повреждения металла, то деформация электрода сопровождалась некоторым приращением тока.

Величина заряда, обусловленная растворением в каждом цикле, определяет скорость коррозии на локальных дефектах поверхности, например на ступенях скольжения и границах зерен.

Растворение металла в местах локализации деформации, в частности травление полос скольжения, ускоряет инициирование трещин. Возникновение мелких трещин сопровождается их слиянием и распространением до достижения критического размера. Если микротрещины увеличиваются до размера нескольких зерен, напряжение локализуется в вершине трещины и возникает возможность слияния нескольких микротрещин с другим дефектом кристаллической решетки, например с деформированными границами зерен, полосами скольжения и другими мелкими трещинами, что приводит к достижению критической величины трещины.

Независимо от способа инициирования трещины ее распространение происходит по самому ослабленному направлению. Например, в случае невозможности слияния микротрещин на границах зерен, трещина распространяется вдоль полос скольжения или иногда между ними.

3. Наиболее обоснованным в настоящее время является электрохимический механизм КР аустенитных коррозионно-стойких сталей (А.В. Рябченков, Н.Д. Томашов, Хайнс и др.). Зарождение трещины при умеренных напряжениях, не вызывающих разрыв оксидной пленки, рассматривается как электрохимический процесс локального нарушения целостности пассивного слоя с участием адсорбированного иона-активатора, приводящий к образованию первичных растворимых и вторичных малорастворимых продуктов коррозии, в который растягивающие напряжения вносят существенные изменения по сравнению с питтинговой коррозией, активируя и ориентируя растворение металла.

Как и в случае питтинга, в первичном зародыше трещины гидролиз первичных продуктов коррозии с образованием оксидов и гидроксидов компонентов стали приводит к повышению кислотно-

сти и содержания ионов хлора во внутреннем микрообъеме зародыша, массообмен которого с внешней средой ограничен.

Коррозия под напряжением – процесс крайне локализованный. Участки металла в вершине трещины растворяются со скоростью до 1 А/см^2 . Прилегающие к этим участкам стенки трещины растворяются в 10^6 раз медленнее. Следует также иметь в виду, что коррозия под напряжением, как правило, идет в достаточно концентрированных средах. Это обстоятельство позволяет предположить, что в данной ситуации система полностью заполяризована и участки металла, растворяющиеся и с большой, и с малой скоростью, находятся при одном потенциале. Площадь участков, растворяющихся с большой скоростью, мала и составляет незначительную часть от общей поверхности металла. В связи с этим потенциал всей системы равен стационарному потенциалу металла. Напомним, что пластическая деформация практически не сказывается на значении стационарного потенциала. Очевидно, коррозионное растрескивание может протекать в такой области потенциалов, в которой скорость анодного процесса пластически деформированного металла велика, а недеформированного – мала.

Такая ситуация возникает, когда недеформированный металл находится в пассивном состоянии, а пластически деформированный – в активном. Указанными областями, как следует из схематической коррозионной диаграммы пластически деформированного и недеформированного металла (рис. 3.17), являются области потенциалов на границе псевдопассивного и пассивного состояния и области растворения в активном состоянии. В этих областях потенциалов возникает своеобразный активно-пассивный элемент. Своеобразие его заключается в том, что и в вершине трещины, и на ее стенках протекает анодная реакция растворения металла, но с существенно различными скоростями.

Коррозионное растрескивание имеет место лишь в тех областях потенциалов, где может реализоваться активно-пассивный элемент. Так, при потенциалах отрицательнее φ_1 (рис. 3.17) скорость анодного процесса недеформированного и пластически деформированного металла одинакова; при этих потенциалах коррозионное растрескивание невозможно. При потенциалах $\varphi_1 \varphi_2$ (область I на рис. 3.17)

недеформированный металл находится в пассивном состоянии и растворяется с низкой скоростью i_1 , в то время как пластически деформированный металл растворяется с высокой скоростью i_2 в активном состоянии. В этой области потенциалов образуется активно-пассивный элемент и происходит коррозионное растрескивание.

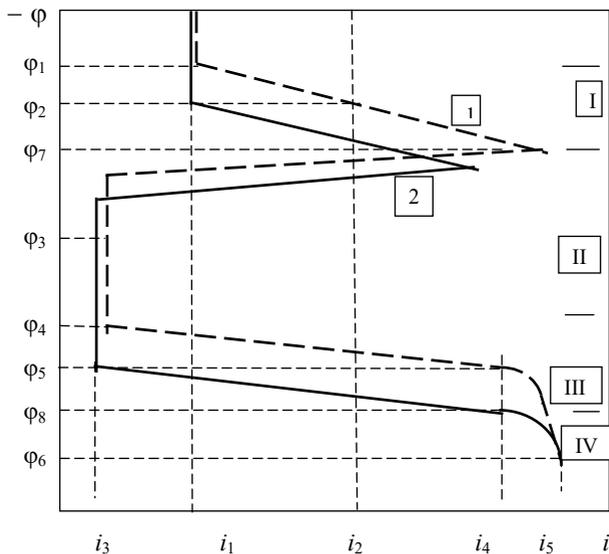


Рис. 3.17. Схематическая коррозионная диаграмма для деформированного (1) и недеформированного (2) металла, подверженного в данных условиях коррозионному растрескиванию

В области потенциалов φ_3 и φ_4 (область II на рис. 3.17) и недеформированный, и деформированный металлы находятся в пассивном состоянии. Активно-пассивный элемент не образуется.

При потенциалах φ_4 φ_5 (область III на рис. 3.17) недеформированный металл растворяется в пассивном состоянии с малой скоростью i_3 , а пластически деформированный — в активной области с высокой скоростью i_4 . В этой области потенциалов возникает активно-пассивный элемент и происходит коррозионное растрескивание.

При значении потенциала φ_6 (рис. 3.17) недеформированный и пластически деформированный металлы растворяются с высокой скоростью, соответствующей анодному диффузионному току i_5 . Коррозионное растрескивание при этом не происходит. В рас-

смаатриваемой области потенциалов IV (рис. 3.17) происходит интенсивное растворение металлов. Если потенциал металла находится на границе областей I и II или III и IV, где скорости анодного процесса недеформированного и пластически деформированного металлов несколько различаются, коррозионного растрескивания не происходит, но образуются язвы. Из рис. 3.17 следует, что и при уменьшении, и при увеличении потенциала от значения φ_2 разница в скорости анодных процессов недеформированного и пластически деформированного металлов снижается и, соответственно, стойкость к коррозионному растрескиванию должна возрастать.

Для того чтобы образовался активно-пассивный элемент, нужны определенные условия. Так, напряжение в металле должно быть выше предела текучести. Стационарный потенциал должен находиться в области, где недеформированные участки металла пассивны, а пластически деформированные — активны.

Рассмотрим качественную картину коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющих сталей. Сталь находится под действием приложенных внешних или остаточных напряжений, величина которых с учетом имеющихся концентраторов напряжений должна превышать предел текучести.

Концентрации иона-активатора и окислителя должны быть таковы, чтобы стационарный потенциал отвечал области выхода стали из пассивного состояния. При выполнении всех этих условий на участках стали, претерпевших пластическую деформацию, скорость анодного процесса необратимо возрастает. Реализуется активно-пассивный элемент. Пластически деформированные участки металла растворяются в активном состоянии с высокой скоростью. Недеформированные участки металла растворяются с низкой скоростью, отвечающей пассивному состоянию. При этом нет необходимости предполагать, что металл в вершине трещины является анодом, а стенки трещины — катодом.

На участках поверхности металла, где скорость анодного процесса высока, образуется некоторое углубление, которое является концентратором напряжений. В результате увеличения напряжений на этом участке происходит локальная пластическая деформация. Последняя вызывает необратимое увеличение скорости анодного

процесса и т. д. Происходит автокаталитическое ускорение растворения металла, ведущее к образованию и развитию трещины.

Вершина трещины является эффективным концентратором напряжений, это и способствует быстрому ее развитию (рис. 3.18). Перед развивающейся трещиной движется зона, где напряжение достаточно велико. Эта зона первая подойдет к области металла, где имеются условия для поперечного скольжения. Возникшие под действием напряжений в движущейся зоне дислокации могут образовать плоское скопление, расположенное перпендикулярно развивающейся трещине. Вершина развивающейся трещины, достигнув расположенного перпендикулярно ей плоского скопления дислокаций, сольется с ним, образуя Т-образную трещину, и остановится. При этом трещина будет притуплена. Радиус конца трещины станет крайне большим, а концентрация напряжений – малой. Плоское скопление дислокаций, перпендикулярное основной трещине, не разовьется в отдельную трещину, так как тенденция к развитию трещины в направлении, перпендикулярном к приложенным напряжениям, обычно отсутствует.

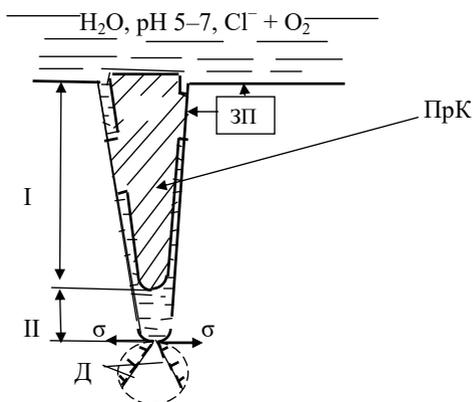


Рис. 3.18. Схема стабильно растущей трещины:
ПрК – продукты коррозии; ЗП – защитная пленка; Д – дислокации

Растягивающие напряжения на стадии распространения трещины способствуют острой локализации растворения у острия зародыша. Концентрация напряжений приводит к перемещению дислока-

ций в очень узкой области у острия, где они, повышая дефектность пассивного слоя, способствуют облегчению активации металла у острия по сравнению с боковыми стенками трещины.

В эффективно растущей трещине должна устанавливаться отрицательная обратная связь между степенью локализации коррозии и агрессивностью (составом) внутренней среды. В отсутствие такой связи агрессивность внутренней среды за счет гидролиза растворимых продуктов коррозии может вырасти до значений, вызывающих депассивацию боковых стенок трещины. Это приведет к округлению острия трещины и даже к перерождению ее в питтинг.

Наиболее вероятный регулятор связи между агрессивностью внутренней среды трещины и локализацией растворения — ион водорода. Например, при уменьшении рН до очень низкого значения, приводящего к активации боковых стенок трещины, резко возрастает их коррозия и, следовательно, расход ионов водорода на деполяризацию. Значение рН среды падает, концентрация металлических ионов возрастает. Анодный процесс тормозится, потенциал смещается в положительную сторону, стенки трещины пассивируются.

Полный процесс коррозии под напряжением может быть разделен на три стадии: инкубационный период; зарождение трещины (t_3) в местах коррозионных поражений, образующихся во время инкубационного периода; распространение трещин до полного разрушения материала (t_p), который, в свою очередь, определяется временем докритического (субкритического) роста трещины до ее критических размеров, после чего происходит спонтанное лавинообразное разрушение. Таким образом, время до разрушения $t = t_3 + t_p$.

Инкубационный период имеет различную относительную продолжительность. На этой стадии процесса наблюдаются небольшие потери прочности за счет протекания коррозионных реакций на поверхности металла. Последовательность реакций в растворах хлоридов аналогична последовательности в других растворах, в которых происходит образование питтингов за счет протекания автокаталитических реакций. Анодная реакция в дефектных местах первоначально образованной оксидной пленки приводит к локализованному залечиванию пленки или росту пленки с соответствующим увеличением локальной концентрации ионов водорода. На этих участках увели-

чивающаяся кислотность становится достаточной для образования растворимых анодных продуктов, в результате пленка разрушается локально и образуется питтинг. Изменения потенциала коррозии, коррозионной среды, начального состояния поверхностной пленки оказывают влияние на указанную последовательность реакций. На металлической поверхности под влиянием локализации коррозионного процесса и растягивающих напряжений происходит зарождение первичных коррозионно-механических трещин.

Видимые на поверхности металла трещины появляются не сразу, их появлению предшествует скрытый (инкубационный) период.

В начальной фазе инкубационного периода для большинства механизмов коррозионного растрескивания решающая роль отводится процессу электрохимической коррозии, активированному напряжениями. Вследствие локального анодного растворения в зонах коррозионно-активных путей, имеющих в металле еще до приложения напряжений (границы зерен, скопления дислокаций, повреждение пленки и т. д.) или возникающих под действием приложенных напряжений (разрывы на пленках, концентрация напряжений в начальных микротрещинах), образуются микроязвочки, которые в результате совместного действия напряжений и коррозионной среды развиваются в микротрещины. Металл на дне микроязвочки более отрицателен по сравнению с окружающим, поэтому происходит его преимущественное растворение, что способствует углублению микроязвочки и появлению концентрации напряжений. Концентрация напряжений, в свою очередь, сдвигает потенциал металла на дне микроязвочки в более отрицательную сторону, тем самым способствуя ускорению анодного растворения и увеличению концентрации напряжений до определенных критических значений, когда микроязвочка превращается в микротрещину, способную перерасти в макротрещину (рис.3.19).

Факты противоречат тому, что трещины зарождаются от коррозионных питтингов, являющихся концентраторами напряжений. Существует предположение, что под влиянием напряжений происходит преимущественное растворение материала в глубину на определенных участках, беспорядочно образующихся на поверхности в течение инкубационного периода, и эти трещины зарождаются на участках с

острыми надрезами. Ряд работ выявил, что преимущественное растворение (возникновение зародышей трещин) происходит в местах движущихся дислокаций. Вероятно, эти участки и являются «активными» участками; влияние умеренной холодной деформации на число образованных трещин является основным доказательством преимущественного разрушения в местах движущихся дислокаций.

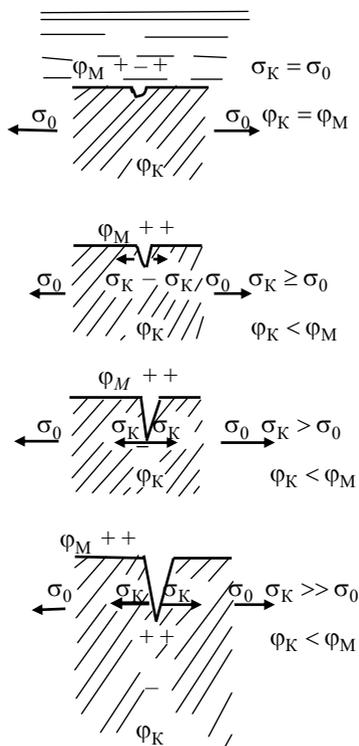


Рис. 3.19. Схема развития коррозионной трещины;
 σ_0 , φ_M , σ_K , φ_K — напряжение и потенциал соответственно в металле
 и в концентраторе

На стадии субкритического роста трещины наряду с начальными причинами локального анодного растворения, являющимися главными в инкубационный период, под действием концентрации напряжений возникают новые коррозионно-активные пути, связанные с микропластической деформацией в вершине трещины. Таким обра-

зом, в вершине развивающейся трещины возникает квазистационарная анодная микрizona, характеризующаяся высокой концентрацией упругопластических деформаций, перемещающаяся с определенной скоростью вглубь металла. Перемещение этой зоны может быть непрерывным или прерывистым в виде чередующихся актов ускоренного анодного растворения, интенсифицированного напряжением, и механического разрушения, интенсифицированного средой.

На заключительной стадии в связи с уменьшением живого сечения при достаточном запасе потенциальной энергии механический фактор начинает преобладать над коррозионным, трещина развивается с высокой скоростью, близкой к скорости хрупкого разрушения на воздухе.

Продолжительность первого и второго этапов (учитывая, что третий – мгновенное спонтанное разрушение металла – протекает мгновенно) и определяет долговечность деталей и конструкций. Исследования первых двух стадий растрескивания (инкубационного периода и зарождения трещины) довольно известны, и описанная картина этих стадий является, как правило, общепринятой. К сожалению, это не относится к стадии распространения трещины, для которой предложены значительно отличающиеся друг от друга механизмы, не являющиеся общепризнанными.

Основная трудность в установлении природы электрохимического механизма распространения трещин при КР состоит в удовлетворительном объяснении более высоких значений плотности тока в вершине трещины, чем на ее стенках. Предполагают, что пластическая деформация перед вершиной развивающейся трещины увеличивает локальную скорость растворения массивных образцов сплавов, чувствительных к КР, и не оказывает никакого влияния на скорость растворения сплавов, не подверженных этому виду разрушения. Для сталей типа 18-8 различие в плотностях тока между деформируемым металлом при скорости деформации, рассчитанной из наблюдаемой величины распространения трещины, и недеформируемым металлом (стенки трещины) было приблизительно таким, которое необходимо для объяснения распространения трещины за счет действия только одного электрохимического процесса. Электрохимический механизм в большинстве случаев дает удов-

летворительное объяснение процессу распространения трещины, а также объясняет характер развития системы трещин и различные другие детали разрушения.

Увеличение скорости проникновения коррозии, связанное с пластической деформацией в вершине трещины, объясняется разрушением или поверхностной пленки оксида, или участков, обогащенных никелем, а также влиянием энергии, выделяемой движущимися дислокациями.

Предложен ряд моделей, в большинстве которых коррозия приводит к блокированию дислокаций и, следовательно, вызывает хрупкое разрушение сплавов в условиях, при которых в других случаях будет иметь место пластическая деформация, или блокирование дислокаций понижает энергию, необходимую для разрушения. Такие предположения дают удовлетворительные объяснения коротких периодов развития трещин за счет механического разрушения, поскольку распространение трещины на более длинные расстояния не обнаружено. Прямые доказательства разрушения по этому механизму отсутствуют.

Большинство этих объяснений, по-видимому, неверны, так как недавние фрактографические исследования показывают, что поверхность разрушения сталей с высоким сопротивлением КР имеет более грубый излом, чем поверхность сталей с пониженным сопротивлением. Эти данные противоречат дислокационной теории, основанной на дефектах упаковки. Поэтому, видимо, электрохимический механизм лучше всего объясняет наблюдаемые явления, несмотря на то что эта модель не позволяет объяснить, каким образом изменение состава сплава изменяет влияние пластической деформации на плотность тока.

Проведенный анализ наиболее достоверных теорий, описывающих процесс коррозионного растрескивания, показал, что ни одна из них не дает ему количественную оценку. В этом основной недостаток рассмотренных теорий.

В общих чертах электрохимическая и пленочная теории, а в меньшей степени — адсорбционная объясняют влияние поляризации на процесс коррозионного растрескивания. Но ни одна из этих теорий не дает ответы на вопросы о том, в какой области поляризационной кривой и почему возможно коррозионное растрескивание; какую роль при этом играет электродный потенциал металла?

Влияние пластической деформации, состава металла и его структуры на стойкость материалов к коррозионному растрескиванию с позиции рассмотренных теорий также не полностью объяснено. Большую роль при изучении этих факторов сыграло исследование изменения дислокационной структуры металла в процессе коррозионного растрескивания. Однако по этому вопросу не было найдено достоверных критериев, благодаря которым можно было бы оценить стойкость материалов.

Рассмотренные теории только качественно описывают влияние температуры, состава среды и величины рН на стойкость, например, аустенитных нержавеющей сталей к коррозионному растрескиванию. Существующие теории не объясняют и характер разрушения в зависимости от условий протекания процесса.

Экспериментально подтверждено, что трещины развиваются только под действием растягивающих напряжений. Существующие теории коррозионного растрескивания не объясняют и это явление.

До сих пор нет общепринятой теории, достаточно полно объясняющей экспериментальные факты. Это связано со сложностью явлений при КР, протекающих в субмикро- и микрообъемах при затрудненном массообмене и сложном сочетании механических, электромеханических, химических, адсорбционных и диффузионных процессов. Взаимосвязь переменных составляющих процесса КР – структуры, электрохимических характеристик и чувствительности к напряжениям – подтверждает предположение об их взаимодействии самыми различными путями, и поэтому растрескивание нельзя представить одним механизмом.

Следует считать, что в процессе КР имеет место непрерывный переход от одного механизма к другому. Критическое равновесие между активным и пассивным состояниями изменяется в зависимости от изменения структуры и состава сплава. При этом влияние состава сплава на прикладываемые напряжения проявляется как изменение механических свойств и зависит от изменения условий коррозионной среды.

Таким образом, если структура и состав сплава таковы, что существуют (обычно на границах зерен) почти непрерывные участки сегрегаций или выделений, которые по электрохимическим харак-

теристикам отличаются от матрицы, тогда скрытая чувствительность к МКК может под действием напряжений реализоваться в межкристаллитное разрушение. В отсутствие предварительно существующих активных участков до наложения напряжений или даже в их присутствии напряжения могут генерировать активные участки за счет разрушения защитной пленки на поверхности или, что, вероятно, наиболее важно для непрерывного распространения трещины, — за счет более активного растворения образующихся линий скольжения.

Переход от механизма, в основе которого лежит существование в структуре сплава активных участков, к механизму, в котором активные участки образуются за счет деформации, может происходить не только вследствие физико-металлургических изменений в состоянии сплава, но также вследствие изменений или условий коррозионной среды или скорости деформации в вершине трещины.

Повышение роли напряжений или деформации в процессе плавного перехода от одного механизма (предварительно существующих в структуре сплава активных участков) к другому характерно для сплавов, у которых до некоторой степени понижается пластичность или повышается значение предела текучести, так что локальное охрупчивание металла в вершине трещины приводит к уменьшению энергии, необходимой для растрескивания.

3.6. Расслаивающая коррозия

Этот вид коррозии характерен для прокатных листов и прессованных изделий из высокопрочных алюминиевых сплавов, если их подвергали термической обработке при относительно низкой температуре или с малой выдержкой. Этот вид разрушения может возникать в материале, имеющем существенно волокнистую структуру, вызванную прокаткой или прессованием.

Раньше считали, что расслаивающая коррозия является особым видом межкристаллитной коррозии (МКК), однако было доказано, что расслаивающая коррозия развивается без заметного торможения в средах, содержащих галоидные ионы, и в морской атмосфере и приводит к полному разрушению полуфабрикатов за относительно короткие сроки.

При наличии текстуры преобладают зерна продолговатой формы, на границах которых находятся интерметаллические соединения (например, соединения алюминия с медью, железом, марганцем). Интерметаллические соединения являются эффективными катодами. В результате возникают частично разделенные слои, внутри которых материал почти не разрушен. Некоторые авторы считают это явление одной из форм коррозионного растрескивания.

Расслаивающая коррозия сопровождается локальным электрохимическим растворением матрицы вблизи отдельных, ориентированных деформацией катодных элементов структуры или по ориентированным деформацией границам зерен, в то время как основная часть металла остается пассивной.

В ряде случаев коррозия распространяется по высокоугловым границам, которые представляют собой преобразованные в результате деформации границы исходных дендритов. Процесс расслоения ускоряется расклинивающим действием продуктов коррозии. Глубина проникновения коррозии для ряда алюминиевых сплавов достигает 0,22 мм/год.

3.7. Атмосферная коррозия

Скорость коррозии стали в атмосферных условиях определяется совокупностью ряда факторов: относительной влажностью, температурой, толщиной и временем пребывания пленки влаги на поверхности металла, режимом высыхания, составом атмосферы и характером продуктов коррозии. При коррозии под пленкой влаги скорость катодного процесса в большой степени зависит от толщины пленки. С уменьшением толщины пленки влаги скорость катодного процесса увеличивается.

Распространенным объяснением природы пассивного состояния является защитное действие оксидов металла, образующих на их поверхности тонкие, но весьма плотные пленки, изолирующие металл от агрессивной среды.

Большое влияние на скорость атмосферной коррозии металлов оказывают физико-химические свойства продуктов коррозии, отлагающиеся на корродирующей поверхности. Чем плотнее слой про-

дуктов коррозии, тем выше его барьерное действие, затрудняющее подвод к металлу коррозионной среды и кислорода.

Стойкость пассивных оксидных пленок повышается при воздействии на металл окисляющих факторов и снижается при действии растворов, содержащих хлориды. О толщине пассивных пленок (в Å) на некоторых металлах, образовавшихся на них под действием сухого воздуха, можно судить по следующим данным, собранным Н.Д. Томашовым: железо — 15–25, нержавеющая сталь X18H9 — 10–20, цинк — 5–6, алюминий — 100.

Во влажном воздухе, содержащем SO_2 , окись железа в виде обычной ржавчины при контакте с металлическим железом и раствором сульфата железа легко восстанавливается до магнетита, который, в свою очередь, легко окисляется кислородом. На поверхности железа находится тонкий слой магнетита Fe_3O_4 , поры которого заполнены раствором FeSO_4 . В этом растворе железо растворяется в виде Fe^{2+} — ионов, которые частично окисляются до Fe^{3+} с образованием твердой фазы Fe_3O_4 . Над магнетитом расположен толстый слой сухого пористого FeOON (ржавчина) или Fe_2O_3 . Катодная сопряженная реакция процесса коррозии заключается прежде всего в переходе электронов через полупроводящий магнетит к местам контакта между частицами Fe_3O_4 и FeOON , где эти электроны восстанавливают FeOON до Fe_3O_4 . На других участках с хорошим доступом воздуха кислород окисляет Fe_3O_4 до FeOON . При таком механизме образуются своего рода гальванические короткозамкнутые элементы, причем во времени может происходить пространственное разделение соответствующих локальных электродов.

3.8. Коррозионная усталость

Даже при очень малых напряжениях детали (образцы) обязательно разрушаются при достаточно большом цикле периодического нагружения. Обычно в таких случаях определяют такую величину (называемую пределом выносливости) произвольно по количеству циклов переменных напряжений, называемых базой испытаний. Наиболее часто используется база испытаний $20 \cdot 10^6$ циклов.

Коррозионная усталость часто бывает причиной неожиданного разрушения вибрирующих металлических конструкций, рас-

считанных на надежную работу в воздушной среде при нагрузках ниже предела выносливости. Например, неточно центрированный вал гребного винта на судне будет нормально работать до тех пор, пока не появится течь и участок вала, выдерживающий максимальные знакопеременные нагрузки, не окажется в морской воде. Тогда в течение нескольких дней могут образоваться трещины, из-за которых вал быстро разрушится. Стальные штанги насосов для откачки нефти из буровых скважин имеют ограниченный срок службы ввиду коррозионной усталости, возникающей в буровых водах. Несмотря на применение высокопрочных среднелегированных сталей и увеличение толщины штанг, разрушения этого типа приносят миллионные убытки нефтяной промышленности. Металлические тросы также нередко разрушаются вследствие коррозионной усталости. Трубы, по которым подаются пар или горячие жидкости, могут разрушаться подобным образом вследствие периодического расширения и сжатия (термические колебания).

При нагружении металла повторно-переменными (циклическими) нагрузками возможно его хрупкое разрушение, если величина напряжений превышает предел усталости. Коррозионное разрушение при циклическом нагружении, так же как и коррозионное растрескивание, определяется совместным и сопряженным протеканием механических, коррозионных и сорбционных процессов. Принципиальные механизмы разрушения в обоих случаях близки между собой, однако циклическое нагружение металла вносит определенную специфику в развитие трещины по сравнению с коррозионным растрескиванием. При циклическом нагружении растягивающие напряжения действуют только в первой половине цикла, снижаясь или даже меняя знак во второй половине. Это обстоятельство сопровождается трением внутренних стенок трещин и механическим разрушением защитных пленок. Одновременно вторая стадия цикла сопровождается выдавливанием электролита из щелей, при последующем раскрытии которых под действием растягивающих напряжений в них будут попадать свежие порции коррозионной среды. В связи с этим постоянное разрушение пленки и интенсивное перемешивание раствора может резко повысить эффективность специфических пар дно — стенка трещины при кор-

розионной циклической усталости по сравнению с коррозионным растрескиванием. Кроме указанных возможен ряд других процессов, интенсифицирующих разрушение: неравномерная аэрация дна и стенок трещины, накопление продуктов коррозии, препятствующих закрытию трещины и облегчающих механическое разрушение решетки, и др. Чем больше величина действующих напряжений, тем большая роль принадлежит механическому фактору. При коррозионной усталости, так же как и при коррозионном растрескивании, развитие коррозионных трещин связано преимущественно с действием растягивающих напряжений. Поскольку в условиях циклического нагружения влияние механического фактора проявляется в большей степени, чем при статическом нагружении, можно полагать, что развитие трещины в этом случае определяется механическим фактором, интенсифицированным влиянием среды.

Коррозионную усталость можно классифицировать как особый вид разрушения, которое происходит при воздействии циклически меняющихся напряжений в коррозионной среде. Другими словами, если материал взаимодействует с коррозионной средой в отсутствие оксидной пленки или пленки продуктов коррозии, то имеется возможность коррозионно-усталостного разрушения. Под действием коррозионной среды разрушение металла может произойти гораздо раньше, чем в условиях таких же циклических нагрузок в вакууме или сухой атмосфере.

Помимо прямого повреждения конструкций коррозия участвует в совместном с усталостью действии при переменном нагружении. Достаточно полного представления о механизмах такого действия нет. Но вместе с тем обширные данные экспериментальных исследований позволяют выделить некоторые стороны этого явления:

- на сопротивление усталости оказывает влияние коррозионный износ, приводящий к росту напряженности конструкции при неизменных внешних воздействиях;
- в присутствии коррозионной среды имеют место локализованные (язвенные) коррозионные поражения поверхности конструкции, обусловленные электрохимической неоднородностью металла; коррозионные ямки как концентраторы напряжений способствуют возникновению усталостных повреждений;

- наиболее напряженные участки избирательно растворяются в коррозионной среде вследствие электрической поляризации металлов; интенсивно деформируемые зоны при этом оказываются анодами, а районы, относительно мало напряженные, – катодами;
- в результате циклического деформирования происходит разрушение пленки оксидов на поверхности, способствующее контакту металла со средой;
- уменьшение поверхностной энергии вследствие адсорбции элементов среды снижает энергетический барьер для дислокаций и способствует их выходу на поверхность и образованию трещин;
- проникновение жидкости в полости трещин в фазе их раскрытия способствует возникновению гидравлических нагрузок при захлопывании трещин.

Отличительные признаки коррозионно-усталостного разрушения по сравнению с разрушением на воздухе:

- а) отсутствие истинного предела усталостной прочности;
- б) отсутствие корреляции между механическими характеристиками при статическом и циклическом нагружении на воздухе и условным пределом коррозионной усталости;
- в) специфический характер разрушения, обусловленный развитием в начальный период многих усталостных трещин, а не одной, как это имеет место при испытаниях на воздухе;
- г) более резкое проявление влияния частотного фактора при воздействии коррозионной среды; с увеличением частоты преобладает влияние механического фактора, при снижении частоты время воздействия среды на циклически деформируемый металл увеличивается, что усиливает влияние агрессивной среды, однако при этом интенсивность коррозионного процесса уменьшается; поэтому долговечность снижается с увеличением частоты вследствие большего проявления механического фактора;
- д) зависимость влияния концентрации напряжений от агрессивности среды по отношению к определенному материалу; чем выше агрессивность среды, тем меньше влияние концентрации напряжений; в большинстве случаев чувствительность к концентраторам (острым надразам, углублениям, неметаллическим включениям и др.) в агрессивных средах меньше, чем на воздухе, одна-

ко влияние концентратора может резко усиливаться при условиях, когда металл находится в состоянии, близком к пассивному, и проявляется эффект щелевой коррозии (титан, коррозионно-стойкая сталь в морской воде);

е) инверсия влияния вида нагружения и масштабного фактора; коррозионная усталость при изгибе меньше, чем при растяжении-сжатии; детали большего сечения при больших базах испытания имеют более высокую коррозионно-усталостную прочность; при испытании на воздухе влияние обратное.

Для многих металлических материалов кривая усталости при испытании на воздухе асимптотически приближается к горизонтальной прямой и величина напряжений, соответствующая пересечению этой прямой с осью ординат, определяет предел усталости; при испытании в агрессивной среде кривая непрерывно понижается и никакого предела усталости не обнаруживается (рис. 3.20). Разрушение может произойти при любом приложенном напряжении, если только число циклов окажется достаточно высоким.

Коррозионная усталость проявляется в разнообразных водных средах, в отличие от коррозионного растрескивания, вызываемого определенными, специфическими для каждого металла ионами.

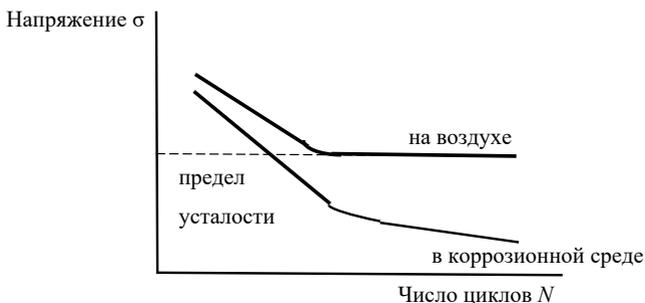


Рис. 3.20. Кривые $\sigma - N$ для стали при циклическом нагружении

Знакопеременное напряжение σ_n увеличит энергию рассматриваемого атома на

$$\Delta Q = V\gamma\sigma_n.$$

Время, за которое напряжение увеличится на 1 МПа,

$$\tau_0 = \tau_n / \sigma,$$

где τ_n — длительность полупериода при знакопеременной нагрузке; σ — максимальное приложенное напряжение.

Перемещение дислокационных атомов происходит при напряжениях больших, чем σ_T . Время, когда реализуется такая ситуация,

$$\tau_2 = \tau_0(\sigma - \sigma_n) = (\sigma - \sigma_n)\tau_n / \sigma.$$

В рассматриваемый промежуток времени в первом приближении на атом действует сила

$$\sigma_n = (\sigma + \sigma_T)0,5. \quad (3.6)$$

Согласно изложенным ранее представлениям, суммарное время, за которое образуется плоское скопление дислокаций, таково:

$$\lg \sum \tau_2 = \lg \tau = \lg(L / \dot{\epsilon}_0) \neq [(Q - V\gamma\sigma_n)/(2,3RT)]. \quad (3.7)$$

Времени τ будет отвечать число циклов до разрушения, равное

$$N = \tau / \tau_2 = \tau\sigma / [\tau_n(\sigma - \sigma_T)].$$

Обычно при испытаниях σ не превосходит $2\sigma_T$. Отсюда

$$\sigma / (\sigma - \sigma_T) = 1,5\sigma_T / (1,5\sigma - \sigma_T) \cong 2.$$

Частота нагружения при знакопеременной нагрузке

$$\nu = (1 / 2)\tau.$$

Отсюда

$$N = 2\tau \cdot 2\nu = 4\nu\tau;$$

$$\lg N = \lg(4\nu\tau) = \lg(4\nu) + \lg \tau.$$

С учетом зависимости (3.7)

$$\lg N = \lg(4\nu) + \lg(L / \dot{\epsilon}_0) + [(Q - \gamma V\sigma_n)/(2,3RT)].$$

Используя соотношение (3.6),

$$\lg N = \lg(4\nu) + \lg(L / \dot{\epsilon}_0) + Q / RT - (0,5V\gamma\sigma_T) / (RT \cdot 2,3) - (3.8) - 0,5V\gamma\sigma / (2,3RT).$$

Последнее уравнение может быть представлено в следующем виде:

$$\sigma = \{[\lg(4\nu) + \lg(L / \dot{\epsilon}_0) + Q / (2,3RT)] \cdot 2,3RT / (0,5V\gamma)\} - \sigma_T - [2,3RT / 0,5V\gamma] \lg N.$$

Обычно $\nu = 50$ Гц. В первом приближении

$$\lg(L/\dot{\epsilon}_0) \cong -10; Q = 230 \text{ кДж/моль}; V = 4,1 \cdot 10^{-5}; \gamma = 150.$$

Последнюю зависимость можно представить в следующем виде:

$$\sigma = a - b \lg N, \quad (3.9)$$

где

$$b = 2,3RT / (0,5V\gamma);$$

$$a = \{[\lg(4\nu) + \lg(L/\dot{\epsilon}_0) + Q/RT]2,3RT / (0,5V\gamma)\} + \sigma_T.$$

При значении $\gamma = 150$, характерном для перлитных неупрочненных сталей, $b = 450$; $a = 1,4 \cdot 10^3$ МПа. Для упрочненных сталей, у которых $\sigma_T \cong (3...4) \cdot 10^2$ МПа, $\gamma \cong 100$, при этом $b = 675$.

Если металл при действии знакопеременных нагрузок взаимодействует со средой, энергия активации движения дислокаций уменьшается на величину

$$\Delta Q = \alpha nF(E_{CT} - E_{H.3}).$$

Значение b в зависимости (3.9) остается при этом неизменным. Величина a_1 (в отсутствие среды a) составит:

$$\begin{aligned} a_1 &= a - [(\Delta Q / RT) / (2,3RT \cdot 0,5V\gamma)] = \\ &= a - [\alpha nF(E_{CT} - E_{H.3}) / (0,5V\gamma)]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta a &= a_1 - a = -\alpha nF(E_{CT} - E_{H.3}) / (0,5V\gamma) = \\ &= [\alpha nF(E_{CT} - E_{H.3}) / (2,3RT)]b. \end{aligned}$$

В насыщенных воздухом средах $E_{CT} = -0,3$ В; для дислоцированных атомов $E_{H.3} = -0,47$ В.

Для упрочненных сталей

$$\Delta a = 0,5 \cdot 2 \cdot 96,5[-0,3 - (-0,47)]b_1 / (2,3RT) = 1,9 \cdot 10^{-2}.$$

Согласно экспериментальным данным, зависимость (3.9) выполняется при $\sigma > 0,87\sigma_T$. При $\sigma < 0,87\sigma_T$

$$d\sigma / d \lg \tau \ll b.$$

В присутствии коррозионной среды значение энергии активации в зависимости (3.8) уменьшается на

$$\Delta Q = \alpha nF(E_{CT} - E_{H.3}).$$

Коррозионная усталость характеризуется потерей циклической прочности

$$\Delta\sigma_N = \Delta\sigma_N^{\text{KY}} + \Delta\sigma_N^1 + \Delta\sigma_N^2,$$

где $\Delta\sigma_N^{\text{KY}}$ – потеря прочности вследствие коррозионной усталости; $\Delta\sigma_N^1$ – потеря прочности вследствие коррозии; $\Delta\sigma_N^2$ – потеря прочности вследствие водородного охрупчивания;

$$\Delta\sigma_N^{\text{KY}} = \sigma_{-1} - \sigma_{-1}^K,$$

где σ_{-1} , σ_{-1}^K – соответственно пределы выносливости на воздухе и в среде за число циклов N .

Графически значение коррозионной усталости $\Delta\sigma_N^{\text{KY}}$ выражается отрезком ab (рис. 3.21).

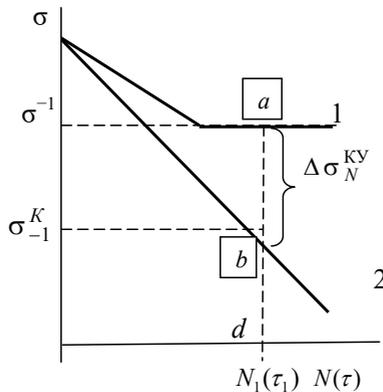


Рис. 3.21. Кривые усталости на воздухе (1) и в агрессивной среде (2)

Коррозионно-усталостное разрушение, как правило, вызывается определенными компонентами окружающей среды, которые практически не оказывают значительного влияния на общую коррозию. Но недостаточно говорить просто об агрессивной среде. Многие металлы не подвержены коррозии в нормальных атмосферных условиях из-за присутствия на их поверхности оксидной пленки, через которую не в состоянии диффундировать компоненты коррозионных реакций. Но если напряжения в образцах (циклические или статические) вызывают разрушение этой пленки, то ее защитное действие прекращается, поскольку в этом месте

экспонируется свежая открытая поверхность металла и среда в состоянии ее разрушить. Например, чистый алюминий чрезвычайно коррозионно-устойчив в обычных атмосферных условиях за счет наличия защитной оксидной пленки, поэтому обычная атмосфера не является агрессивной средой для алюминия. Однако алюминий весьма подвержен коррозионной усталости, потому что сам металл (без оксидной пленки) очень сильно реагирует с кислородом и парами воды. При усталостных испытаниях защитная оксидная пленка непрерывно разрушается и активный металл постоянно находится в контакте с внешней средой.

Поскольку большинство оксидов представляют из себя твердые ионные кристаллы, они не пластичны, имеют высокий модуль упругости, при деформации в процессе циклического нагружения металла в оксидной пленке создаются высокие напряжения, которые, по всей вероятности, превосходят прочность оксида. Оксид находится в непосредственном контакте с металлом во всех точках, и можно ожидать, что пленка будет разрушаться во многих местах.

Следует отметить, что питтинговая коррозия и коррозионная усталость (КУ) имеют одну и ту же общую особенность. В обоих случаях материал практически в целом остается невредимым, а область влияния приложенных напряжений или поражения ограничивается очень небольшими участками. Коррозия на этих участках, очевидно, ограничивается поверхностью материала как в случае питтинговой коррозии, так и в случае усталости и совершенно не зависит от способа задания напряжений.

Эванс различал три эффекта, обусловленные действием механической усталости на электрохимические процессы, протекающие на поверхности образца.

1. Динамическая природа испытаний облегчает устойчивое снабжение кислородом, поэтому катодная поляризация снижается.
2. Непрерывное раскрытие коррозионных поражений, образование новых поражений и разрушение защитных пленок снижают анодную поляризацию.
3. Повышенная химическая активность напряженного материала способствует сдвигу потенциала в отрицательную сторону.

Любой из этих факторов увеличивает ток коррозии.

При КУ полное время испытания – важный фактор, поскольку коррозия определяется длительностью испытаний. В испытаниях на усталость частота циклических напряжений мало влияет на окончательную кривую усталости, хотя при очень высоких частотах наблюдается значительный рост температуры образца вследствие более короткого времени для рассеяния тепла, генерированного в каждом из циклов.

Сопrotивление усталости в коррозионных средах существенно зависит от структуры металла.

Установлено, что и коррозионно-стойкие материалы, такие как монель-металл, и нестойкие материалы, такие как низкоуглеродистые стали, в слабых коррозионных средах (охлаждающая вода конденсатора) подвергаются значительным разрушениям в условиях небольших циклических нагрузок низкой частоты.

Следует отметить, что при высоких уровнях циклических напряжений коррозионно-усталостное разрушение определяется в большей степени механическими свойствами сталей и в меньшей – коррозионными свойствами среды. Со снижением уровня циклических напряжений, т. е. с увеличением времени до разрушения, роль коррозионного фактора увеличивается. С ростом частоты периодического деформирования интенсифицируется разупрочняющее воздействие агрессивной среды и в большей степени для деталей с концентраторами напряжений, чем для гладких, а для закаленных деталей в большей, чем для отожженных. При этом влияние частоты заметнее при более высоких уровнях циклических нагрузок.

Поскольку величина тока коррозии находится в определенной связи с потенциалом коррозии, то распространение коррозионно-усталостного разрушения может быть прослежено путем измерения потенциала. По мере периодического нагружения углеродистых и низколегированных сталей в коррозионных средах происходит сдвиг значения электродного потенциала металла в отрицательную сторону.

Влияние коррозионного процесса на усталость выражается главным образом в ускорении пластической деформации, сопровождающейся образованием выступов и впадин. Именно поэтому разрушение от коррозионной усталости не является результатом аддитивного действия коррозии и усталости, а всегда больше их суммы.

При коррозионной усталости трещины возникают по месту небольших язв, формирующихся у неметаллических включений на стойких полосах скольжения. Эти язвы появляются в результате локальной коррозии и со временем углубляются, некоторые из них перерождаются в трещины. Для коррозионно-усталостного разрушения характерно наличие большого количества трещин наряду с основной трещиной, по которой произошло разрушение. Если схема напряженного состояния одноосная, то трещины располагаются параллельно друг другу в плоскости, перпендикулярной направлению действия напряжений. При кручении группа трещин исходит из одной точки. Они часто имеют форму перекрестий или звезд, расположенных приблизительно под углом 45° к оси кручения. При растрескивании труб, обусловленном действием термических напряжений, наблюдают параллельные периферические трещины, причем часто проявляется вторая система трещин под большими углами к первым, т. е. расположенными параллельно приложенным напряжениям (рис. 3.22).

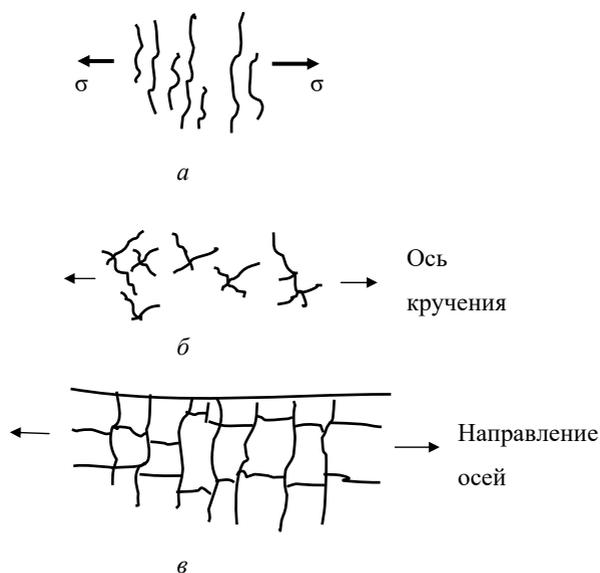


Рис. 3.22. Внешний вид усталостных трещин на поверхности образца: *а* – действие одноосных напряжений; *б* – действие напряжений кручения; *в* – действие термических напряжений в трубопроводах

Упорядоченный характер системы трещин означает, что распространение трещин не зависит от микроструктуры материала, т. е. трещины растут транскристаллитно. Иногда при наличии линий скольжения трещины проходят внутри зерен вдоль этих линий. Это имеет место только на протяжении очень коротких расстояний, поскольку трещина при своем движении перескакивает с одной линии скольжения на другую (хотя никогда не отклоняется далеко от их основного направления) и в результате имеет зубчатый вид.

Имеется несколько систем сплавов (особенно свинец и его сплавы, а также некоторые термически упрочняемые алюминиевые сплавы типа дуралюмина), которые разрушаются межкристаллитно в условиях КУ. Характерно, что эти сплавы разрушаются аналогичным образом и при усталости на воздухе, они также чувствительны к КР.

Разрушение при коррозионной усталости под действием среды и циклических нагрузок происходит в два периода: зарождение трещины и ее развитие до критического размера с последующим лавинным разрушением. В инкубационной стадии первого периода под действием циклических нагрузок происходит накопление пластической деформации и упрочнение металла, сопровождающееся ростом локальных напряжений. Механические процессы инкубационного периода определяются возникновением и движением дислокаций и вакансий — дефектов на атомном уровне — без разрыва межатомных связей. Эти процессы усиливают химическую и электрохимическую микронеоднородность поверхности. Это, в свою очередь, приводит к появлению первичных коррозионных пар и возникновению коррозионных углублений, перерастающих в дальнейшем в первичные концентраторы напряжений. На поверхности металла возникают линии и полосы скольжения, что обусловлено выходом на поверхность дислокаций и вакансий; эти образования являются анодными зонами, и в них зарождаются трещины.

Вторая стадия первого периода характеризуется нарушениями сплошности в связи с появлением субмикро- и микротрещин в результате механических процессов (слияние дислокаций и вакансий, образование разрывов, обусловленных концентрацией напряжений) и коррозионных процессов (в зонах с высоким градиентом микроэлектрохимической гетерогенности поверхности, преимущественно

в местах скопления дислокаций: в полосах скольжения, границ блоков, зерен, у двойников, частичек второй фазы, включений и т. д.).

Как известно, коррозионная среда резко снижает усталостную выносливость и долговечность стали. Причем принято считать, что коррозионная усталость при высоких уровнях амплитуды деформаций и напряжений (область ограниченной выносливости) обусловлена главным образом механическими процессами, а при низких уровнях – коррозионными. Следовательно, при высоких уровнях деформаций и напряжений действие коррозионной среды будет проявляться в той мере, в какой она влияет на развитие механических процессов.

В связи с этим естественно предположить существенную роль хемомеханического эффекта, заключающегося в зарождении и движении дислокаций в металле под действием коррозионной среды, т. е. в изменении физико-механических свойств металла.

При испытаниях на воздухе на ранних стадиях нагружения происходит повышение микроискажений кристаллической решетки II рода, вызванное появлением большого числа дефектов решетки (рис. 3.23). По мере роста числа циклов нагружения количество дислокаций растет и они начинают взаимодействовать между собой, аннигилируя и образуя вакансии. Это приводит к уменьшению микроискажений II рода. Однако далее плотность дислокаций с ростом числа циклов вновь растет за счет вовлечения новых плоскостей скольжения, и величина микроискажений опять повышается. Эффект множественного скольжения при достижении некоторой критической плотности дислокаций постепенно исчерпывается, и в результате повторного взаимодействия дислокаций происходит уменьшение микроискажений. Вслед за этим наблюдается интенсивный рост величин микроискажений. Субмикротрещины, образовавшиеся ранее, развиваются в микротрещины и далее в макротрещины, вызывающие разрушение.

При высоких уровнях деформаций и напряжений плотность дислокаций растет очень интенсивно и описанные процессы деформационного старения не предотвращают достаточно быстрого накопления предельного искажения решетки, ведущего к усталостному разрушению.

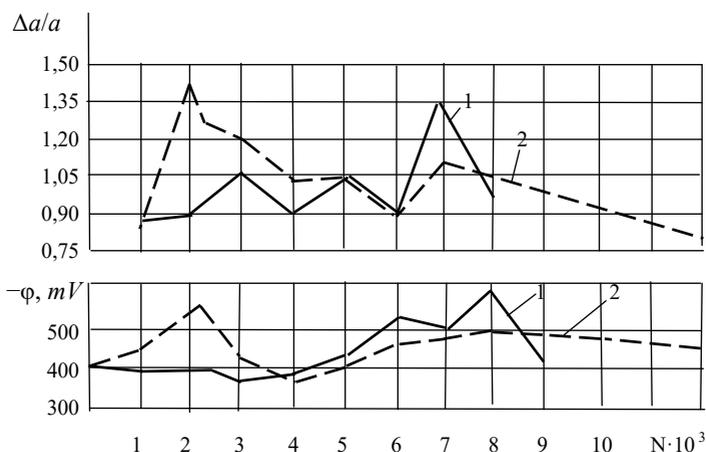


Рис. 3.237. Изменение микроискажений кристаллической решетки II рода ($\Delta a/a$) и электродного потенциала (φ) стали 20H2M в связи с усталостью: 1 – на воздухе; 2 – в коррозионно-активной среде (3%-ный NaCl)

Изменение электродного потенциала образцов согласуется с изменением микроискажений кристаллической решетки (рис. 3.23), что является подтверждением описанной кинетики накопления микрповреждений с позиций механохимии металлов.

Иное происходит при нагружении образцов в присутствии коррозионно-активной среды: коррозионное действие среды вызывает на ранних стадиях деформирования интенсивный рост дефектов решетки за счет хемомеханического эффекта (влияние на усталость со стороны охлаждающего действия среды в данных условиях оказалось несущественным, о чем свидетельствует интенсивное накопление микроискажений). Это приводит к повышению химического потенциала металла и развитию механохимического эффекта, что подтверждается разблагороживанием электродного потенциала. Затем наступает релаксация микронапряжений главным образом в результате интенсивной разрядки дислокаций на ускоренно растворяющейся поверхности. Поток дислокаций, вызванный хемомеханическим эффектом, усиливается действием механохимического

⁷ Гутман Э.М., Абдуллин И.Г. Механизм коррозионной усталости глубиннонасосных штанг. РНТС. «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности», 1978, № 4, ВНИИОЭНГ.

эффекта по автокаталитическому механизму. При этом наблюдается изменение электродного потенциала в сторону более положительных значений (после 2000 циклов нагружения). Увеличение числа циклов до 8000 вызывает незначительный (намного меньший, чем при отсутствии среды) рост микроискажений с соответствующим разблагороживанием электродного потенциала. Стадия предразрушения, как и в случае испытания на воздухе, характеризуется падением величины микроискажений и электродного потенциала, но в присутствии коррозионно-активной среды эта стадия более продолжительна, а величина микроискажений значительно меньше.

Такое отличие является следствием развития хемомеханического эффекта, облегчающего напряженное состояние решетки за счет усиления процессов релаксации микроискажений растворяющегося металла.

Таким образом, установлено, что при коррозионной усталости на высоких уровнях деформаций и напряжений хемомеханический эффект вызывает инверсию в коррозионном действии среды, среда не уменьшает, а увеличивает долговечность металла. Снижение уровня деформаций и напряжений ослабляет развитие указанных эффектов и приводит к обычным механизмам коррозионной усталости с соответствующим уменьшением долговечности металла в коррозионной среде.

В дальнейшем под действием напряжений и среды субмикротрещины растут и сливаются, превращаясь в микротрещины. По мере роста трещин количество их уменьшается, так как рост большей части субмикро- и микротрещин прекращается вследствие наличия препятствий и релаксации напряжений в вершине.

Второй период начинается с момента, когда одна из микротрещин, находящихся в наиболее благоприятных условиях, перерастает в магистральную макротрещину. Дальнейшее разрушение происходит в результате стабильного роста макротрещин вследствие концентрации механических, коррозионных и сорбционных процессов у ее фронта.

Образование макротрещины, как и при коррозионном растрескивании, происходит в момент, когда глубина поражения достигает такой величины, что возникшая макроконцентрация напря-

жений и работа анодных участков специфических пар дно — стенка трещины становятся достаточными для дальнейшего роста трещины. Развитие трещины может происходить путем чередования актов анодного растворения и ориентированных микронадрывов решетки под действием локальной концентрации напряжений, усиленных сорбционными явлениями. Эта стадия оканчивается, когда трещина достигает критического значения. В дальнейшем трещина растет спонтанно за счет энергии деформации тела. Продолжительность заключительной стадии второго периода пренебрежимо мала по сравнению с предыдущими стадиями.

В процессе коррозионной усталости трещины, с которых начинается разрушение, зарождаются на поверхности металла в направлении, перпендикулярном направлению растягивающих напряжений. На поверхности, образовавшейся по месту разрушения, четко просматриваются две зоны: зона развития собственно трещины (металл в этой зоне покрыт продуктами коррозии) и зона хрупкого разрушения (долома металла по концентратору напряжений — трещине).

Развитие ветвления трещины определяется структурой сплава, составом и концентрацией среды. Ветвление трещины и кинетика ее развития во многом зависят от наличия в стали неметаллических включений. Возникающее вокруг неметаллических включений объемно-напряженное состояние вызывает диффузию компонентов жидкой среды в данную зону металла. Поэтому воздействие агрессивных сред на загрязненную, нерафинированную сталь сильнее, чем на чистый металл. Характерно, что граница металл — включение служит местом скопления дислокаций, вакансий, примесей атомов и тому подобных дефектов, что увеличивает активность центров взаимодействия поверхности металла со средой.

Разрушение при малоциклового коррозионной усталости имеет свою специфику и занимает промежуточное положение между статическим (кратковременным) и многоцикловым усталостным разрушением. Так как интенсивность деформирования очень велика, то это накладывает отпечаток на протекание многих физико-химических процессов взаимодействия среды с металлом. При малоциклового усталости обычно различают три стадии. Первая стадия заключается в структурных изменениях и накоплении дефектов

решетки. Она составляет около 1 % общей долговечности образца (детали). На второй стадии зарождаются первичные усталостные трещины. В зернах появляются микроскопические блоки, линии скольжения и микротрещины. Величина блоков зависит главным образом от амплитуды первого цикла и не изменяется при дальнейшем нагружении. Вторая стадия занимает 75–95 % всей долговечности детали. Третья стадия характеризуется слиянием мелких трещин в магистральные крупные трещины, что приводит к разрушению.

В общем виде механизм коррозионно-усталостного разрушения можно представить себе следующим образом. Циклические нагрузки после определенного числа циклов в наиболее перенапряженных и слабых зернах поверхностных слоев деталей, обычно в концентраторах напряжений, вызывают сдвиги по плоскостям скольжения. Адсорбция поверхностно-активных элементов среды, снижая поверхностную энергию металла, облегчая работу приповерхностных источников дислокаций и выход дислокаций на поверхность, ускоряет сдвиговые процессы (первичный процесс воздействия среды). Скольжение после каждого цикла приложения нагрузки приводит к образованию участков ювенильных поверхностей, которые становятся анодами и вместе с поверхностью детали и боковыми стенками трещин образуют коррозионные пары (вторичный процесс воздействия среды). На катодных участках (в случае водородной деполяризации) происходит наводороживание металла, на анодных – его растворение. Коррозионное разъедание усиливает концентрацию напряжений в поверхностных слоях деталей. Наводороживание может привести к охрупчиванию. Водород легко и с большими скоростями диффундирует в решетку металла по плоскостям сдвига в местах выхода дислокаций на поверхность, накапливается в микропорах, возникающих за счет коагуляции вакансий, и в местах других дефектов, которые служат коллекторами молекулярного водорода. Водород может также адсорбционным путем облегчать зарождение трещин. Особенно велико его влияние как поверхностно-активного элемента в вершине трещины и как охрупчивающего фактора в зоне предразрушения. Анодные и катодные процессы в целом ускоряют зарождение, развитие трещин и в итоге разрушение детали.

Места выхода дислокаций на поверхность детали являются наиболее благоприятными для протекания анодных и катодных реакций, так как в этих местах повышается энергетический уровень металла. Анодный процесс будет наиболее интенсивным в местах сдвигов и особенно в вершине образовавшихся микро- и макротрещин, так как там происходит наибольшее снижение электродного потенциала при циклическом нагружении детали.

На коррозионно-усталостный процесс влияет много факторов, которые в зависимости от условий могут проявляться в той или иной мере. Главные из них следующие.

Для некоторых металлов (нержавеющая сталь типа 12Х18Н10) на коррозионную усталость может оказывать влияние уменьшение анодной поляризуемости, скопление примесей или атомов легирующих элементов в дефектных участках, появившихся в результате скольжения. Они составляют один из электродов гальванической пары, участвующей в образовании трещин. На коррозионно-усталостный процесс может также оказать влияние неодинаковая концентрация кислорода или пассивно-активных элементов в макротрещинах, щелях, питтингах, микротрещинах. Эти элементы вызывают разъедание дна концентратора (анод) и ускоряют образование трещины. Образующиеся при этом внутри концентратора продукты коррозии, имеющие больший объем, нежели объем металла, могут вызвать расклинивающее действие.

Кроме того, в трещине могут образоваться продукты электрохимической реакции, отличающиеся более высокой агрессивностью, чем окружающая среда, например, ионы хрома, железа, титана, хлориды металлов, имеющие низкое значение рН. При этом возникают благоприятные условия для наводороживания металла.

Весьма важными факторами, усиливающими коррозионно-усталостный процесс, являются разрушение оксидных пленок и снижение электродного потенциала. В некоторых случаях немаловажное значение для процесса развития коррозионной трещины при усталости имеет наличие на поверхности гальванических пар дифференциальной аэрации (атмосферная коррозия). Коррозионно-усталостное разрушение металла усиливается также тем, что площадь анодных участков значительно меньше площади катодных

(дно концентратора — анод, стенки концентраторов и наружная поверхность детали — катод).

В зарождении микрোগальванических пар коррозионной усталости важную роль играют не только места выхода на поверхность дислокаций, но и изменение субструктуры металла, заключающееся в дроблении отдельных зерен на различно ориентированные субзерна, увеличивающие электрохимическую гетерогенность.

И наконец, сами циклические напряжения при всех прочих равных условиях активируют металл, понижают работу выхода, в результате чего иону металла легче покинуть решетку и перейти в раствор, чем при отсутствии напряжений. По-видимому, этим не исчерпывается многообразие факторов, влияющих на процесс коррозионно-усталостного разрушения металлов.

3.9. Фреттинг-коррозия

Фреттинг или фреттинг-коррозия — это форма разрушения на границе раздела двух соприкасающихся поверхностей, которые слабо колеблются относительно друг друга. Хотя термин «фреттинг-коррозия» предполагает наличие химических (или электрохимических) реакций, его часто используют и тогда, когда эти реакции отсутствуют. Чтобы избежать неточностей, было предложено термин «фреттинг» использовать при описании процесса изнашивания, а термин «фреттинг-коррозия» — когда одна или обе поверхности или их частицы реагируют с внешней средой. В литературе этот вид износа часто называют фрикционной коррозией, коррозией трения, контактной коррозией.

Фреттинг-коррозия наблюдается в заклепочных, болтовых, шпоночных соединениях, в прессовых посадках деталей, стальных канатах, шарнирах, муфтах, клапанах, элементах ядерных реакторов, деталях двигателей.

Активизирует этот процесс наличие вибраций, переменных во времени крутящих и изгибающих моментов. Повреждения концентрируются на небольших участках и напоминают точечную коррозию. Продукты фреттинг-коррозии в виде налета, пятен и порошка состоят из оксидов, гидроокисей, нитридов, порошка сопряженных

металлов и даже карбидов. Повышается величина шероховатостей, образуются натирсы, налипания, каверны, микротрещины, при этом обычно снижается усталостная прочность деталей.

Изнашивание при фреттинг-коррозии возникает при незначительных колебаниях, циклических, возвратно-поступательных перемещениях с малыми амплитудами и чрезвычайно малыми скоростями (0—0,75 мм/с). Для возбуждения фреттинг-коррозии достаточно перемещения поверхности с амплитудой 0,025 мкм. Если амплитуда колебательных движений большая ($\approx 2,5$ мм), площадь поражения фреттинг-коррозией увеличивается и изнашивание происходит как при однонаправленном скольжении. Поэтому можно считать, что амплитуда перемещения поверхностей около 2,5 мм является верхним пределом амплитуды для возбуждения фреттинг-коррозии. Все сказанное относится к поверхностям без смазки.

Установлено более 50 факторов, влияющих на процесс фреттинга. Считают, что важными факторами разрушения являются распределение усилий, микроскольжение и диссипация энергии. Основные факторы, оказывающие влияние на изнашивание путем фреттинга, могут быть классифицированы следующим образом.

Состав среды. В инертной атмосфере механическое повреждение поверхностей все же происходит и сопровождается образованием мелких частиц. В глубоком вакууме истирание металла также возможно.

Если фреттинг окисляющегося металла происходит на воздухе, то металл разрушается сильнее, чем в инертном газе, но увеличение степени разрушения обычно не выше, чем на порядок величины.

Относительная влажность атмосферы оказывает большое влияние на степень износа. Увеличение износа с повышением влажности обусловлено возникновением грубых питтингов на поверхностях.

Температура. Это важный фактор, так как он определяет скорость реакции трущихся поверхностей с кислородом окружающей среды.

Нагрузка, амплитуда скольжения и число циклов при трении. Степень поражения от фреттинга увеличивается приблизительно линейно в зависимости от этих факторов.

При фреттинг-коррозии под действием сил трения кристаллическая решетка поверхностных слоев при циклических смещениях

расшатывается и разрушается. Процесс разрушения представляет собой диспергирование поверхности без удаления продуктов изнашивания. Порошкообразные продукты изнашивания представляют собой обычно оксиды, которые, если могут иметь выход из области контакта, приводят к ослаблению натяга, плотности соединения, увеличению вибраций, попадают в другие трущиеся сопряжения и обладают абразивным действием. Оторвавшиеся частицы металла подвергаются быстрому окислению. Дополнительным источником повреждения поверхностей может явиться возникающее местами схватывание сопряженных металлов.

В зависимости от условий нагружения, кинематики контакта, свойств материала, коррозионной активности окружающей среды может изменяться доминирующий механизм поверхностного разрушения. Вначале разрушаются оксидные пленки, отслаиваются тонкие чешуйки металла, усиливается адгезионное воздействие поверхностей. Происходит адгезионно-усталостное изнашивание при одновременном коррозионном воздействии среды. Стадийность фреттинг-коррозии включает упрочнение микровыступов взаимодействующих поверхностей в местах физического контакта.

Упрощенная схема процесса фреттинг-коррозии в начальной фазе такова. Перемещение и деформации поверхностей под действием переменных касательных напряжений вызывают коррозию, разрушение оксидных и других пленок, обнажение чистого металла и местное схватывание. Далее происходит разрушение очагов схватывания и адсорбция кислорода на обнаженных участках.

Объем продуктов изнашивания при фреттинг-коррозии обычно превышает объем изношенного металла, перешедшего в оксидное состояние. Если частицы износа не имеют выхода из зоны контакта, то в системе возникает повышенное расклинивающее действие. В результате возможны возникновение заедания, появление питтингов, заклинивание механизма, аварийная ситуация, например, в предохранительных клапанах, регуляторах, переключателях и реле.

С увеличением давления, а особенно амплитуды относительных смещений, скорость изнашивания при фреттинг-коррозии возрастает, это обусловлено увеличением площади контакта, поражаемой коррозией.

Повышение частоты перемещений ускоряет изнашивание, но, начиная с некоторой частоты, снижается активность факторов, протекающих во времени (окислительные процессы, наклеп и др.), и скорость изнашивания уменьшается.

В заключительной стадии фреттинг-коррозии преобладает коррозионно-усталостное разрушение, что ускоряет изнашивание.

Интенсивность разрушения поверхности зависит от склонности материала к разупрочнению поверхностных слоев, к их разрыхлению вследствие электрохимических и коррозионно-усталостных процессов, циклического деформирования. Очаги повреждения поверхностей являются концентраторами напряжений и снижают выносливость материала.

Согласно гипотезе линейного суммирования повреждений интенсивность разрушения не зависит от состояния материала в данный момент времени и предыстории разрушения, а определяется лишь уровнем напряжений, действующих в данный момент времени. Тогда отказ наступит при условии

$$\int_0^{n_c} \frac{dn_i}{n(\sigma_i)} = 1,$$

где $n(\sigma_i)$ — число циклов до разрушения при однородном режиме нагружения с амплитудой напряжений σ_i ; n_c — число циклов до разрушения при нестационарном нагружении.

Представляет интерес предлагаемый механизм фреттинг-коррозии электролитических хромовых покрытий на стали 45. В начальный период износа наблюдается взаимная пластическая деформация поверхностей трения, появляются мелкие очаги схватывания, что сопровождается образованием оксидных пленок на той и другой поверхностях. В дальнейшем на поверхности трения нормализованной стали 45 образуется большое количество оксидов, которые переносятся на хромовое покрытие, т. е. с мягкой поверхности на твердую. Металл, перенесенный с мягкой поверхности на твердую, защищает последнюю от износа. Вскоре некоторое повреждение от фреттинг-коррозии наблюдается и на хромовом покрытии. При дальнейшем увеличении числа циклов и удельной нагрузки условия износа все более приближаются к таким, которые типичны для оди-

наковых материалов. Однако при определенных условиях наблюдается увеличение износа хромового покрытия и переноса продуктов износа на сопряженную поверхность. Это происходит вследствие разупрочнения его под действием высоких удельных давлений, усталостных явлений, температуры в поверхностных слоях. Это вызывает уменьшение износа последней под действием фреттинг-коррозии. Разрушение оксидных пленок, образующихся на сопряженных поверхностях, вызывает возникновение микросхватывания. Создаются также условия для абразивного износа сопряженных поверхностей образовавшимися продуктами фреттинг-коррозии.

На основе полученных характеристик фреттинг-коррозии предполагается, что ведущими процессами разрушения в этом случае являются усталостные. Однако в начальный момент может происходить схватывание сопряженных поверхностей на фактических участках контакта, и образующиеся при этом металлические частицы, окисляясь, становятся первичными продуктами фреттинг-коррозии. В дальнейшем же разрушение металла приобретает характер абразивного износа в результате усталостно-окислительных процессов.

При соприкосновении двух поверхностей контакт происходит не по всей площади, а лишь на относительно небольшом числе выступов шероховатостей. В результате скольжения поверхностей друг относительно друга неровности одной поверхности стирают неровности противоположной и образуется гладкий след. Если эта поверхность металлическая, то здесь сразу же адсорбируется газ или происходит ее окисление. Последующие перемещения шероховатостей стирают пленку оксида; они могут и механически активировать реакцию адсорбции кислорода на металле, и продукты окисления, в свою очередь, также стираются (рис. 3.24).

На основе изложенной Г.Г. Улигом модели получено уравнение потери массы W поверхностью металла при колебательном движении. Пусть n — количество участвующих в трении микровыступов на единице поверхности металла (или оксида). Для удобства математических расчетов допустим, что шероховатости круглые по форме. Их средний диаметр равен c , а среднее расстояние между ними — s (рис. 3.24). При трении микровыступы линейно движутся по плоской поверхности металла со скоростью V , причем каждый из них

обнажает поверхность чистого металла и проделяет бороздку с усредненной шириной s и длиной, зависящей от проходимого пути. После прохождения микровыступа на обнаженной поверхности в бороздке происходит быстрая адсорбция газа из атмосферы, которая со временем сопровождается образованием тонкой оксидной пленки. Следующий микровыступ, двигаясь по той же бороздке, вновь снимает и удаляет оксид и оставляет за собой обнаженный металл. Тогда среднее время окисления

$$t = \frac{s}{V}. \quad (3.10)$$

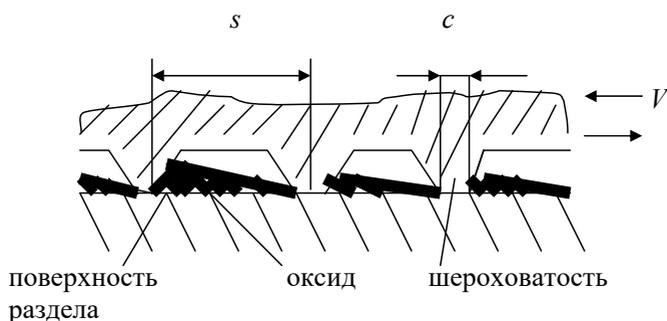


Рис. 3.24. Схема воздействия фреттинга на металлическую поверхность

Соответствующее количество оксида W , удаляемое одним микровыступом при прохождении бороздки длиной ℓ и шириной s , зависит от количества оксида, которое образуется за время t . Окислительный процесс образования тонкой пленки подчиняется логарифмическому закону:

$$W = c\ell k \ln\left(\frac{t}{\tau} + 1\right). \quad (3.11)$$

где τ и k — константы.

Окислению предшествует быстрая физическая адсорбция кислорода, вслед за которой с меньшей скоростью идет хемосорбция атомов кислорода. Хемосорбированный кислород, в свою очередь, взаимодействует с металлом с образованием оксида металла. Эта реакция механически активизируется при движении шероховатостей по поверхности металла. Количество оксида, которое образуется в результате такого процесса, лимитируется хемосорбцией. Ско-

рость хемосорбции подчиняется уравнению, идентичному по форме уравнению (3.11). Следовательно, какой бы процесс ни преобладал, вид конечного выражения остается, по существу, одинаковым.

К этому аргументу можно и не прибегать, так как логарифмический член можно разложить в ряд и оперировать далее только первым членом ряда. Он отвечает линейной зависимости скорости окисления или адсорбции газа от времени. Линейная зависимость скорости адсорбции газа указывает, что количество кислорода, присутствующее на чистой металлической поверхности в виде физически адсорбированного газа, можно реально контролировать, в отличие от процесса перехода атомов кислорода в хемосорбированное состояние. Это подтверждается наблюдаемым увеличением массовых потерь при фреттинг-коррозии с понижением температуры, что соответствует увеличению скорости и степени физической адсорбции при понижении температуры. Скорость же хемосорбции обычно уменьшается с понижением температуры.

Подставляя (3.10) в (3.11), получаем:

$$W = c \ell k \ln (s/V\tau + 1).$$

Допустим, что поверхности движутся друг относительно друга синусоидально, тогда 2ℓ — длина пути за полный цикл, а x — линейное смещение от средней точки за время движения t . Имеем:

$$x = \frac{\ell}{2} \cos \theta,$$

(θ — параметр колебательного движения) и

$$V = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \sin \theta \frac{d\theta}{dt}.$$

Если обозначить через f частоту, то она соотносится с постоянной угловой скоростью согласно зависимости

$$\frac{d\theta}{dt} = 2\pi f.$$

Для средней скорости получаем выражение

$$\bar{V} = -\frac{\int_0^\pi \sin \theta d\theta}{\pi} = 2\ell f.$$

Следовательно, для n участков контакта (микровыступов) на единице поверхности потеря массы W за цикл, вызываемая только окислением, составляет

$$W_{\text{корр}} = 2n\ell ck \ln\left(\frac{s}{2\ell ft} + 1\right).$$

К этому количеству следует добавить потерю массы металла за счет трения, так как каждый трущийся участок проникает сквозь оксидный слой и снимает металл в количестве, пропорциональном площади контакта и длине пути. В этом случае площадь микровыступа играет большую роль, чем ее ширина — ведь при механическом трении имеют место задиры или сварка, а не соскабливание с поверхности продуктов химической реакции.

Общий износ или потеря металла за цикл представляет собой сумму потерь из-за окисления (коррозии) и механического износа:

$$W_{\text{общ}} = W_{\text{корр}} + W_{\text{мех}} = W_{\text{корр}} + k_2 \ell P,$$

где k_2 — константа; P — нагрузка.

Для определения потерь массы в результате фреттинг-коррозии Г.Г. Улиг предложил следующее выражение:

$$W_{\text{общ}} = (k_0 P^{1/2} - k_1 P) \frac{N}{f} + k_2 \ell PN, \quad (3.12)$$

где N — полное число циклов трения; f — частота; ℓ — смещение; k_0 , k_1 , k_2 — константы.

Первые два члена правой части уравнения (3.12) представляют химическую составляющую фреттинг-коррозии. Эта величина уменьшается с повышением частоты f , так как при этом сокращается время протекания химической реакции (или адсорбции) за один цикл. Последний член уравнения представляет механический фактор, не зависящий от частоты, но пропорциональный смещению и нагрузке.

Необходимо отметить, что расчетные зависимости для определения износа в условиях фреттинг-коррозии имеют весьма приближенный, оценочный характер.

Проблема изнашивания путем фреттинга изучена в основном для сплавов на железной основе. Вместе с тем большинство установленных закономерностей присущи и другим сплавам.

3.10. Коррозионная кавитация

Этот тип коррозионно-механического разрушения является результатом энергичного механического воздействия на поверхность металла непосредственно самой коррозионной среды. Примером коррозионной кавитации может служить воздействие быстрой струи морской воды, когда вследствие непрерывно повторяющихся местных ударов жидкости от периодического сближения близ поверхности металла вакуумно-паровых пузырьков в отдельных местах поверхностного слоя металла возникают пульсирующие напряжения. Этот вид коррозионно-механического воздействия может приводить к весьма сильным местным разрушениям с образованием глубоких каверн в зоне кавитации. Коррозионная кавитация часто наблюдается в практических условиях на гребных винтах морских судов, в охлаждающих рубашках дизелей, в быстроходных центробежных насосах, гидротурбинах и т. п.

Механизм коррозионной кавитации имеет смешанный коррозионно-механический характер и близок к механизму коррозионной усталости. Однако в отличие от обычных условий коррозионной усталости действие механических напряжений при коррозионной кавитации ограничено зонами, соизмеримыми с размерами отдельных кристаллов структуры сплава, и имеет асимметрический цикл нагружения. Таким образом, по механизму коррозионная кавитация с некоторым приближением может быть описана как поверхностная микрокоррозионная усталость, когда отдельные элементы структуры (кристаллиты, включения и др.) под влиянием пульсирующих ударов электролита и коррозионного воздействия среды растрескиваются, «расшатываются» и выкрашиваются в раствор. Этот механизм позволяет понять возможность установления в некоторых условиях поразительно больших скоростей роста кавитационных каверн (порядка нескольких миллиметров за сутки). Этот механизм также хорошо объясняет большое влияние, которое оказывает на стойкость коррозионной кавитации, помимо механической прочности сплава, его структура и состояние границ зерен кристаллитов. Например, известно, что стали лучше сопротивляются кавитации, чем чугуны. Чугун со сфероидальным графитом более устойчив, чем обычный чугун с пластинчатым графитом.

3.11. Микробиологическая коррозия

Согласно ИСО 8044 микробная коррозия (биокоррозия) – это коррозия, связанная с действием микроорганизмов, присутствующих в коррозионной системе.

В настоящее время установлено, что практически не существует материалов и изделий из них, которые не повреждались бы микроорганизмами при соответствующих условиях. Это обусловлено рядом биологических особенностей отдельных представителей, а именно способностью к образованию окислительных ферментов, вызывающих деградацию различных субстратов, образованию ряда органических кислот, вызывающих вторичную деградацию материалов и изделий, их способностью расти при относительно высокой влажности воздуха и повышенной температуре.

Склонность к микробиологической коррозии металлов и металлических изделий зависит от состава, а также экологических условий. Следует отметить, что в условиях умеренного климата эти разрушения гораздо меньше и практически не ощутимы, тогда как в условиях субтропиков и тропиков достигают значительных размеров. Пыль, обладая большой гигроскопичностью, способствует дополнительному увлажнению поверхности материала. Кроме того, в пыли много органических веществ, представляющих главным образом остатки отмирающей растительности и являющихся питательной средой для целого ряда микроорганизмов.

Опыт показывает, что без учета роли биофактора практически невозможно подавить коррозию. Бактериальная коррозия может происходить при температурах от 6 до 40 °С в присутствии органических и неорганических веществ, служащих пищей для бактерий. Митотрофные бактерии, использующие в качестве источника энергии неорганические вещества, окисляют водород с образованием воды, аммиак до азотной кислоты, сероводород до элементарной серы, а затем до серной кислоты, закисное железо до окисного, стимулируют природный синтез метана до углекислоты и водорода.

Формирование биопленки на поверхности металла изменяет характер электрохимических процессов. Адсорбированные клетки микроорганизмов растут, размножаются и образуют колонии, что

приводит к появлению на поверхности элементов дифференциальной аэрации. В аэробных условиях участки поверхности под биопленкой становятся анодами, а окружающие их участки поверхности – катодами (рис. 3.25).

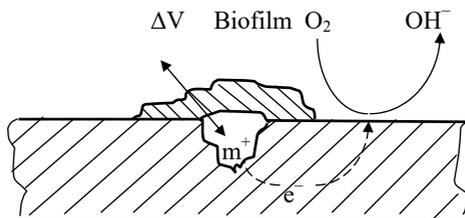


Рис. 3.25. Схема образования коррозионного элемента при биологической коррозии

С гибелью микроорганизмов их влияние на электрохимические процессы не прекращается. Например, питтинговая коррозия под пленкой железooksисляющих бактерий протекает независимо от их биохимической активности. Образованный в микробиологическом процессе FeS ускоряет коррозионные реакции и в отсутствие живых клеток.

Вырабатываемые грибами органические кислоты вызывали питтинговую коррозию окрашенной углеродистой стали в трюмах судов и алюминиевых топливных баках.

Микроорганизмы в ряде случаев могут разрушить изделие, например микросхему, но чаще они стимулируют процессы коррозии. В результате воздействия продуктов жизнедеятельности бактерий и грибов на металле и металлическом покрытии образуются шероховатости, малозаметные углубления, которые становятся очагами дальнейшего развития коррозии.

Контрольные вопросы

1. Какие виды коррозии называют локальными?
2. Что называется питтингом?
3. Назовите характерные признаки питтинговой коррозии.
4. Что такое щелевая коррозия? Как влияют конструктивные особенности аппаратов на возникновение этого вида коррозии?
5. Охарактеризуйте основные особенности межкристаллитной коррозии и условия ее возникновения.
6. Как протекает селективное вытравливание металлов?
7. Каков механизм контактной коррозии?
8. Какие виды коррозионно-механических разрушений вам известны?
9. Что такое коррозионное растрескивание и коррозионная усталость металла?
10. Что называют фреттинг-коррозией? В каких условиях она протекает?
11. Что называют кавитационной эрозией? В каких условиях наблюдают этот вид разрушения?

4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Для полной характеристики металлических сплавов должен быть известен не только их состав, но также металлургическая «история» — пластическая обработка в горячем или холодном состоянии, термическая обработка и т. д. Металлические сплавы образуют несколько групп и подгрупп, каждая из которых обладает своими специфическими металлургическими, физическими и химическими свойствами.

4.1. Железоуглеродистые сплавы

Нормальный равновесный потенциал образования двухвалентных и трехвалентных ионов железа составляет $-0,44$ В и $-0,036$ В соответственно, что характеризует малую его устойчивость, а по пассивируемости железо занимает среди металлов среднее положение. Железо легко пассивируется в кислородной атмосфере, на воздухе оно также пассивируется, при этом потенциал принимает положительные значения.

Скорость коррозии железа и стали в природных водах лимитируется диффузией кислорода к поверхности металла. Следовательно, бессемеровская или мартеновская сталь, ковкое железо или чугуны мало или совсем не будут различаться по своим коррозионным свойствам в природных водах.

С другой стороны, в кислой среде ($\text{pH} < 4$) и, возможно, в сильнощелочной ($\text{pH} > 13,5$), когда металлургические примеси играют важную роль в процессе выделения кислорода, различия в способе изготовления металла влияют на скорость коррозии. Относительно чистое железо корродирует в кислотах гораздо медленнее, чем железо или сталь с большим содержанием углерода, азота, серы или фосфора.

Железо подвержено ПК в широком диапазоне сред и условий при нахождении его в пассивном состоянии при наличии в среде ионов-активаторов (в первую очередь галоидных). Склонность железа к ПК проявляется также в растворах с другими анионами: ClO_4^- , SO_4^{2-} . Считают, что в среде с фтор-ионами железо не подвержено ПК.

Из трех основных структурных составляющих железоуглеродистых сплавов (феррита — твердого раствора углерода в α -железе,

цементита и графита) первый обладает наименьшей коррозионной стойкостью, а последний – наибольшей. Цементит и графит обычно имеют в электролитах более положительные потенциалы, чем феррит, и являются по отношению к нему катодами (рис. 4.1).

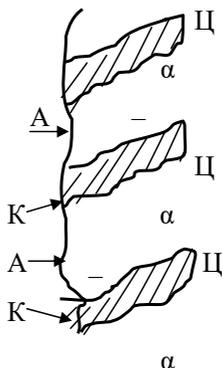


Рис. 4.1. Гальваническая коррозионная микропара (перлит):
A – анод; *K* – катод; *Ц* – цементит

4.1.1. Нелегированные и низколегированные стали

Все конструкционные материалы на основе железа, такие как низкоуглеродистые и низколегированные стали, в естественных водных средах при полном погружении корродируют с одинаковыми скоростями.

Стойкость углеродистых и низколегированных сталей против язвенной коррозии в значительной степени зависит от их структурных и структурно-фазовых составляющих. Резкое снижение стойкости сталей против язвенной коррозии происходит при выделении в их структуре сульфидных неметаллических включений на основе кальция. Существенно меньшую и имеющую практическое значение только для углеродистых сталей опасность представляют включения сульфида марганца.

Для сталей с феррито-перлитной структурой склонность к язвенной коррозии возрастает при образовании непрерывной сетки тонкодисперсных перлитных выделений.

Механизм действия перлитных фаз следующий. Перлит имеет слоистую пластинчатую структуру с соотношением толщин ферритной и цементитной пластинчатых фаз (7–8) : 1. Толщина пластин в зависимости от условий термической обработки может меняться примерно в 10 раз, в частности для феррита – от 0,1 до 1,0 мкм, причем чем тоньше пластины, тем более они искривлены. В нейтральных средах феррит растворяется на 1–2 порядка величины быстрее, чем цементит. С усилением кислотности раствора скорость растворения феррита возрастает еще на несколько порядков величины, а скорость растворения цементита если и изменяется, то не более чем в 10 раз.

При коррозии в нейтральном растворе локальная среда в микрозазоре, оставленном растворяющейся ферритной пластиной, подкисляется, скорость растворения феррита еще более возрастает. Чем тоньше пластины в перлитовой колонии, тем быстрее закисляется среда в первых образовавшихся зазорах и тем выше скорость дальнейшего растворения ферритных пластин. Скорость же растворения ферритной матрицы металла при этом будет оставаться неизменной. Потерявшие связь с металлом цементитные пластины выкрашиваются, образуя коррозионные язвы. Рассмотренный механизм имеет общие черты с питтинговой и щелевой коррозией, поскольку локальное подкисление раствора стимулирует коррозионный процесс. Видна общность с МКК, поскольку в обоих процессах происходит вытравление потерявшей связь с металлической матрицей карбидной фазы.

Нерастворимые примеси, например цементит в ферритной матрице нелегированных сталей, не принимают во внимание, так как они не изменяют активность основного металла.

При коррозии нелегированной стали состав поверхности изменяется во времени вследствие накопления на ней углерода, меди и других примесей. При этом сталкиваются с проблемой селективной коррозии сплавов, то есть преимущественной коррозии отдельных компонентов сплава. Селективное растворение электроотрицательного компонента и обогащение поверхности электроположительным компонентом характерно для коррозии сплава только в активном состоянии.

В некоторых случаях небольшое количество легирующих добавок, делая возможным дальнейшее улучшение механических

свойств сталей, может повысить и коррозионную стойкость. Все низколегированные стали в целом никак нельзя назвать коррозионно-стойкими, но в определенных условиях, например при свободной экспозиции на открытом воздухе, некоторые из этих сталей корродируют в несколько раз медленнее, чем нелегированные низкоуглеродистые стали.

Очевидно, что повышение коррозионной стойкости при слабом легировании зависит от природы и количества легирующих элементов (оказалось, что их влияние не аддитивно), а также, причем даже в большей степени, от природы коррозионной среды. Удовлетворительной теории, описывающей все аспекты коррозионного поведения низколегированных сталей, пока еще не создано. Наиболее полно изучено влияние меди. Копсон предположил, что медь в стали укрепляет ржавчину, образуя сульфаты, менее растворимые, чем сульфат железа. Таким путем можно в какой-то степени объяснить влияние меди и никеля, но распространить это рассуждение на другие эффективные легирующие элементы нельзя. То, что медь подавляет вредное воздействие примесей серы на коррозию стали, известно уже давно, но такую же роль может играть и обычно присутствующий в стали марганец.

Катодные добавки (такие, как медь или хром) в низколегированных сталях могут влиять на скорость коррозии, смещая потенциал поверхности в сторону более положительных значений и тем самым облегчая пассивацию.

Образование слоя ржавчины, обладающего защитными свойствами, является отличительной особенностью поведения коррозионно-стойких низколегированных сталей. Ржавчина, образующаяся на низколегированных сталях при экспозиции на открытом воздухе, обычно имеет более темный цвет и более дисперсна, чем ржавчина на обычной низкоуглеродистой стали. Кроме того, замедление скорости коррозии со временем у низколегированных сталей выражено сильнее, чем у обычных.

В соответствии с данными различных исследователей, для обычных промышленных низкоуглеродистых и низколегированных сталей в отожженном или нормализованном состояниях, в которых они почти постоянно используются, содержание углерода

является основным фактором, определяющим их чувствительность к межкристаллитному растрескиванию. Ряд авторов рассматривают влияние углерода на механические свойства сталей в качестве основного фактора, определяющего чувствительность их к коррозионному растрескиванию, в то время как другие авторы считают, что наиболее важная особенность его действия состоит во влиянии на изменение электрохимических характеристик. Если растрескивание имеет межкристаллитный характер, то наиболее вероятная причина этого явления состоит в обогащении границ зерен каким-либо одним или несколькими элементами. Вполне определенно установлено, что углерод сегрегирует на границы зерен феррита. Таким образом, в низкоуглеродистых сталях (с содержанием углерода до 0,1 %) углерод выделяется на границах или в виде растворенного углерода, или в виде частиц или включений карбида, если превышена предельная растворимость углерода в феррите. Если содержание углерода увеличивается, то возрастает и количество перлита (смеси феррита с цементитом) в стали и соответственно увеличивается на границах количество карбидных частиц, приводя к изменению распределения фаз, что в конечном итоге приводит к изменению места протекания процесса селективной коррозии, которая способствует коррозионному растрескиванию.

Увеличение содержания углерода в стали снижает сопротивление развитию в ней трещин. Это обусловлено уменьшением способности металла к релаксации локальных напряжений вследствие уменьшения подвижности дислокаций.

Углеродистые стали, содержащие более 0,2 % С и имеющие ферритно-перлитную или перлитную структуру, менее склонны к КР. Наиболее чувствительной является мартенситная структура. Все режимы термической обработки, вызывающие появление мартенсита, делают сталь склонной к КР.

Повышение содержания в железоуглеродистых сплавах катодного компонента — углерода увеличивает скорость их коррозии в неактивирующих растворах кислот и уменьшает скорость коррозии, способствуя пассивированию сплавов в определенных условиях. Максимальная кавитационная стойкость достигается при 0,4 % С.

Эффекты, вызываемые введением различных легирующих элементов, не аддитивны. Практическое влияние конкретных легирующих добавок на коррозионную стойкость стали можно обобщить следующим образом.

Медь при повышении ее содержания примерно до 0,2 % заметно повышает коррозионную стойкость в атмосферных условиях, превращая рыхлую ржавчину в компактный, хорошо связанный с металлом продукт. Дальнейшее увеличение добавок меди почти не дает эффекта.

Кремний примерно так же эффективен, как и марганец; данные о его ценности противоречивы. Известно, что кремний повышает стойкость против ПК. Особенно выражено положительное влияние кремния, если сталь одновременно легирована молибденом.

Фосфор, по крайней мере в комбинации с медью, также дает большой выигрыш. Однако на практике содержание фосфора выше 0,10 % отрицательно сказывается на механических свойствах стали. Фосфор, считающийся наряду с серой вредной примесью, не влияет на стойкость против ПК. По косвенным признакам, однако, можно предполагать, что склонность фосфора сегрегировать по границам зерен закаленных хромоникелевых сталей способствует повышению дефектности границ зерен и, следовательно, увеличению вероятности возникновения ПК.

Фосфор и кремний стимулируют склонность сталей к межкристаллитной коррозии в сильно окислительных средах вследствие их сегрегации по границам зерен (концентрация фосфора и кремния в продуктах МКК значительно выше их среднего содержания в стали).

Азот оказывает положительное действие на стойкость против ПК. Положительное действие азота объясняют либо образованием нитрат-иона, действующего как ингибитор, либо увеличением pH в приэлектродном пространстве в результате возникновения ионов аммония как продукта реакции разложения нитридов хрома.

Вредное влияние серы ввиду ее чрезвычайно низкой растворимости в твердом растворе реализуется через участие в составе неметаллических включений, главным образом на основе сульфидов MnS, FeS, окси- и карбосульфидов, причем от содержания марганца в стали зависит распределение серы между марганцем, железом

и хромом в простых и сложных сульфидах; от этого распределения в какой-то степени зависит склонность к питтинговой коррозии.

Хром в малых количествах существенно влияет на скорость коррозии. Вклад хрома в уменьшение коррозии низколегированных сталей сложного состава, содержащих медь и фосфор, невелик. Хотя его влияние в этом случае, по-видимому, в целом положительно, некоторые литературные данные противоречивы. Хром в водных растворах, содержащих анионы галогенов, не склонен к ПК. Только низкое содержание воды в электролите создает условия для питтингообразования. Сильно выраженное положительное влияние хрома в сталях на сопротивляемость их ПК вызвано его высокой стойкостью против активирования хлор-ионами. При легировании хромом 30–35 % и более сталь становится устойчивой против ПК в растворах хлоридов.

Никель, хотя несколько и снижает скорость коррозии, не оказывает такого влияния, как хром. Никель в растворах, содержащих анионы галогенов, показывает склонность к ПК, потенциал питтингообразования при прочих равных условиях положительнее потенциала питтингообразования железа.

Для низколегированных сталей перлитного класса марганец упрочняет феррит, снижает температуру начала $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, способствует процессу карбидообразования. Марганец, по-видимому, может оказаться очень эффективным для сред, содержащих хлориды, но механизм его влияния пока не ясен. Включения сульфидов или сульфоксидов марганца в стали служат предпочтительными центрами образования питтингов. Влияние марганца в больших пределах сопряжено с возможным параллельным влиянием структурного фактора, так как при легировании марганцем необходимо учитывать его способность к аустенитообразованию. Во многих случаях в сталях, легированных марганцем, в структуре могут присутствовать аустенит, феррит, ε -мартенсит, α -мартенсит.

Сг и Мо существенно снижают критическую скорость охлаждения, подавляют перлитное превращение, расширяют область промежуточных превращений. Молибден в низколегированных сталях используется редко, но может оказаться таким же эффективным, как медь, и поэтому заслуживает дальнейшего изучения. Молибден, введенный в состав сталей, оказывает сильное положительное воздействие на сопротивляемость ПК.

Отрицательное влияние на коррозионную стойкость металлов и сплавов оказывают нередко содержащиеся в них включения нерастворимых оксидов. Границы между металлом и такими включениями также нередко оказываются наиболее уязвимым участком поверхности и служат центрами формирования питтингов.

Для обеспечения требуемой коррозионной стойкости низколегированные стали (ГОСТ 19281-89) марок 09Г2, 09Г2Д, 09Г2С, 17Г1С, 15ГФ, 15Г2СФ, 14ХГС, 10ХСНД и другие микролегированы ниобием и ванадием, модифицированы кальцием для глобуляризации сульфидных включений. Механизм действия сульфидов на основе кальция подобен описанному ранее для питтинговой коррозии нержавеющей сталей. Их более высокая, по сравнению с сульфидами марганца, коррозионная опасность объясняется более высокой скоростью растворения в электролитах.

Сопrotивление коррозионной усталости углеродистых и низколегированных сталей в значительной мере определяется их структурой и в меньшей мере – их химическим составом. Термодинамически более стойкие структуры (например, перлит-ферритная) выносливее, чем мартенситная структура. Наибольшим сопротивлением усталости обладают в коррозионно-активных средах стали с трооститной и сорбитной структурой, наименьшим – с мартенситной; с увеличением в стали углерода до 1 % условный предел выносливости в нейтральных средах несколько возрастает.

4.1.2. Легированные стали

В зависимости от структуры коррозионно-стойкие стали бывают следующие:

- ферритные (08Х17Т, 08Х17Т1); к ним относятся и суперферриты, содержащие пониженное количество С, N и О (например, 015Х18М2Б);
- мартенситные и мартенсито-ферритные, к которым относят конструкционные (08Х13, 12Х13, 20Х13), высокоуглеродистые инструментальные (30Х13, 40Х13, 95Х18) и хромоникелевые мартенсито-ферритные (14Х17Н2, 12Х17) стали;

- аустенитные, к которым относятся хромоникелевые стали типа X18H10T, хромоникельмолибденовые стали с содержанием 2–4 % Mo (например, 03X17H14M2, 10X17H13M3T, 08X17H13M2T), хромоникельмарганцевые и хромомарганцевые стали (например, 20X13H4Г9, 10X14АГ15, 07X21Г7АН5), высоколегированные коррозионно-стойкие сплавы на основе железа (например, 03ХН28МДТ);
- аустенито-ферритные (например, 08Х22Н6Т, 03Х25Н5АМ2, 06Х225Н7М2Б);
- аустенито-мартенситные (содержащие 12–17 % Cr) и мартенсито-старяющиеся (например, 08Х15Н5Д2Т, 09Х15Н8Ю, 0Х13Н8Д2ТМ).

В зависимости от легирования коррозионно-стойкие стали (с содержанием хрома не менее 12 %) подразделяют на хромистые и хромоникелевые. К хромистым сталям относят стали мартенситного, ферритного и мартенсито-ферритного классов, к хромоникелевым – аустенитного, аустенито-ферритного и аустенито-мартенситного классов.

Ферритные стали являются однофазными, имеют структуру феррита и отличаются еще более высоким соотношением ферритно-и аустенитообразующих элементов по сравнению с мартенситными и мартенсито-ферритными сталями.

Углеродистые стали, содержащие более 0,2 % С и имеющие ферритно-перлитную или перлитную структуру, менее склонны к коррозионному растрескиванию. Наиболее чувствительной является мартенситная структура. Все режимы термической обработки, вызывающие появление мартенсита, делают сталь склонной к коррозионному растрескиванию.

Полуферритные и ферритные хромистые стали менее склонны к коррозионному растрескиванию, чем аустенитные хромоникелевые стали.

После высокотемпературного нагрева (например, после сварки) ферритные стали подвержены межкристаллитной коррозии.

По данным В. Чигала, у хромистых ферритных сталей склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) связана в первую очередь с выделением карбидов по границам зерен и возникает после охлаждения с высоких температур (выше 980 °С). Такие условия соз-

даются при сварке и приводят к тому, что зоны, непосредственно прилегающие к наплавленному металлу, быстро разрушаются межкристаллитной коррозией под воздействием агрессивной среды. После отжига при 800 °С склонность этих сталей к МКК исчезает.

Низкое содержание углерода (0,001–0,002 %) в ферритных сталях (суперферриты) — одна из причин высокой их сопротивляемости ПК. Тем не менее при длительной эксплуатации оборудования при 500–600 °С в низкоуглеродистых нестабилизированных сталях возможно выделение карбидов хрома и возникновение склонности к МКК, поэтому применение таких сталей рекомендуется для более низких температур, чем стабилизированных.

Несмотря на ярко выраженную способность железа к пассивации, в пассивном состоянии ток растворения у железа выше, чем у никеля, и значительно (на 2–3 порядка) выше, чем у хрома и молибдена. Этот факт объясняет необходимость легирования железа этими элементами для повышения его коррозионной стойкости. Так, введение в сталь 12 % (масс.) хрома переводит ее в класс коррозионно-стойких.

Легирование ферритных сталей молибденом весьма эффективно.

Небольшие добавки (до 2 %) в сталь никеля в пределах, не отражающихся на однофазности ферритной структуры, не изменяют стойкости против ПК.

В развитии кавитационно-эрозионного разрушения значительная роль отводится структурному фактору. Так, стали ферритного класса сопротивляются кавитационному разрушению хуже, чем аустенитные (рис. 4.2). Кавитационная стойкость резко повышается при распаде аустенита с образованием мартенситной структуры. Кавитационная стойкость обратно пропорциональна размеру зерна.

Легирование увеличивает кавитационную стойкость. Для сталей ферритного класса более эффективно легирование хромом, чем кремнием. Повышение содержания хрома в ферритных сталях в ряду X13, X17, X18, X25 существенно сказывается на уменьшении скорости ПК и на облагораживании потенциала питтингообразования только при переходе к сталям X22–X25.

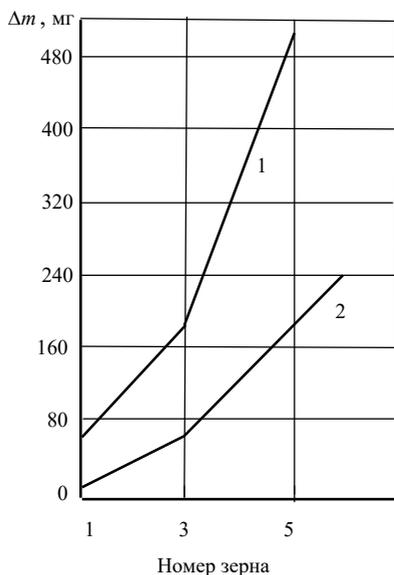


Рис. 4.2. Влияние величины зерна на сопротивление разрушению феррита (1) и аустенита (2) (Δm – потеря массы за 6 час)

Еще больший эффект достигается при легировании молибденом.

Ферритные стали, содержащие только следы сохранившегося аустенита (например, сталь с 17 % Cr), по-видимому, являются совершенно стойкими к КР, если содержание никеля в них довольно низкое. Несмотря на высокое сопротивление КР, эти стали имеют тенденцию к сильной питтинговой коррозии. Однако сообщается, что указанные стали растрескиваются, если в них содержатся никель или медь.

Как ферритные, так и аустенитные стали чувствительны к разрушению в условиях резкого перепада температур.

Мартенситные стали – стали с основной структурой мартенсита (пересыщенного твердого раствора углерода в α -железе; это однородная фаза, в которой атомы углерода занимают межузельные пространства тетрагональной объемноцентрированной решетки железа) и содержащие при комнатной температуре не более 10 % остаточного аустенита или δ -феррита, т. е. претерпевающие практически полное $\gamma \rightarrow M$ превращение при охлаждении на воздухе с температуры несколько выше A_{c3} .

Наиболее широко эти стали используют там, где не предъявляются высокие требования к коррозионной стойкости (паровые и водяные вентили, насосы, валы и детали турбин и компрессоров).

При использовании мартенситных сталей для работы в агрессивных средах для уменьшения склонности к МКК и КР целесообразно создавать в структуре некоторое количество δ -феррита, применять тепловую стабилизацию аустенита, не использовать режим термической обработки на максимальную прочность стали и в ряде случаев использовать низкоуглеродистые стали.

Образовавшийся мартенсит находится под действием сжимающих напряжений, возникших при фазовом превращении, эти напряжения препятствуют растрескиванию возникшего мартенсита; однако, если объем этой фазы превышает 50 %, величина сжимающих напряжений понижается и вследствие повышения твердости в состоянии высокой прочности мартенситная сталь приобретает склонность к КР. Стали в таком состоянии, как правило, работают в условиях действия эксплуатационных напряжений. Таким образом, сжимающие напряжения представляют незначительную опасность при отсутствии остаточных растягивающих напряжений.

Стали мартенситного класса вследствие относительно низкого содержания хрома реже применяют в агрессивных средах, вызывающих МКК. Однако все же МКК в этих сталях наблюдается. Возникновение МКК в мартенситных сталях может быть связано в общем виде с двумя механизмами карбидовыделения: при высоких температурах (>800 °С) сталь находится в аустенитном состоянии и выделение карбидов по границам зерен может происходить при тех же условиях термической обработки, что и для сталей аустенитного класса. При охлаждении ниже температуры начала мартенситного превращения карбиды хрома могут выделяться уже при низкотемпературном отпуске в интервале 300–600 °С, вследствие чего возникает склонность к МКК, сопровождаемая склонностью к селективной коррозии в местах распада мартенсита. Самая опасная температура, вызывающая сенсбилизацию этих сталей, ≈ 500 °С. После отпуска при более высоких температурах (до 700 °С) склонность мартенситных сталей к МКК снова исчезает.

Прямая связь между стойкостью против КР и количеством мартенсита не обнаружена. Большое влияние оказывает способ получения мартенсита, т. е. его тонкая структура. Мартенсито-старееющие стали на основе Fe – Cr – Co более устойчивы против КР, чем стали Fe – Cr – Ni, независимо от режима упрочняющей обработки и уровня прочности. Стойкость против КР мартенсито-старееющих сталей повышается при образовании δ -феррита в структуре и перестаривании.

Влияние среды на циклическую прочность мартенсито-старееющей стали (72,35 Fe; 17,3 Ni; 7,7 Co; 1,5 Mo; 0,08 Mn; 0,03 Si; 0,008 S; 0,013 P; 0,25 Cr; 0,5 Ti; 0,05 Nb; 0,16 C) сравнительно невелико при высоких напряжениях, но становится тем значительнее, чем более продолжительны испытания. Трещины почти во всех случаях зарождались от поверхностных силикатных включений $\text{FeO}_x \cdot \text{SiO}_2$, а в некоторых случаях – от поверхностных включений, обогащенных титаном. На воздухе трещины зарождались по границам включений с матрицей, а в электролите включения полностью вытравливались из матрицы и трещины зарождались в экваториальных зонах границ включений с матрицей. В результате вытравливания включений образовывались каверны, а сами включения раскалывались трещинами. Хлоридный раствор ускоряет зарождение и рост трещин на ранних стадиях испытаний. Катастрофическое разрушение объясняют объединением микротрещин, зародившихся на отдельных включениях.

Границы включений с матрицей в стали некогерентны. Различие в модулях упругости включений и матрицы приводит к концентрации упругих напряжений вокруг включений и к локализации деформации. В результате напряжения на этой границе возрастают до потери когезионной связи. Эта стадия означает образование зародышей трещин, которые при последующей деформации развиваются в более крупные трещины. При сравнительно низких напряжениях достаточно высокая концентрация напряжений, обеспечивающая достижение предела текучести на локальных участках, возникает на границах с меньшим количеством включений, за счет чего зарождается меньше трещин.

Этот процесс достаточно просто моделируется, если исходить из предположения о зависимости концентрации напряжений от гео-

метрии включений и соотношения модулей упругости материалов включения и матрицы E_B/E_M :

$$\sigma_{\text{ЛОК}} = \sigma_{\text{СР}} [C(1 - E_B/E_M) + 1],$$

где $\sigma_{\text{ЛОК}}$ и $\sigma_{\text{СР}}$ — локальные напряжения и напряжения в нетто-сечении соответственно; C — геометрическая постоянная. С учетом ряда допущений получили, что степень концентрации напряжений около включений составляет при испытаниях на воздухе 2 и при испытаниях в хлоридном растворе 0,4. Таким образом, декогезия частиц в результате коррозионного процесса может привести к снижению вдвое напряжений, необходимых для зарождения усталостных трещин при данном количестве циклов.

Если включение достаточно велико, чтобы его выкрашивание или растворение приводило к образованию дефекта больше критического размера, соответствующего $\Delta K_{\text{порог}}$, возможен рост трещины без стадии ее зарождения. Однако если первоначальный дефект меньше критического размера, трещина от вытравленного включения должна расти медленно в условиях постепенного увеличения степени концентрации напряжений до того момента, пока ее рост не начнет контролироваться размахом интенсивности напряжений, большим $\Delta K_{\text{порог}}$.

Мартенсито-ферритные стали содержат в структуре, кроме мартенсита, не менее 10 % δ -феррита. Эти стали с частичным фазовым превращением, отличающиеся от чисто мартенситных повышенным содержанием ферритообразующих элементов.

Конструкционные стали марок 08–20 X13 имеют удовлетворительную стойкость против общей коррозии в атмосферных условиях, слабых растворах кислот и солей и других слабоагрессивных средах при нормальной температуре.

Примесные элементы делятся на две группы. К первой относятся те из них, которые, как правило, остаются в твердом растворе, а ко второй — элементы, соединения которых с основными компонентами или с другими примесями могут присутствовать в материале в виде самостоятельных фаз (сульфиды, карбиды, нитриды или оксиды).

Примеси первого типа могут оказывать заметное влияние на характеристики сталей, в том числе и на их химическую стойкость,

благодаря их сегрегации на поверхности и по границам зерен. К этим примесям относятся, например, фосфор, бор и кремний.

Углерод отрицательно влияет на стойкость сталей против ПК. Отрицательное его действие реализуется как при нахождении в твердом растворе (закаленное состояние сталей), так и в виде карбидов или карбонитридов. Даже при относительной химической устойчивости наличие карбидов увеличивает степень гетерогенности стали. Выделение карбидов при отпуске также может сопровождаться обеднением хромом и молибденом смежных участков твердого раствора и ослаблением их стойкости против ПК.

Мартенсит, не содержащий углерода, обладает низкой кавитационной стойкостью.

Вследствие высокого содержания никеля мартенсито-стареющие стали общего назначения (типа Н18К3М4Т, Н18Ф6М6, Н16К11М3Т2, Н8К18М14 и др.) по коррозионной стойкости (без нагрузки) превосходят высокопрочные конструкционные низколегированные стали, а по сопротивлению коррозии под напряжением уступают им. Область пассивного состояния и скорость растворения в пассивном состоянии для мартенсито-стареющих сталей на основе Fe — Cr — Ni и Fe — Cr — Co одинакова, но переход в пассивное состояние в сталях с кобальтом происходит труднее. Отпуск ниже и выше температуры максимального упрочнения стали не влияет на электрохимическое поведение сталей, что связано в основном с низким содержанием углерода. Легирование этих сталей молибденом существенно облегчает пассивацию, облагораживает стационарный и критический потенциал, уменьшает критический ток в 20–65 раз.

Легирование железа хромом сопровождается, с одной стороны, заметным увеличением скорости анодного растворения при потенциалах, соответствующих активному состоянию, и, следовательно, снижением его коррозионной стойкости в восстановительных средах, а с другой — снижением критического тока пассивации более чем в 100 раз, смещением критического потенциала пассивации в сторону отрицательных значений более чем на 0,7 В и, наконец, снижением скорости растворения в пассивном состоянии на 3–4 порядка величины. Существенно, что такое улучшение пассивационных характеристик имеет место в сравнительно узком интерва-

ле изменений концентраций хрома: уже при его содержании 13 % пассивационные характеристики и скорость растворения сплава в пассивном состоянии приближаются к соответствующим характеристикам для чистого хрома. Достаточное количество хрома в стали (12 % и выше) сильно замедляет рост трещины, поскольку в этом случае релаксация напряжений облегчается вследствие уменьшения активности углерода из-за связывания его в карбиды. Кроме того, при этом увеличивается пассивирующее действие хрома.

С точки зрения коррозионной стойкости оптимальное содержание Cr в стали составляет 12–14 %. Такой уровень легирования Cr обеспечивает легкую пассивацию поверхности во многих агрессивных средах, связанных с производством нефтехимических продуктов, а также в воде высоких параметров. При повышении содержания Cr более 12 % коррозионная стойкость практически не увеличивается. Вместе с тем в этом случае имеет место проявление склонности стали к охрупчиванию и снижению прочности в связи с формированием в структуре значительного количества ферритной составляющей. 13–14%-ные хромистые стали с частичным $\gamma \rightarrow \alpha$ (M)-превращением относят к мартенсито-ферритным. По структуре мартенсито-ферритные стали соответствуют сплавам Fe – Cr.

К аустенито-мартенситному классу в соответствии с ГОСТ 5632-72 относятся стали, имеющие структуру аустенита и мартенсита, количество которых можно изменить в широких пределах. К этому классу относятся стали, химический состав которых выбран с соотношением легирующих элементов, обеспечивающих начало мартенситного превращения при 20–60 °С. К представителям этого класса можно отнести стали 07X16H6, 08X17H5M3, 09X15H8Ю и др. Аустенито-мартенситные стали, как правило, имеют преимущественно аустенитную структуру с некоторым (обычно не более 20 %) количеством мартенсита и δ -феррита, причем соотношение этих структурных составляющих достаточно легко изменяется в широких пределах в результате термической и механической обработок вследствие недостаточной стабильности аустенита.

Важнейшая особенность аустенито-мартенситных сталей по сравнению с мартенсито-старееющими – возможность большего легирования хромом, что обеспечивает их повышенную коррозионную стойкость.

Возможность применения аустенито-мартенситных и мартенсито-старееющих сталей определяется стойкостью против общей и межкристаллитной коррозии сварных соединений. При сварке сталей с повышенным содержанием углерода в зоне термического влияния наблюдается образование карбидной сетки, приводящей к межкристаллитной коррозии. Восстановление коррозионной стойкости достигается только после полного цикла термической обработки изделия после сварки.

Стали аустенито-мартенситного класса имеют пониженную сопротивляемость питтинговой коррозии.

Стали аустенито-мартенситного класса имеют после закалки с температур, достаточных для растворения карбидов, высокую коррозионную стойкость, определяемую прежде всего высоким содержанием хрома. Сварные соединения имеют равную коррозионную стойкость с основным металлом.

Стали аустенито-мартенситного класса 09X15H8Ю, 07X16H6, 08X17H5M3 согласно ГОСТ 6032-84 после полного цикла термообработки стойки также против МКК. Вместе с тем при нагреве выше 500 °С наблюдается интенсивное падение стойкости против МКК в связи с выделением по границам бывших аустенитных зерен карбидов, богатых хромом.

Холодная пластическая деформация сталей аустенито-мартенситного класса, при которой образуется до 75 % мартенсита, не уменьшает склонность стали к общей и МКК.

Возможность использования высокопрочных сталей в агрессивных средах в значительной мере определяется их сопротивлением КР. Экспериментальные данные указывают на относительно низкую чувствительность стали типа X16H7M2Ю к КР по механизму водородного охрупчивания.

Имеются доказательства того, что аустенитные стали, несмотря на их прекрасное сопротивление общей коррозии, особенно подвержены коррозионно-усталостным разрушениям вследствие плохой удельной проводимости и высокого коэффициента теплового расширения.

Одним из основных видов коррозии нержавеющей сталей является щелевая коррозия, которая обычно возникает, когда в по-

верхностные слои нержавеющей стали попадают частицы железа, например, в процессе обработки стали инструментами из углеродистой или низколегированной стали или при шлифовке поверхности стали кругом, который до этого использовался при обработке углеродистой стали, или при дробеструйной обработке поверхности нержавеющей стали крошкой из углеродистой стали либо стеклянной крошкой, которую до этого использовали при обработке поверхности углеродистой стали. Более электроотрицательные частицы железа с большей по площади поверхностью нержавеющей стали, окружающей эти частицы, образуют гальванопару, вызывающую коррозию нержавеющей стали.

Щелевую коррозию могут вызывать также примеси, попавшие в поверхностные слои нержавеющей стали в процессе сварки либо при нагревании сталей на воздухе. Поверхность стали покрывается слоем оксида железа, в результате поверхностные слои стали обедняются оксидом хрома.

Окалина, образующаяся при сварке либо при термообработке, представляет собой оксиды Fe, Ni, Cr, обедненные хромом и обладающие более низкой коррозионной стойкостью, чем основной металл.

При высоком содержании углерода в нержавеющей стали и нестабилизированной структуре существует опасность МКК.

Склонность к питтингообразованию определяется химическим составом и гетерогенностью структуры пассивного слоя, а также степенью обеднения по сравнению с основным металлом легирующими компонентами. В качестве факторов, определяющих стойкость против питтинговой коррозии нержавеющей сталей, указаны: микроструктура поверхности в области сварного шва, включения, внедрения и примеси, поверхностные оксиды, внутренние напряжения в сварных швах, геометрия поверхности, дефекты и щели.

Включения, примеси, щели и геометрические дефекты вызывают локальное снижение стойкости пассивного слоя против питтинговой коррозии и являются центрами инициирования питтингов.

Склонность нержавеющей стали к МКК зависит главным образом от состава стали, условий термической обработки, режимов сварки и характера коррозионной среды и проявляется при нагреве в температурном интервале 450–850 °С. При этом большое значение имеет время выдержки в указанном интервале температур.

Имеется три основных типа нержавеющей стали: мартенситные и ферритные, содержащие от 11 до 18 % Cr, и аустенитные, содержащие от 17 до 26 % Cr и от 8 до 11 % Ni.

Высокая коррозионная стойкость нержавеющей стали связана почти исключительно с тем, что в самых разнообразных внешних условиях эти стали находятся в состоянии пассивности. Рабочая гипотеза природы пассивности, принятая многими для нержавеющей стали, состоит в том, что пассивная пленка является, по существу, оксидом.

Коррозионная стойкость любой нержавеющей стали максимальна тогда, когда материал является однофазным и однородным. В этом случае коррозия в кислых растворах носит преимущественно равномерный характер, за исключением влияния ориентации зерен и, возможно, появления ямок травления. Вместе с тем в очень сильных окислительных растворах заведомо однородные аустенитные стали могут подвергаться МКК, которая, как полагают, связана с сегрегацией некоторых элементов внедрения на границах зерен.

Наиболее широко применяется сталь с содержанием 18 % хрома и 8 % никеля и с небольшим содержанием углерода (до 0,2 %). Такие стали относят к типу 18-8. Имея высокую коррозионную стойкость при повышенной прочности и пластичности и хорошую свариваемость, хромоникелевые нержавеющей стали нашли широкое применение для изготовления аппаратуры нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов.

Аустенито-ферритные стали имеют структуру аустенита с содержанием феррита 40–60 %. Двухфазные нержавеющей стали обычно содержат в среднем 50 % аустенита и 50 % феррита. Это соотношение контролируют добавкой легирующих компонентов и тщательной выдержкой режима термообработки при изготовлении сталей.

Дуплексная нержавеющей сталь – сорт стали с двухфазной аустенито-ферритной структурой, в которой одна из фаз составляет не менее 30 % по объему. Благодаря повышенному сопротивлению вязкому механическому разрушению и коррозионной устойчивости дуплексные нержавеющей стали находят широкое применение как конструкционные материалы в нефте- и газодобывающей промышленности.

Дуплексные нержавеющей стали имеют отдельные преимущества по сравнению с обычной аустенитной нержавеющей сталью.

лю: они почти в два раза прочнее, содержат вдвое меньше никеля, чем обычные аустенитные стали. Дуплексные нержавеющие стали представляют собой семейство сортов с широким спектром коррозионной устойчивости. В них обычно больше хрома, чем в коррозионно-стойких аустенитных нержавеющих сталях, при содержании молибдена до 4,5 %, с наличием молибдена — что повышает сопротивление хлоридному питтингообразованию и хлоридному коррозионному растрескиванию. Двухфазные нержавеющие стали с аустенито-ферритной структурой при соотношении фаз, близком к 1:1, обладают высокой стойкостью к хлоридному коррозионному растрескиванию (как ферритные нержавеющие стали), хорошей прочностью и высоким сопротивлением к другим видам коррозии (как аустенитные нержавеющие стали). Однако после сварки из-за возможного нарушения соотношения фаз аустенит/феррит в сварном шве и зоне термического влияния коррозионная стойкость может резко снижаться, питтинги преимущественно образуются по выделениям ферритной фазы.

При сварке, тем не менее, они теряют оптимальные балансы аустенита и феррита, при этом коррозионная устойчивость и прочностные показатели снижаются. Эти свойства могут быть восстановлены послесварочной термической обработкой.

Склонность к КР нержавеющих мартенситных хромоникелевых сталей определяется их структурой, которая состоит из мартенсита отжига, свежего (вторичного, образовавшегося при распаде остаточного аустенита) мартенсита и остаточного аустенита. Чем выше содержание хрома и ниже содержание никеля, тем больше объем мартенсита отжига и меньше объем свежего мартенсита. Формирование двойной (дуплексной) структуры нержавеющей стали имеет решающее значение для их сопротивления КР. Представляется, что сплавы с ОЦК-решеткой (феррит и мартенсит) более устойчивы к КР, чем с ГЦК-решеткой (аустенит), и некоторые композиции фаз с ОЦК-решеткой совершенно устойчивы к КР. Поведение двойных сплавов, по-видимому, зависит от сопротивления коррозии самой фазы с ОЦК-решеткой и распределения этой фазы; вероятно, к сплавам, устойчивым к КР, можно отнести сплавы систем, не имеющих непрерывно расположенной аустенитной фазы, а имеющих фазу с ОЦК-решеткой, которая устойчива к коррозионному растрескиванию.

Решающую роль в КР играет стабильность пассивирующих слоев, зависящая от микроэлектрохимических пар, образующихся в многофазной структуре.

По сравнению с аустенитными аустенито-ферритные стали системы Fe – Cr – Ni обладают:

- 1) более высокой стойкостью против МКК;
- 2) более высокой стойкостью против КР в хлорсодержащих и щелочных средах.

Особенности МКК в аустенито-ферритных сталях определяются наличием в них по крайней мере двух структурных составляющих и зависимостью соотношения этих структурных составляющих от температуры нагрева. Температурно-временная область склонности к МКК этих сталей лежит внутри области выделения карбидов, что хорошо согласуется с представлениями об МКК по механизму обеднения. Если объединить представления ряда авторов, то положительная роль феррита заключается в следующем:

- увеличение протяженности границ зерен способствует уменьшению концентрации карбидов на этих границах;
- повышенное содержание хрома в феррите облегчает выравнивание концентрации хрома в обедненной зоне;
- преимущественное выделение карбидов на границе аустенит – феррит затрудняет образование непрерывной карбидной сетки.

Аустенито-ферритные стали наряду с повышенной стойкостью против МКК обладают удовлетворительной стойкостью против питтинговой и щелевой коррозии.

Одним из преимуществ аустенито-ферритных сталей по сравнению с аустенитными наряду с повышенной устойчивостью против МКК является их повышенная сопротивляемость коррозионному растрескиванию в хлорсодержащих средах.

Разрушение аустенито-ферритных сталей при КР начинается транскристаллитно, перпендикулярно направлению растягивающих напряжений. Однако при последующем развитии трещина может ветвиться вдоль направления растяжения по границе аустенит – феррит. В стали с преобладанием аустенитной структуры наличие феррита в аустенитной матрице может затормозить или изменить направление развития трещины.

Влияние состава двухфазных сталей (в основном вариации составов типа 08X22H6T и 08X21H6M2T или 21–25 % Cr, 4–7 % Ni с добавкой молибдена, азота и содержания в них феррита) на скорость ПК носит неоднозначный характер. Стойкость против ПК – сложная функция содержания хрома, никеля, молибдена и азота, проявляющих свое действие в соответствии с их распределением по фазам и в то же время влияющих на стойкость против ПК опосредованно через структурный фактор, так как от соотношения хрома, никеля, молибдена, а также углерода и азота зависит содержание ферритной составляющей в структуре стали.

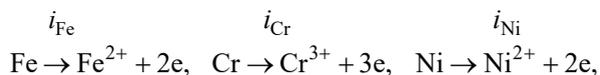
За ухудшение коррозионной стойкости аустенито-ферритного материала всегда ответственна аустенитная фаза. Коррозионная стойкость двухфазных аустенито-ферритных сталей решающим образом зависит от соотношения аустенит/феррит (γ/α), от распределения легирующих элементов и от процессов выделения вторичных фаз. Величина γ/α определяется хромовым и никелевым эквивалентами:

$$Cr_{\text{ЭКВ}} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \% Si + 0,5 \% Nb,$$

$$Ni_{\text{ЭКВ}} = \%Ni + 30 \% N + 30 \% C + 0,5 \% Mn.$$

К наиболее распространенному аустенитному классу относятся стали и сплавы на железоникелевой и никелевой основах с матричной ГЦК-решеткой. Недостатком аустенитных сталей является склонность к межкристаллитной коррозии, коррозионному растрескиванию и точечной коррозии. Для уменьшения склонности к межкристаллитной коррозии аустенитные стали дополнительно легируют титаном и ниобием или уменьшают в них содержание углерода ниже 0,1 %.

Растворение твердых растворов представляет собой сложный процесс, состоящий из нескольких параллельных электродных реакций, каждая из которых относится к растворению одной определенной компоненты и характеризуется своими особенностями и закономерностями. Например, процесс растворения в активном состоянии трехкомпонентного сплава Fe – Cr – Ni состоит из трех параллельных анодных реакций:



а его скорость i представляет собой сумму скоростей этих реакций:

$$i = i_{\text{Fe}} + i_{\text{Cr}} + i_{\text{Ni}}$$

Вопрос о влиянии легирующих элементов особенно важен для нержавеющей стали, применяющихся не только в пассивном, но часто и в активном состоянии (рис. 4.3).

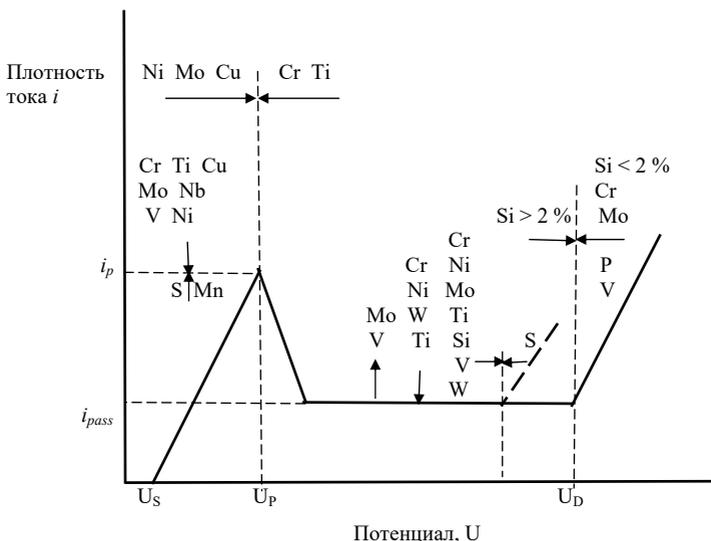


Рис. 4.3. Влияние легирующих элементов на способность стали к пассивированию

Исследования о влиянии состава стали на характер выделения включений χ -фазы и соединения P показали, что значительное влияние на морфологию и скорость выделения включений χ -фазы оказывает содержание Si, тогда как на скорость выделения включений соединения P оказывают влияние P, Mn, Cu, Si. С уменьшением содержания Si в стали предотвращается выделение включений χ -фазы по границам зерен.

Первоначально азот использовался как недефицитная аустенизирующая добавка, заменяющая часть никеля в стали. Затем было обнаружено, что он имеет другие достоинства, в частности, способствует повышению прочности и устойчивости стали к питтингообразованию и коррозионному растрескиванию под напряжением. Азот также вызывает образование аустенита из феррита при более

высокой температуре, способствуя восстановлению приемлемого баланса аустенита и феррита в условиях термомеханического цикла сварки. Влияние азота на стойкость нержавеющей стали к щелочной коррозии объясняется торможением выпадения интерметаллической фазы при термообработке сталей в диапазоне температур от 704 до 824 °С. Этот эффект может быть использован при проведении плакирования высоколегированных нержавеющей сталей путем горячей прокатки.

Существует мнение, что хромистые коррозионно-стойкие стали с 13–17 % Cr невосприимчивы к хлоридному КР. Отсутствие КР хромистых сталей в упомянутых высокоагрессивных растворах связано, очевидно, с пониженной устойчивостью пассивного состояния и с делокализацией растворения. Установлено, что увеличение сопротивления к кавитационному разрушению стали повышается с увеличением содержания хрома до 9 %. Отмечено, что высоконикелевые стали (стабильный аустенит) обладают меньшей стойкостью к кавитационному разрушению, чем хромомарганцевые аустенитные стали (нестабильный аустенит). Это, по-видимому, связано с повышением прочности поверхностного слоя металла в хромомарганцевых сталях вследствие распада нестабильного аустенита на мартенсит при механических воздействиях.

Высокое содержание Mo и Ni в аустенитных и двухфазных сталях обуславливает их высокую стойкость к локальной коррозии. Введение в состав хромоникелевых сталей типа X18Ni10 2–4 % молибдена значительно повышает коррозионную стойкость изделий в средах восстановительного характера повышенной агрессивности в связи с облегчением процесса пассивации. Присадка в хромоникелевую сталь молибдена увеличивает химическую стойкость стали по отношению к растворам, содержащим ионы хлора, и к неокислительным средам (горячие растворы сернистой кислоты, фосфорная и уксусная кислоты при кипении и др.).

Молибден помимо общего увеличения химической стойкости стали снижает также склонность последней к МКК, но не устраняет ее полностью. Поэтому кроме молибдена вводят в сталь титан.

Молибден является ферритообразующим элементом и изменяет структуру хромоникелевой стали, действуя аналогично хрому, в свя-

зи с чем для сохранения аустенитной структуры необходимо большее содержание никеля (на 2–4 %) по сравнению со сталью типа 18-8.

Существует несколько точек зрения на причины склонности нержавеющей сталей к МКК. Наиболее обоснованной причиной возникновения МКК нержавеющей сталей следует считать обеднение хромом границ зерен вследствие выделения при отпуске на границах зерен фаз, богатых хромом: карбидов или карбонитридов хрома, хромистого феррита, интерметаллических соединений, например σ -фазы. В хромоникелевых сталях типа X18H10 в интервале 500–950 °С происходит выделение карбидов типа $Cr_{23}C_6$ по границам зерен. Известно, что выпадение хромистых карбидов сначала происходит на границах зерен аустенита. Это объясняется более легкими условиями формирования вторичной фазы в местах несовершенства структуры (гетерогенное зарождение фазы).

В образовании карбида хрома $Cr_{23}C_6$ на границе зерен участвует практически весь избыточный углерод, успевающий продиффундировать даже из глубинных объемов зерна, а хром, входящий в состав карбида, потребляется только из приграничных объемов зерна, так как скорость его диффузии в сотни раз меньше скорости диффузии углерода. В результате такой концентрационной избирательности процесса зарождения карбидов хрома в аустените содержание хрома в приграничных объемах зерен может оказаться менее 12 %, то есть ниже того предела, который обеспечивает коррозионную стойкость стали в агрессивных условиях. Приграничные объемы металла становятся анодными по отношению к телу зерен и являются очагами ускоренного разрушения при контакте с коррозионной средой.

Размеры частиц карбидов, выпадающих при сенсбилизации аустенитных сталей, близки к 10^{-4} см. Объем частицы карбида 10^{-12} см³ и масса $M = \rho \cdot 10^{12}$ г $\cong 6,97 \cdot 10^{-12}$ г ($\rho = 6,97$ г/см³ – плотность карбида хрома); L – диаметр сферы обедненного хромом аустенитного зерна, см:

$$L \cong 1,2 \cdot 10^{-4}.$$

Массовая доля углерода в карбиде C_k составляет

$$(100 \cdot 6 A_C) / (23 A_{Cr} + 6 A_C) = 6,58 \text{ \%}.$$

Если содержание углерода C_a в исходном аустените 0,1 %, то протяженность зоны, откуда углерод был израсходован на образование карбида δ , см, составит

$$\delta = (C_K / C_a)L = (6,58 / 0,1)1,2 \cdot 10^{-4} = 7,8 \cdot 10^{-3}.$$

Для того чтобы углероду продиффундировать на такое расстояние, понадобится время τ_c , которое может быть оценено по следующей зависимости:

$$\begin{aligned} \tau_c &\cong \delta^2 / D = (7,8 \cdot 10^{-3})^2 / [0,07 \exp(-106,2 / RT)] = \\ &= (7,8 \cdot 10^{-3})^2 / (0,07 \cdot 9,5 \cdot 10^{-7}) = 911 \text{ с}, \end{aligned}$$

где $D = 0,07 \exp(-106,2/RT)$ – коэффициент диффузии углерода в аустените. При температуре 650 °С в течение 360 с аустенитная сталь с содержанием углерода 0,1 % становится склонной к МКК. Чем выше содержание углерода в стали, тем за меньший промежуток времени при выдержке в области температур 400–800 °С сталь становится склонной к МКК. Минимальное время (8 с) до появления склонности к МКК при выдержке в области температур 500–700 °С следующим образом зависит от содержания углерода в пределах 0,016–0,1 %:

$$\lg \tau = -3,85 - 5,4 \lg C.$$

Для того чтобы содержание хрома в обедненных им областях выровнялось до исходного, необходимо, чтобы хром из областей аустенита, где он находится в исходном состоянии, продиффундировал в обедненные хромом области аустенита на расстояние $L \cong 1,2 \cdot 10^{-4}$ см. На это потребуется время τ_1 :

$$\tau_1 = (1,2 \cdot 10^{-4})^2 / \left\{ 5 \cdot 10^{-6} \exp \left[125 / (8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 923) \right] \right\} = 3,5 \cdot 10^4 \cong 10 \text{ ч}.$$

Экспериментально установлено, что аустенитная сталь, склонная к МКК после выдержки при температуре 650 °С, при дальнейшем пребывании при этой температуре в течение 30–40 ч перестает быть склонной к МКК. Длительность выдержки τ , после которой в стали, содержащей 0,02–0,1 % углерода, восстанавливается стойкость к МКК, следующим образом зависит от температуры t :

$$\lg \tau = 83,3 - 27,7 \lg t.$$

Если содержание углерода в стали составляет 0,02 %, то протяженность зоны, откуда углерод будет израсходован на образование карбидов, составит

$$\delta_1 = (0,58 / 0,02) \cdot 1,2 \cdot 10^{-4} = 0,04 \text{ см.}$$

Оценим, при какой минимальной температуре при выдержке в 1000 ч сталь с массовой долей углерода 0,02 % станет склонной к МКК. При этом воспользуемся зависимостью

$$3,6 \cdot 10^6 = (0,04)^2 / \{0,07 \exp[-106,2 / (8,3 \cdot 10^{-3} T)]\}$$

Отсюда

$$T = 677 \text{ K} = 404 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Сенсибилизация сопровождается ускоренным растворением границ зерен, обедненных хромом. Однако скопление карбидов или посторонних включений на границах зерен также может вызвать межкристаллитное разрушение.

Сенсибилизация нержавеющей стали (20 Cr-12Ni-1,5 Mn-0,5 Si-0,025 SnP-0,06 C) вызывает относительно однородное обеднение границ хромом.

Следует отметить, что «анодность» границ зерен вызывается не только обеднением их хромом, ушедшим на образование вторичных карбидов. Она вызывается или усиливается и напряжениями, возникающими на границе раздела «матрица – карбид хрома» вследствие концентрационного и размерного несоответствия при формировании выпадающей вторичной фазы.

Однако, как отмечает В. Чигал, в некоторых случаях причиной МКК могут явиться и другие выделившиеся фазы, не обладающие достаточной стойкостью в данной агрессивной среде даже в начальной стадии образования, когда они с трудом обнаруживаются.

Возникновение склонности к межкристаллитной коррозии и скорость МКК зависят в первую очередь от содержания углерода в твердом растворе. При исследовании МКК нержавеющей сталей в растворах серной кислоты обнаружена строгая зависимость между содержанием углерода в стали и ее склонностью к сенсибилизации. Ниже критического значения содержания углерода сенсибилизирующий отжиг не вызывает образования карбидных выделений и сталь остается иммунной к МКК. Склонность к МКК аустенитных хромоникелевых сталей можно ослабить или полностью устранить уменьшением содержания углерода в них ниже 0,005 %. Однако в настоящее время еще нет технологии производства стали, гаранти-

рующей такое низкое содержание углерода при серийной поставке. Минимальное гарантированное содержание углерода в аустенитных сталях и сплавах в настоящее время составляет 0,02–0,03 %.

Известно, что высокой стойкостью к МКК по зонам термического влияния сварных швов обладают аустенитные нержавеющие стали с содержанием С менее 0,025 %. При введении в эти стали Мо 2–3 % улучшается стойкость к питтинговой коррозии в присутствии ионов хлора. В случае термообработки стали при температуре 600–750 °С вследствие выпадения по границам зерен включений фаз σ , χ и Лавеса (Fe_2Mo) и соединения Р (Ni_3P_2) стойкость к МКК значительно ухудшается.

Широко распространенная сталь типа X18H10 (X18H10T) не обладает высокой стойкостью против ПК. Легирование сталей никелем приводит к уменьшению скорости ПК. Никель в сталях от 1X18H9 до 1X18H23 сдвигает потенциал анодного растворения в положительную сторону и тем повышает их стойкость в активном состоянии. Высокая сопротивляемость коррозионному растрескиванию во многих средах обеспечивается при введении в хромоникелевые аустенитные сплавы 40–50 % никеля. Однако в этом случае сплавы, как нестабилизированные, так и стабилизированные титаном или ниобием, проявляют большую склонность к МКК, чем, например, стали типа 18-8.

Плоское скопление дислокаций образуется при блокировке их у какого-либо препятствия. Дислокация может обойти препятствие поперечным скольжением. Увеличение содержания никеля в аустенитной стали облегчает поперечное скольжение. Это обстоятельство снижает вероятность образования плоского скопления дислокаций и, соответственно, увеличивает стойкость аустенитных коррозионно-стойких сталей к коррозионному растрескиванию. При содержании никеля (40–50) % дислокации обходят поперечным скольжением препятствия, находящиеся в зерне аустенита, и достигают его границ. Обойти поперечным скольжением границу зерна дислокация не может. Вследствие этого дислокации скапливаются на границе зерен. При этом на границе зерен образуются зародыши трещин и происходит межкристаллитное коррозионное растрескивание, характерное для сталей с высоким содержанием никеля и сплавов.

При уменьшении содержания никеля до 9–10 % в стали появляется α -фаза с ОЦК-решеткой. В кристаллической ОЦК-решетке поперечное скольжение дислокаций облегчено. В связи с этим при уменьшении содержания никеля ниже 9–10 % стойкость стали к коррозионному растрескиванию возрастает. Следует иметь в виду, что при низком содержании никеля сталь в хлоридсодержащих средах будет находиться в активном состоянии и скорость коррозии ее будет велика.

Аустенитные стали, содержащие более 30–40 % никеля, стойки к коррозионному растрескиванию. Уменьшение содержания никеля снижает склонность к растрескиванию аустенитных нержавеющей сталей (рис. 4.4). Максимальная склонность аустенитных нержавеющей сталей к коррозионному растрескиванию наблюдается при содержании никеля 8–10 %. С увеличением содержания никеля стойкость к коррозионному растрескиванию возрастает, и при 45 % никеля сплавы не склонны к этому виду разрушения.

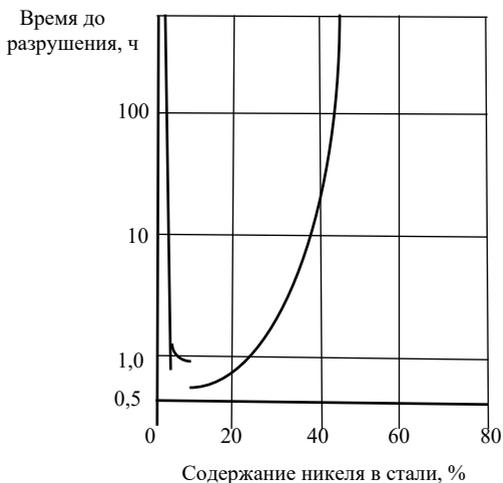


Рис. 4.4. Зависимость коррозионного растрескивания от содержания никеля в стали

Марганец ухудшает окалиностойкость сталей, а также увеличивает скорость коррозии хромомарганцевых сталей в окислительных средах. Стойкость сталей в азотной кислоте уменьшается по

мере повышения содержания марганца, так как этот элемент не склонен к пассивации.

По-видимому, резкое ослабление стойкости хромоникелевых аустенитных сталей против ПК обусловлено образованием марганцесодержащих сульфидов, дальнейший же рост содержания марганца (выше 0,4–0,6 %) дает ослабление стойкости против ПК уже за счет роли марганца как легирующего элемента, входящего в твердый раствор. Меняются также и свойства самих сульфидов, так как в них возрастает содержание марганца. Микроскопические исследования показали, что питтинги возникают исключительно в местах выхода на поверхность низкомарганцовистых (0,2–0,3 % Mn) сталей неметаллических включений. На ранних стадиях коррозия локализуется в узких участках металлической матрицы, непосредственно прилегающих к неметаллическим включениям. Предпочтительными местами зарождения питтингов являются включения сульфида марганца в промышленных сталях и комплексные оксидо-сульфиды марганца в модифицированных сталях.

В Ti-содержащих сталях предпочтительными местами зарождения питтингов являются сульфиды TiS_x , однако потенциал питтингообразования этих сталей оказывается выше, чем остальных.

Нестабилизированные ферритные нержавеющие стали с высоким содержанием C + N подвержены МКК. Добавки стабилизирующих элементов повышают их коррозионную стойкость и улучшают механические свойства. Предполагается, что для ферритных сталей количество стабилизирующих элементов должно определяться соотношениями:

$$Nb : C + N = (8 - 11) : 1$$

$$Ti : C + N = (6 - 10) : 1.$$

При стабилизации смесью Ti и Nb их соотношение должно быть равно:

$$Nb:Ti = 2:1 = 0,3 \% Nb + 0,15 \% Ti.$$

Такое количество Nb практически равно требуемому для образования соединения $Nb_4(CN)_3$; выделение фазы Лавеса Fe_2Nb не происходит.

Медь значительно подавляет активное растворение ферритной нержавеющей стали вследствие того, что обогащает поверхностные

слои стали и равномерно покрывает ее поверхность. Вместе с тем в пассивной области поверхностный слой металлической меди растворяется в растворе серной кислоты в виде двухвалентных ионов, что существенно уменьшает стабильность пассивной пленки.

Влияние легирующих добавок нельзя автоматически переносить от одного класса сталей к другому. Например, титан снижал, а азот повышал коррозионную стойкость аустенитных сталей, в то время как для ферритных сталей наблюдалась противоположная зависимость.

Кроме эффектов, обусловленных составом сталей в области, по существу ограниченной структурой аустенита, имеются эффекты, связанные с микроструктурой стали, некоторые из которых в определенной степени также зависят от состава.

Резко выраженное влияние структурного фактора на ПК не установлено. Принято считать, что аустенитная структура несколько более стойка против ПК. На это косвенно указывают факты понижения стойкости (например, уменьшение потенциала питтингообразования на 60–90 мВ) при появлении в структуре аустенитной стали δ -феррита (при термической обработке) и мартенсита (при деформации). Однако понижение стойкости связано не с наличием δ -фазы как структуры, а с локальным изменением химического состава аустенита и появлением фазы иного, чем аустенит, состава (феррит, мартенсит). Благодаря этому питтингообразование идет предпочтительно на межфазных границах (границах зерен аустенит – мартенсит). Питтинговая коррозия часто обусловлена включениями MnS, щелевая коррозия двухфазных сталей может зарождаться в зонах обедненных хромом, окружающих осажденные частицы нитридов, а межкристаллитная коррозия часто распространяется вдоль границ зерен карбидов. Обогащение твердого раствора хромом повышает стойкость сталей к питтинговой и щелевой коррозии. Включения сульфидов и δ -феррита в аустенитной нержавеющей стали являются преимущественными центрами питтинговой коррозии.

Зарождение питтинговой коррозии может протекать также вокруг осажденных карбидов в зонах, обедненных хромом, и вокруг осажденных частиц σ - или χ -фазы в зонах, обедненных хромом и молибденом. Небольшие количества δ -феррита в аустенитной стали действуют положительно. Наблюдаемое улучшение в этом случае

в некоторой степени зависит от состава сталей так же, как и от распределения вторых фаз. Некоторые стали с приблизительно равными количествами δ -феррита и аустенита чрезвычайно устойчивы к растрескиванию. Небольшие количества мартенсита вредны, особенно при низких напряжениях. Содержание в стали довольно больших количеств δ -феррита может вызвать значительное повышение сопротивления коррозионному растрескиванию. Последнее зависит как от состава стали, так и от распределения фаз.

Если содержание углерода, азота и молибдена низкое, то стали, содержащие большие количества мартенсита, очень устойчивы к коррозионному растрескиванию, но в отличие от феррито-аустенитных сталей устойчивость к растрескиванию мартенсито-аустенитных сталей в очень сильной степени зависит от термической обработки. Величина зерна обычно изменяется в результате закалки с различных температур. С увеличением размера зерна возрастает склонность сталей к МКК. Однако при закалке с различных температур изменяется не только величина зерна, но и другие факторы, воздействующие на МКК: химический состав твердого раствора и количество дефектов в кристаллической решетке, сильно влияющие на скорость диффузионных процессов. Поэтому такие данные не являются строгими, выявляющими действие только одного фактора.

Крупнозернистые промышленные высоконикелевые сплавы типа Х20Н45 в закаленном и деформированном состояниях более восприимчивы к МКК по сравнению с мелкозернистыми, что объясняется, во-первых, уменьшением общей протяженности границ зерен, а следовательно, увеличением плотности выделений хромистых карбидов по границам зерен, во-вторых, частичным растворением карбонитридов ниобия в процессе роста зерен при 1250 °С вместо 1050 °С и, в-третьих, большей пересыщенностью твердого раствора углеродом при температурах старения.

Хромоникелевые аустенитные нержавеющие стали при деформации в холодном состоянии частично или полностью превращаются в мартенситные. Так как по составу мартенсит не отличается от аустенита, из которого он образовался, то превращение аустенита в мартенсит в результате местного снижения содержания углерода и хрома не оказывает существенного влияния на общую коррозион-

ную стойкость, за исключением коррозии в активном состоянии, и, очевидно, на склонность к МКК. Все это свидетельствует о том, что мартенсит, образующийся при наклепе, не является главной причиной склонности нержавеющей стали к МКК.

При определенной степени деформации аустенитной стали выпадает α -фаза. При этом стойкость стали к растрескиванию увеличивается. При малых степенях деформации α -фаза не выпадает. В связи с этим с ростом степени деформации до 10 % стойкость аустенитной стали к коррозионному растрескиванию снижается.

Аустенитные нержавеющие стали обнаруживают наибольшую устойчивость к ПК в закаленном состоянии. Отпуск нержавеющей аустенитных сталей в области температур, вызывающих склонность к МКК (650 °С), значительно понижает также их стойкость к ПК. Снижение коррозионной стойкости сталей после отпуска может быть связано с обеднением границ зерен хромом в результате выпадения карбидов хрома. Зоны, обедненные хромом, в связи с тем что они больше склонны к ПК, могут стать местами преимущественного возникновения питтингов. Поэтому, например, сварные швы на нержавеющей сталях могут иметь повышенную склонность к ПК.

Влияние микроструктуры нержавеющей сталей на их коррозионное поведение схематически показано на рис. 4.5. Крупнозернистая сталь обладает большей склонностью к МКК, чем мелкозернистая.

Если сталь не содержит сильных карбидообразователей, таких как титан, ниобий и молибден, то в процессе высокотемпературного отпуска (его называют провоцирующим) по границам зерен стали выпадают только хромсодержащие карбиды. Это приводит к обеднению границ зерен хромом (т. е. металлом, наиболее склонным к пассивации) и делает их самыми уязвимыми участками поверхности. В результате сталь (особенно зоны сварных соединений) становится склонной к межкристаллитной коррозии в кислых слабоокислительных средах, а в нейтральных хлорсодержащих средах — также к межкристаллитному коррозионному растрескиванию и межкристаллитному питтингу.

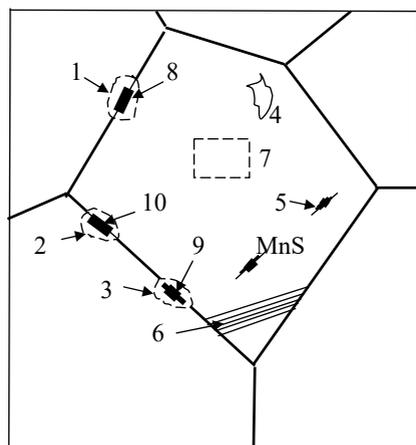


Рис. 4.5. Влияние микроструктуры на коррозионное поведение нержавеющей стали: 1 – зона, обедненная хромом (двухфазная сталь); 2 – зона, обедненная хромом и молибденом; 3 – зона, обедненная хромом; 4 – δ -феррит (аустенит); 5 – первичная α -фаза (феррит); 6 – полоса скольжения; 7 – твердый раствор; 8 – нитрид; 9 – карбид; 10 – σ - или χ -фаза

Ниобий сильно обогащает поверхность стали в период активного растворения, но подавляет активное растворение не столь эффективно, как Мо или Си. Легирование ниобием обеспечивает относительную стойкость сварных соединений против межкристаллитной коррозии.

Значительное количество Сг всегда обогащает пассивную пленку независимо от присутствия в стали других легирующих элементов, причем легирующие элементы слегка повышают обогащение пассивной пленки хромом и уменьшают толщину пассивной пленки. Совместное влияние пассивирующего воздействия хрома и однородной аустенитной структуры придает хромоникелевой нержавеющей стали высокую коррозионную стойкость.

Из исследованных легирующих добавок Мо наиболее активно подавляет активное растворение и повышает стабильность пассивной пленки. По сравнению с основным металлом пассивная пленка обеднена Мо.

Рассматривая процесс коррозии двухфазных нержавеющей сталей, следует учитывать возможность их перехода в пассивное состо-

яние. Если более сильно корродирующая фаза находится в структуре в виде отдельных, не связанных между собой зерен, то можно допустить некоторое ее количество, не опасаясь, что это приведет к значительному коррозионному повреждению стали. Если же эта фаза создает в структуре более или менее связанную сеть, то ее растворение приведет к очень сильному коррозионному повреждению, проникающему в глубину материала. Это осложняется на практике тем, что нержавеющие стали наряду с хромом содержат углерод, азот и другие элементы. Таким образом, все присутствующие в структуре фазы, их состав и распределение являются решающими факторами при рассмотрении вопроса о применимости мартенситных, полуферритных и ферритных, а также аустенитных сталей. Теоретически можно устранить возникающие трудности, вызванные образованием вторичных фаз, путем выбора состава сталей, однако практически это не всегда осуществимо по экономическим, металлургическим и механическим причинам. Используя данные о влиянии структуры на коррозионное поведение сталей, необходимо учитывать, что с возрастающим содержанием в них хрома увеличивается значение анодной реакции и коррозия перестает управляться диффузией восстановительных веществ среды.

Если же скорость коррозии управляется реакциями, протекающими непосредственно на поверхности металла, то и состав и структура оказывают значительное влияние, проявляющееся и при небольшом различии в составе или металлургической истории стали. Феррит, образующийся в результате диффузионного превращения аустенита в феррит, богаче хромом и беднее никелем по сравнению с аустенитом. Это способствует развитию большей склонности стали к структурной и язвенной коррозии.

Соседние зерна имеют различную кристаллографическую ориентацию, следовательно, границы между ними — это переходная зона, в которой расположение атомов является некоторым компромиссом между их кристаллографической расстановкой в каждом из соприкасающихся зерен. Сама граница создает в поликристаллическом материале область, отличающуюся не только физически, но часто и химически от зерен, расположенных по ее сторонам. Это имеет решающее значение для таких явлений, как, например, пре-

имущественное выделение вторичных фаз по границам, быстрая диффузия вдоль границ и т. д., с которыми тесно связана склонность нержавеющих сталей к МКК.

Переходный характер границ зерен позволяет говорить о наличии искажений решетки, а следовательно, об избытке потенциальной энергии в этих местах.

По мнению В. Чигала, ориентация зерен, так же как структурный тип стали или ее отдельных фаз, оказывает сравнительно меньшее влияние на коррозионное поведение стали, чем химический состав. Справедливо полагать, что влияние химического состава на ПК значительно превосходит влияние структурного фактора и зависит, в частности, от ориентировки зерен аустенита и феррита. Различное поведение по отношению к ПК аустенитной и ферритной структур объясняется свойствами различных граней ОЦК- и ГЦК-решеток.

Если электрохимическое и коррозионное поведение твердых растворов в общем хорошо известно, то этого нельзя сказать об интерметаллидных фазах. Поэтому при оценке поведения и влияния этих фаз как структурных составляющих сплава нельзя пренебрегать их химическими свойствами, которые могут оказывать существенное влияние на коррозионное поведение сталей.

Химическую стойкость материала сложной фазовой структуры нельзя оценивать просто по химической стойкости входящих в него фаз. Всегда необходимо учитывать возможность прямого или косвенного взаимного влияния фаз, не исключая случая, когда в зависимости от условий одна и та же структурная составляющая может как увеличивать, так и уменьшать химическую стойкость основной фазы, а тем самым и всего материала.

Склонность нержавеющих сталей к ПК сильно зависит от состава сталей. Если расположить все стали по склонности к ПК, то получается следующий ряд: 1X13 > X17 > X18N11Б > X18N15M2Б > 1X18N9Т > X18N12M2Т > X28 > X18N12M3Т.

Обращает на себя внимание поведение стали X28, у которой склонность к появлению ПК ниже, чем у молибденовой стали X18N12M2Т. И.Л. Розенфельдом показано, что наиболее эффективным компонентом, противостоящим действию хлор-ионов, является хром. Следует также отметить, что если молибденовая сталь

содержит в своем составе ниобий, который вводится для уменьшения склонности стали к МКК, то склонность к появлению ПК значительно возрастает.

В процессе затвердевания металла сварного шва такие элементы с низкой растворимостью в фазе δ -феррита, как С, N, Ni и Mn, не растворяющиеся в фазе δ -феррита, с повышением их концентрации облегчают образование аустенита. Ферритная фаза в электрохимическом отношении является более активной по сравнению с фазой аустенита, в результате имеет место предпочтительное коррозионное разрушение ферритной фазы. Более низкая чувствительность к коррозионному растрескиванию двухфазных аустенито-ферритных нержавеющей сталей по сравнению с аустенитными нержавеющей сталями обусловлена ингибирующим эффектом фазы δ -феррита в отношении роста трещин.

Зарождение и развитие коррозионных трещин определяется структурой металла сварного шва. Образование сетчатой структуры δ -феррита в металле сварного шва вызывает увеличение скорости коррозии в связи с различием химического состава и электрохимических характеристик фаз феррита и аустенита. В процессе эксплуатации сварных конструкций в коррозионно-агрессивных средах протекает преимущественное разрушение поверхностной пленки на участках зон термического влияния сварного соединения (главным образом по плоскостям скольжения), что приводит к обнажению металла и последующему избирательному анодному растворению. В процессе коррозионного растрескивания ферритная фаза в зоне термического влияния сварного шва подвергается преимущественному растворению. Высокое объемное отношение металла основы зоны термического влияния сварного шва способствует ускорению процесса избирательного растворения фазы δ -феррита. Анодная поляризация сварных образцов ускоряет процесс коррозионного растрескивания, тогда как при катодной поляризации отмечено торможение коррозионного растрескивания. Согласно предложенной модели (Fang Z., Zhu R., 1994), процесс коррозионного растрескивания сварных соединений из аустенитных нержавеющей сталей протекает по схеме: образование пленки \rightarrow разрушение пленки \rightarrow образование центров зарождения трещин \rightarrow распространение трещин.

Зависимость стойкости против ПК от термической обработки определяется влиянием последней на повышение или уменьшение гетерогенности стали. Полностью гомогенная структура — наиболее стойкая против ПК (даже с учетом наличия в ней частиц неметаллических включений). Термическая обработка, приводящая к появлению в структуре других фаз, ухудшает стойкость против ПК прежде всего из-за возможного возникновения участков, обедненных хромом и молибденом, так же как это происходит при возникновении склонности к МКК. Пониженное содержание хрома и молибдена по границам зерен приводит к появлению на них питтинга даже в отсутствие у стали склонности к МКК и, как следствие, повышению скорости ПК и количества питтингов на единицу поверхности.

Присутствие в структуре стали избыточных фаз, даже когда нет приграничного обеднения твердого раствора легирующими элементами, способно увеличить склонность к ПК. Причинами этого могут быть как неустойчивость самих фаз, активирующихся при потенциалах более отрицательных, чем потенциал питтингообразования твердого раствора, так и уменьшение стойкости твердого раствора в зонах, примыкающих к частицам этой фазы, в частности из-за механических напряжений, вызванных ее выделением из твердого раствора. Поэтому аустенизация (для аустенитных сталей) при достаточно высоких температурах, приводящая к растворению избыточных фаз, т. е. повышающая степень гомогенности стали, — желательный вид термической обработки для повышения стойкости против ПК.

Применение высокотемпературного нагрева влияет на стойкость хромоникелевых сталей против ПК, приводя к уменьшению протяженности границ сульфида по отношению к площади стали в результате сфероидизации и гомогенизации сульфида, причем ведущим в этом процессе является изменение состава сульфидов.

Влияние азота на стойкость нержавеющей сталей к щелевой коррозии объясняется торможением выпадения интерметаллической фазы при термообработке сталей в диапазоне температур от 704 до 824 °С. Этот эффект может быть использован при проведении плакирования высоколегированных нержавеющей сталей путем горячей прокатки.

Для получения максимальной коррозионной стойкости нержавеющей хромоникелевую сталь 18-8 закалывают с температуры

1050–1100 °С в воде. Применение ускоренного охлаждения обуславливается тем, что при более медленном охлаждении из аустенита иногда успевают выделиться хромистые карбиды, особенно при содержании углерода выше 0,1 %. Присутствие в аустените карбидов хрома вызывает снижение коррозионной устойчивости стали, так как аустенит обедняется хромом и образуются электрохимические пары между карбидами и аустенитом.

Хромоникелевая нержавеющая сталь аустенитного класса в некоторых коррозионных средах, встречающихся при переработке нефти, обладает более высокой устойчивостью против коррозии, чем хромистая нержавеющая сталь. Благодаря этому аустенитная нержавеющая сталь нашла широкое применение при изготовлении оборудования и аппаратуры, работающих при высокой температуре, а также в некоторых агрессивных средах при отрицательной температуре.

Недостатками хромоникелевых нержавеющих сталей являются их склонность к МКК и относительно низкая прочность в закаленном состоянии.

4.1.3. Чугуны

Чугунами называют широкий круг сплавов на основе железа, содержание углерода в которых выше 1,7 %.

В микроструктуре чугуна содержатся более или менее коррозионно-стойкие компоненты, почти или полностью отсутствующие в микроструктуре стали. Наиболее важными из этих коррозионно-стойких компонентов являются графит, фосфидная эвтектика и в несколько меньшей степени карбиды. Если чугун корродирует в таких условиях, когда продукты коррозии выделяются на некотором расстоянии от корродирующей поверхности, то в результате остается скелет (остов), состоящий из графитовых пластинок (хлопьев), скрепленных фосфидно-эвтектическими ячейками.

Количество графита, остающегося на корродирующей поверхности, зависит, с одной стороны, от морфологии графита, а с другой – от коррозионных свойств среды.

Небольшие колебания состава чугунов и даже введение небольших легирующих добавок обычно слабо влияют на коррозионную стойкость металла.

Роль состава структуры чугуна не очень велика при коррозии в природных, промышленных, лечебных и морских водах, хотя высокопрочный чугун, особенно перлитный, обладает более высокой коррозионной стойкостью в морской воде, чем серый. Главное влияние в этих условиях, как и при атмосферной коррозии, оказывают состав среды и плотность отливок. Растворы солей, гидраты которых придают воде кислотный характер, значительно ускоряют коррозионный процесс, а соли, дающие при гидролизе щелочные растворы, замедляют его.

В условиях почвенной коррозии существенное влияние оказывают такие факторы, как состав и электрическое сопротивление почвы, характер контакта, наличие блуждающих токов и т. д. В частности, с увеличением удельного электрического сопротивления со 100—200 до 2000 Ом · см скорость коррозии уменьшается в три раза.

Изделия из чугуна имеют, как правило, толстые поперечные сечения и сравнительно низкие скорости разрушения при атмосферной коррозии.

Хорошо аэрированные, почти нейтральные водные среды обычно гораздо более агрессивны, чем плохо аэрированные, но и в воде с почти нулевым содержанием кислорода скорости коррозии могут быть высоки, если присутствуют активные сульфатовосстанавливающие бактерии. В такой воде скорость коррозии чугуна достигает 1,5 мм/год. Присутствие активных сульфатовосстанавливающих бактерий, как правило, приводит к «графитовой коррозии» (графитизации).

По мере возрастания скорости протекания воды около поверхности чугуна увеличивается количество кислорода, подводимого к корродирующей поверхности. Наконец, при некоторой скорости подвод кислорода достигает уровня, необходимого для возникновения прочно связанной с металлом и непроницаемой коррозионной окалины. После этого скорость коррозии либо перестает меняться при дальнейшем увеличении скорости потока воды, либо даже уменьшается иногда до незначительной величины.

По сопротивлению коррозии серые чугуны (СЧ15—СЧ35, ВЧ35—ВЧ100) с пластинчатым и шаровидным графитом в различных средах могут быть отнесены к различным классам стойкости (табл. 4.1).

Нелегированные серые или белые чугуны не обладают достаточной стойкостью в разбавленных неорганических кислотах. В очень слабых растворах скорость коррозии значительно возрастает при наличии воздуха или других окислителей, например солей железа. В сравнительно чистом и сухом воздухе эти чугуны весьма стойки благодаря образованию пассивирующей пленки. Коррозия начинает возрастать при загрязнении атмосферы главным образом сернистым газом. При этом состав и тип чугуна, в частности форма графита и характер матрицы, оказывают сравнительно небольшое влияние. Единственным элементом, полезным в этих условиях, является медь.

Таблица 4.1

Классы стойкости металлических материалов

Класс	Характеристика стойкости	Скорость коррозии	
		г/(м ² ч)	мм/год
1	Вполне стойкие	До 0,1	До 0,12
2	Достаточно стойкие	От 0,1 до 1,0	От 0,12 до 1,2
3	Относительно стойкие	От 1,0 до 3,0	От 1,2 до 3,6
4	Малостойкие	От 3,0 до 10,0	От 3,6 до 12,0
5	Нестойкие	Св. 10,0	Св. 12,0

Насколько известно, чугун не склонен к КР под напряжением, хотя и высказывалось предположение, что это может произойти с высокопрочным чугуном в сильных растворах едких щелочей. Под действием циклических напряжений чугун подвергается коррозионной усталости.

Кавитационная стойкость чугунов, как правило, ниже, чем у стали. Наиболее слабыми участками микроструктуры, подверженными разрушению от кавитации, являются графитовые включения. Серый чугун с пластинчатым графитом обладает низкой кавитационной стойкостью. Кавитационная стойкость чугунов зависит не только от формы графита, но и от прочности металлической основы на границах раздела с графитом.

4.2. Алюминиевые сплавы

При конструировании металлических изделий с использованием деталей из алюминия и его сплавов необходимо учитывать их склонность к питтингу, коррозионному растрескиванию, контактной коррозии.

Алюминий — очень реакционноспособный металл с высоким сродством к кислороду, его стандартный электродный потенциал меньше, чем у большинства промышленных сплавов. Тем не менее алюминий обладает высокой стойкостью к большинству атмосфер и к самым разнообразным химическим реагентам. Алюминий принадлежит к металлам, имеющим большую склонность к пассивации; в нейтральных, слабокислых, слабощелочных водных растворах ($\text{pH} = 4,5\text{--}8,5$) алюминий обладает способностью к самопассивации. Поверхность алюминия в пассивном состоянии покрыта защитной пленкой толщиной 5–100 нм, состоящей из байерита $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Эту стойкость обеспечивает защитная оксидная пленка, образующаяся на поверхности металла (даже на воздухе при комнатной температуре в течение 10^{-4} с на поверхности алюминия и его сплавов образуется пленка), в результате чего в большинстве сред скорость коррозии алюминия быстро падает со временем. Лишь в нескольких случаях, например в едком натре, зависимость коррозии от времени близка к линейной. Еще реже приходится сталкиваться с возрастанием скорости коррозии алюминия во времени — это наблюдается в водных растворах при высоких температурах и давлениях.

Алюминий высокой чистоты подвержен образованию крупного зерна, что ведет к значительному снижению коррозионной стойкости.

Алюминиевые сплавы в большинстве случаев представляют многофазные системы, а с точки зрения теории коррозии — многоэлектродные короткозамкнутые элементы (табл. 4.2). В этой связи электрохимические характеристики фазовых составляющих, несомненно, представляют значительный интерес для трактовки основных закономерностей коррозионного поведения алюминиевых сплавов.

Таблица 4.2

Электродные потенциалы алюминиевых твердых
растворов и соединений*

Соединение, твердый раствор	Потенциал, В	Соединение, твердый раствор	Потенциал, В
Al ₃ Mg ₂	-1,24	99,95 % Al	-0,85
Al + 4 % MgZn ₂	-1,07	Al + 1 % Mg ₂ Si	-0,83
Al + 4 % Zn	-1,05	Al + 1 % Si	-0,81
MgZn ₂	-1,05	Al + 2 % Cu	-0,75
CuMgAl ₂	-1,00	Cu Al ₂	-0,73
Al + 1 % Zn	-0,96	Al + 4 % Cu	-0,69
Al + 7 % Mg	-0,89	Fe Al ₃	-0,56
Al + 5 % Mg	-0,88	Ni Al ₃	-0,52
Al + 3 % Mg	-0,87	Si	-0,26
MnAl ₆	-0,85		

* Измерены относительно 0,1 н. каломельного электрода в водном растворе NaCl (53 г/л) + H₂O₂ (3 г/л) при 25 °С.

Электродные потенциалы наиболее характерных металлических соединений, измеренных в 5,3%-ном растворе NaCl с добавкой 0,3 % H₂O₂, имеют следующие значения:

Состав соединения	E, mV (н.к.э.)	Состав соединения	E, mV (н.к.э.)
Al + 4 % Cu.....	-690	Al + 1 % Zn.....	-960
CuAl ₂	-730	Al + 4 % Zn.....	-1050
Al + 2 % Cu.....	-750	MgZn ₂	-1050
Al (99,95 %).....	-850	Al + 4 % MgZn ₂	-1070
Al + 3 % Mg.....	-870	Mg ₂ Al ₃	-1240
Al + 7 % Mg.....	-890		

Известно, что алюминиевые сплавы, несмотря на хорошее антикоррозионное свойство оксидной пленки, в определенных условиях проявляют склонность к язвенной (питтинговой) коррозии и КР в водных растворах хлоридов (как и других галогенидов), а алюминиево-магниево-сплавы в специфических условиях склонны даже к МКК в растворах хлоридов.

Подобное поведение алюминиевых сплавов связывается с образованием анодных зон на границах зерен после определенных видов термической обработки. Такими зонами, например, в Al-Mg спла-

вах, содержащих более 2 % Mg, будут дисперсионные выделения β -фазы (Al_3Mg_2), которые выпадают по границам зерен в результате старения сплава.

В общем считается, что в состоянии, при котором алюминиевые сплавы чувствительны к КР, локальная электрохимическая коррозия по границам зерен происходит либо в результате растворения выделяющихся фаз, потенциал коррозии которых менее благороден, чем потенциал матричного материала, либо в результате растворения зон, обедненных на легирующий элемент, что имеет место, когда потенциал коррозии фаз, выделяющихся по границам зерен, близок по значению или более благороден, чем у матричного металла.

Первое характерно для Al-Mg сплавов, в которых основным видом выделений является интерметаллидная фаза Mg_2Al_3 , и может быть свойственно для сплавов системы Al-Zn-Mg, по границам зерен которых выделяются соединения $MgZn_2$ также с относительно низким значением потенциала коррозии.

Второе является типичным для Al-Cu-Mg сплавов, в которых выпадает интерметаллидная фаза $CuAl_2$.

Непрерывным условием для зарождения трещины должен быть разрыв поверхностной пленки, что вызывает стимулирование работы локализованной микрोगальванической пары ювенильная поверхность (анод) — запассивированный металл (катод). Разрыв поверхностной пленки происходит в результате выхода плоскостей скольжения при локализованной пластической деформации металла (рис. 4.6).

По мнению В.С. Синявского и других авторов, представления о роли защитной оксидной пленки на поверхности отражают специфику поведения алюминиевых сплавов, но не объясняют полностью их поведение в различных средах. Во-первых, это связано с тем, что следует иметь в виду не просто образование на конечной стадии оксидной пленки, а сложный процесс пассивации. Во-вторых, в отличие от обычной конструкционной стали, например Ст3, коррозионную стойкость алюминиевых сплавов лишь частично, причем в достаточно малой степени, можно определить по скорости равномерной коррозии.

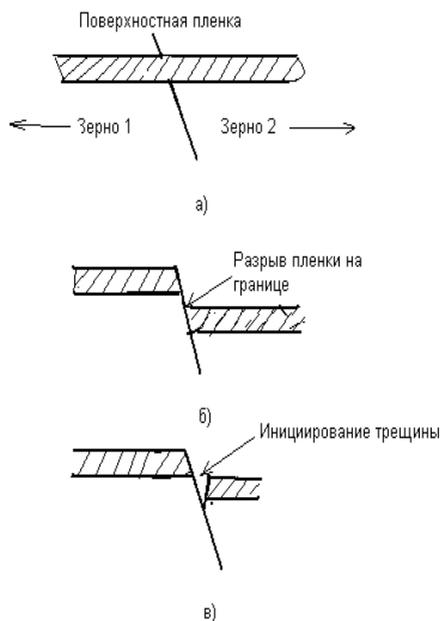


Рис. 4.6. Схематическое изображение процесса разрыва поверхностной пленки и инициирования трещины

Легирование алюминия осуществляют с целью повышения прочности при комнатной и повышенных температурах, жаростойкости, что в зависимости от вида и степени легирования, как правило, приводит к снижению коррозионной стойкости. Легирование переходными металлами не должно существенно изменять стойкость алюминиевых сплавов в кислых и щелочных средах. Однако в пассивной области такое легирование может оказывать заметное влияние на коррозионную стойкость сплавов.

Что касается высоколегированных сплавов, то их коррозионная стойкость целиком определяется структурным состоянием полуфабрикатов и степенью агрессивности среды, в которой эксплуатируются изделия и конструкции. Структурное состояние, в свою очередь, зависит как от химического состава, так и от металлургических факторов (технологии производства). Легирование переходными металлами с точки зрения диаграмм электрохимического равновесия не должно существенно изменять стойкость алюминиевых сплавов в кислых и щелочных средах. Однако в пассивной области

такое легирование может оказывать заметное влияние на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов.

Можно сделать несколько общих замечаний, касающихся влияния легирующих элементов и примесей на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов.

Алюминий, стойкость которого зависит от качества покрывающей его защитной пленки, с введением примесей в значительной степени утрачивает свою стойкость. Это объясняется, по-видимому, тем, что добавляемые к алюминию металлы нарушают целостность пленки и, кроме того, действуют как катоды коррозионных элементов.

По литературным данным, железо, кремний и медь, добавленные даже в сотых долях процента, ухудшают коррозионную стойкость алюминия. Медь в нейтральном растворе NaCl ухудшает коррозионную стойкость алюминия значительно сильнее, чем железо, несмотря на то что медь образует твердый раствор с алюминием, а железо образует интерметаллическое соединение FeAl_3 . Медь повышает чувствительность к межкристаллитной и общей коррозии, поэтому сплавы, содержащие медь, следует считать менее коррозионно-стойкими. Опасность, связанная с медью и ее сплавами, усиливается тем, что эти металлы слегка растворяются во многих растворах, а последующее осаждение на алюминии приводит к образованию активных локальных ячеек. Подобные ячейки могут возникать даже тогда, когда медь и алюминий не находятся в непосредственном контакте, например, достаточно, чтобы вода, протекающая по поверхности, содержащей медь, затем попала на поверхность алюминия. Точно так же пitting алюминия вызывается водой, стекающей со свинца.

Из этого правила есть, однако, исключения: например, повышенная стойкость сплавов Al-Zn-Mg к коррозии под напряжением объясняется малыми добавками меди. В других случаях добавки меди используются для замедленного сквозного разрушения материала, но за счет увеличения скорости общей коррозии.

Железо и кремний образуют с алюминием тройные интерметаллические соединения α (FeSi) и β (FeSi). Соединение α (FeSi) содержит 32,5 % Fe, 8,7 % Si, остальное Al. Соединение β (FeSi) содержит 27 % Fe, 14,8 % Si, остальное Al. Потенциалы FeAl_3 и Al равны со-

ответственно — 0,56 и — 0,85 В по 0,1 н. каломельному электроду. Данных по потенциалам $\alpha(\text{FeSi})$ и $\beta(\text{FeSi})$ найти не удалось. Однако, поскольку потенциалы Fe и Si равны соответственно — 0,53 В и — 0,26 В, то потенциалы тройных интерметаллических соединений $\alpha(\text{FeSi})$ и $\beta(\text{FeSi})$ должны быть около или менее — 0,5 В; в этом случае образуется электрическая цепь: вода, анод — Al, катод — $\alpha(\text{FeSi})$ и контактная прослойка между Al и $\alpha(\text{FeSi})$.

Контактная прослойка представляет собой искаженную решетку толщиной, вероятно, в несколько атомных слоев и обладает высоким электрическим сопротивлением. Контактная площадь прослойки уменьшается по мере растворения алюминиевой матрицы, окружающей соединение $\alpha(\text{FeSi})$, что должно приводить к снижению тока.

Можно предполагать, что марганец будет повышать коррозионную стойкость алюминиевых сплавов, поскольку при реализуемых на практике значениях водородного показателя и электродного потенциала марганец находится в области растворения. Характерной особенностью алюминиево-марганцовистых сплавов является их высокая коррозионная стойкость, хорошая свариваемость и большая, чем у алюминия, прочность.

В то же время нельзя исключить возможность снижения коррозионной стойкости алюминия при легировании его хромом, который в тех же условиях располагается в пассивной области.

Цинк является анодом по отношению к алюминию и, следовательно, на воздухе и в большинстве вод защищает его при взаимном контакте.

Кадмий является слабым катодом по отношению к алюминию. Поэтому кадмиевые покрытия значительной толщины можно применять для защиты алюминия при контакте его с другими металлами.

В обычной атмосфере и воде допускается контакт между нержавеющей сталью и алюминием. Однако в соленых или пластовых водах при аналогичном контакте алюминий может разрушаться.

Сплавы алюминия с магнием характеризуются высоким сопротивлением коррозии, хорошей свариваемостью. Введение магния в твердый раствор увеличивает защитный эффект пассивации алюминиевых сплавов. Содержание магния до 5 % повышает коррозионную стойкость алюминиевых сплавов в морской воде. Алюмини-

ево-магниевого сплавы склонны к образованию крупного зерна. Для измельчения зерна в сплавы вводятся специальные добавки марганца, хрома, ванадия и титана. Однако уже небольшое легирование сплава цинком приводит к заметному разблагороживанию потенциала пробы. Легирование медью, напротив, делает его заметно более положительным.

Скорость атмосферной коррозии определяется продолжительностью присутствия на поверхности конденсированной или адсорбированной влаги, а также содержанием в атмосфере хлоридов и сернистого газа. Поэтому наиболее агрессивной является атмосфера промышленных центров в областях с повышенной нормой осадков.

Поражения алюминиевых сплавов при атмосферной коррозии носят в основном характер питтингов. Питтинг, однажды образовавшись, распространяется из-за того, что раствор внутри питтинга становится кислым и оксид алюминия не способен образовывать защитную пленку непосредственно на металле. В условиях, когда ионы алюминия мигрируют из областей с низким рН, возникающий оксид алюминия образует мембрану, еще более изолирующую эти области и тем самым усиливающую локальную кислотность, в результате чего и развивается питтинг. В особо агрессивной промышленной атмосфере характер поражений усиливается до межкристаллитной или расслаивающей коррозии.

Вода обычно способствует коррозии алюминия. Однако в некоторых случаях, разбавляя и вымывая с поверхности алюминия осадки, вызывающие коррозию, вода может уменьшать скорость последней. Если мягкая вода не приводит к значительному коррозионному разрушению, то жесткая вода часто вызывает точечную коррозию алюминия или его сплавов. Присутствие в воде (как мягкой, так и жесткой) меди увеличивает коррозию алюминия. Щелочные воды также разрушают алюминиевые изделия.

С повышением температуры скорость коррозии алюминия и его сплавов в жидкой среде обычно возрастает. Но иногда нагрев может оказать и благоприятное действие, ускоряя высыхание поверхности, подвергшейся коррозии, т. е. сокращая соприкосновения коррозионной среды с поверхностью алюминия.

Движение коррозионной жидкости также увеличивает скорость коррозии алюминия, но в некоторых случаях движение агрессивной

жидкости может не повышать точечной коррозии алюминия, а даже снижать скорость коррозии вследствие предотвращения или уменьшения выпадения осадка, вызывающего разрушение металла.

По стойкости к атмосферной коррозии высшим баллом 5 (весьма стойкие) характеризуются технический алюминий, сплавы АМц, низко- и среднелегированные сплавы системы Al-Mg; средним баллом 4 (стойкие) сплавы систем Al-Si-Mg и Al-Zn-Mg; баллами 3 (удовлетворительно стойкие) и 2 (с пониженной стойкостью) – сплавы систем, содержащих медь.

Питтинг является наиболее распространенным видом коррозии алюминия и его сплавов в атмосфере и нейтральных водных растворах. В случае атмосферной коррозии питтинг образуется, если только поверхность сплавов периодически смачивается. В сухом воздухе (при относительной влажности $\leq 50\%$) питтинг не образуется.

Было показано, что механизм питтинговой коррозии алюминиевых сплавов заключается в нарушении пассивного состояния при достижении потенциала пробоя и дальнейшей коррозии в отдельных точках вследствие изменения раствора в вершине питтинга. В этом отношении все алюминиевые сплавы имеют практически одинаковую чувствительность к питтинговой коррозии, поскольку значения потенциалов пробоя в идентичных средах у них мало отличаются. Электрохимическая теория питтинговой коррозии объясняет питтинг образованием пар дифференциальной аэрации. В растворе, находящемся в локальном углублении образца, уменьшается концентрация растворенного кислорода, в результате чего снижается степень пассивации металла. Поверхность углубления становится анодом по отношению к окружению, покрытому нормальной пассивирующей оксидной пленкой. Непосредственно питтинг образуется за счет локального анодного растворения. Ионам Cl^- отводится роль нарушителей пассивного состояния. По мере роста питтинга на месте поврежденной пассивирующей пленки в его полости образуется AlCl_3 . Вследствие его гидролиза в питтинге устанавливается пониженное значение pH 3–4 и идет активное растворение алюминия.

Установлено, что образование питтингов на поверхности алюминия может происходить по двум различным механизмам в зависимости от толщины оксидной пленки. Соответственно, имеется некоторая

критическая толщина пленки δ_c . Если пленка тоньше δ_c , то спустя очень непродолжительный инкубационный период на поверхности образуются многочисленные питтинги. При толщинах пленки выше δ_c на поверхности имеет место образование одиночного питтинга.

Предполагается, что в случае тонких пленок основной причиной появления питтингов является пробой пленки по туннельному механизму переноса электронов в дефектных местах. В случае толстых пленок решающую роль играют Cl^- -ионы, которые вызывают местное активное растворение оксида. Отдельные стадии такого механизма образования питтингов показаны на рис. 4.7.

Сначала (стадия *a*) на каком-либо из участков толстой пленки начинают образовываться адсорбционные комплексы MeCl_{ads} , которые затем переходят в раствор, что приводит к утоньшению пленки в этом месте (стадия *b*) вплоть до критической толщины δ_c . При этом напряженность электрического поля в пленке повышается, и в итоге происходит скачкообразный пробой диэлектрика по вышепредложенному механизму для тонких пленок.

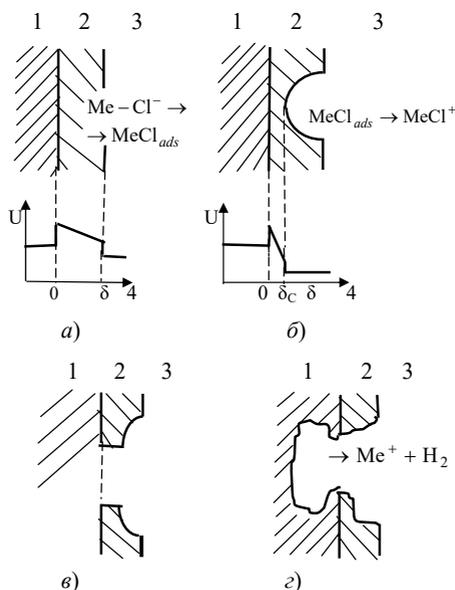


Рис. 4.7. Схема механизма образования питтингов: 1 – металл; 2 – оксид; 3 – электролит; 4 – толщина оксидной пленки

Существует мнение, что межкристаллитная коррозия является одной из форм развития питтинговой коррозии. Склонность к межкристаллитной коррозии у закаленных и естественно состаренных сплавов системы Al-Cu-Mg при нагреве зависит от их фазового состава. Сплавы Д19, ВД17 менее склонны к межкристаллитной коррозии после нагрева, чем сплавы Д18, Д1 и Д16.

Высокой коррозионной стойкостью отличаются Al-Mg сплавы. Их коррозионная стойкость значительно превышает стойкость литейных сплавов других систем на основе алюминия (Al-Si, Al-Co, Al-Zn). Недостатком сплавов Al-Mg с высоким содержанием магния является их чувствительность к межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением после закалки и естественного старения. Это связано с тем, что в результате такой обработки по границам зерен в виде сетки выделяется β -фаза (Al_3Mg_2), которая является анодом по отношению к твердому раствору. Склонность к коррозии под напряжением увеличивается с повышением содержания магния. Основной макроструктурной характеристикой деформируемых сплавов, влияющей на их сопротивление КР, является расположение волокна.

Ликвация легирующих элементов и примесей влияет на сопротивление КР в связи с его зависимостью от состава сплавов. Влияние прочих макроструктурных характеристик (расслоений, пор, непроваров) систематически не изучалось, однако их вредное влияние очевидно.

Из микроструктурных характеристик на КР заметно влияют размер и форма зерна. В сплавах систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Zn-Mg сопротивление КР растет с уменьшением размера зерна. В сплавах системы Al-Mg отмечена противоположная тенденция.

До середины 70-х годов XX века были многочисленные попытки объяснить сопротивление сплавов коррозионному растрескиванию каким-либо одним фактором тонкой структуры: плотностью и размером внутризеренных выделений; шириной зон, свободных от выделений; плотностью и размером зернограницных выделений; характером скольжения или дислокационных скоплений при малых деформациях; характером распределения легирующих элементов в приграницных зонах. Все они закончились безрезультатно в том

отношении, что правила, установленные для конкретного сплава, не оправдывались применительно к другим.

Для совокупности характеристик тонкой структуры наиболее общее правило, применимое к сплавам систем Al-Mg, Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Si, Al-Zn-Mg и Al-Zn-Mg-Cu, состоит в том, что для обеспечения высокого сопротивления коррозионному растрескиванию внутризеренные выделения должны быть достаточно крупными, зернограницные выделения и крупными, и их поверхностная доля должна быть высокой; распределение элементов в приграничных зонах и внутри зерна должно быть однородным.

В морских условиях, особенно при полном погружении в морскую воду, коррозионная стойкость сплавов системы Al-Mg-Si несколько ниже, чем сплавов системы Al-Mg, но в тех случаях, когда требуется обеспечить максимальную прочность, сплавы Al-Mg-Si с полной термообработкой следует, как правило, предпочесть сплавам Al-Mg с близкими свойствами, достигнутыми путем холодной деформации.

Алюминий более положителен по отношению ко многим другим металлам, поэтому при контакте в соответствующем электролите между ними возникает разность потенциалов и возникает ток, в результате чего может иметь место значительная коррозия.

Хотя контакт со сталью и менее опасен, чем контакт с медью или свинцом, он также может ускорять коррозию алюминия. Вместе с тем в некоторых естественных водных средах и в ряде других случаев алюминий может быть защищен за счет черных металлов. Нержавеющие стали способны усиливать разрушение алюминия, особенно в морской воде и морской атмосфере, в то же время высокое электрическое сопротивление поверхностных оксидных пленок обоих металлов заметно ослабляет контактные явления в менее агрессивных средах.

4.3. Титан и его сплавы

Титан и его сплавы принадлежат к активно пассивирующимся металлам, что обуславливает его высокую стойкость практически во всех природных средах, отличаются высокой коррозионной стойкостью в большинстве нейтральных водных растворов минеральных солей и в некоторых агрессивных средах, в том числе окислительных и хлорсодержащих (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Промышленные коррозионно-стойкие сплавы титана

Марка сплава	Структура	Техническая характеристика
BT1-0	α	Деформируемый и свариваемый материал, коррозионно-стойкий в природных условиях, окислительных и органических средах
OT4-0 OT4-1	$\alpha + \alpha'$ $\alpha + \alpha'$	Имеют более высокую прочность по сравнению с титаном технической чистоты, деформируются, свариваются
OT4	$\alpha + \beta$	Прочнее титана технической чистоты, деформируется, сваривается
BT6	$\alpha + \beta$	По коррозионной стойкости близок к технически чистому титану, хорошо деформируется в горячем состоянии, удовлетворительно сваривается
4200	α	Имеет высокую коррозионную стойкость в соляной, муравьиной, лимонной, хромовой кислотах и хлорном железе; деформируется, сваривается
4201	α'	Обладает высокой коррозионной стойкостью в соляной и серной кислотах

При смещении потенциала активного титана от стационарного значения в положительную сторону до потенциала V_{Π} (рис. 4.8) скорость анодного растворения титана возрастает вследствие облегчения протекания анодного процесса. На поверхности титана после коррозии его в этой области потенциалов обнаруживается гидрид титана. Не исключена также возможность, что на поверхности титана в активном состоянии наряду с гидридом титана имеются также и оксиды титана. При достижении потенциала V_{Π} происходит образование пассивирующего оксида. По мере смещения потенциала в положительную сторону при потенциале полной пассивации $V_{\Pi\Pi}$

поверхность электрода сплошь закрывается оксидным пассивирующим слоем и ток анодного растворения титана достигает минимального значения $J_{пп}$.

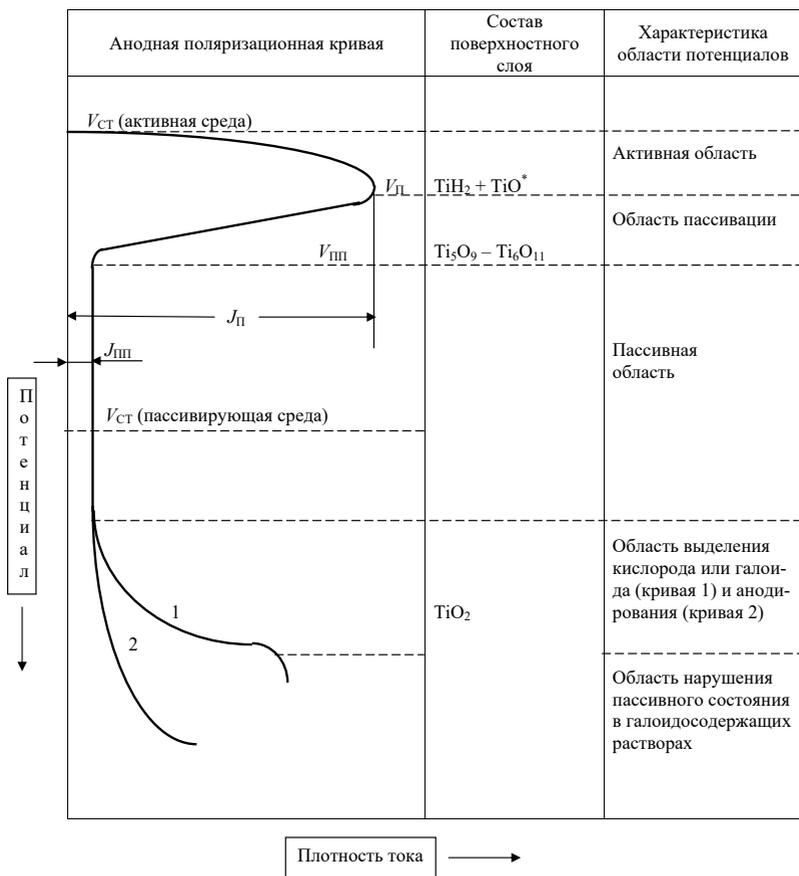
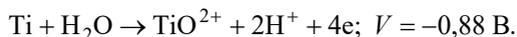
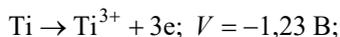
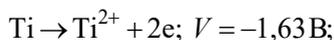


Рис. 4.8. Схематическая анодная поляризационная кривая титана

В области потенциалов между $V_{п}$ и $V_{пп}$ на поверхности титана обнаруживается оксидная пленка состава между Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} . Таким образом, в этой области потенциалов происходит переход от гидрид-пассивного к окисно-пассивному состоянию.

Стандартные электродные потенциалы ионизации атомов титана, рассчитанные по изменению свободных энергий процессов, даются обычно для электродных реакций:



Из этих данных следует, что титан термодинамически весьма нестабилен, так как потенциалы ионизации атома титана значительно более отрицательны, чем стандартный потенциал водородного электрода ($V_{\text{H}} = 0$). Титан по своим термодинамическим свойствам является химически активным металлом. Однако на поверхности титана очень быстро образуется тонкая инертная пассивирующая пленка, которая отличается большей устойчивостью, чем пассивирующие пленки на других металлах. Тип и эффективность защитных слоев зависят от среды и условий их формирования. При коррозии в водных растворах известны два типа защитных поверхностных формирований – оксидные и гидридные. Обычно на поверхности титана образуется защитная пленка из рутила. На воздухе кислая защитная пленка достигает толщины 20–50 Å.

Повысить коррозионную стойкость титана в агрессивных средах можно также легированием его такими элементами, которые способствуют образованию на его поверхности более стойкой защитной пленки, чем на нелегированном титане. В контакте с растворами кислот это компоненты, улучшающие анодную пассивируемость сплавов (Mo, Ta, Nb, Zr, Cr и др.) и повышающие интенсивность катодного процесса (Pd, Pt, Ru, Re и др.). Некоторые легирующие элементы могут повысить коррозионную стойкость в одних и понизить ее в других средах.

Химико-термическая обработка титановых сплавов, такая как азотирование, борирование, цементирование, силицирование, а также оксидирование, существенно повышает их коррозионную стойкость в кислотах.

Нелегированный титан не претерпевает КР в большинстве сред, исключение составляют метиловый спирт, красная дымящая азотная кислота или N_2O_4 . КР в этих средах носит межкристаллитный характер. Добавки малого количества воды (≥ 1 %) полностью предотвращают указанный вид разрушения.

КР титановых сплавов может происходить в целом ряде сред. Стойкость титановых сплавов против КР зависит главным образом от химического состава, режима термической обработки сплава, наличия концентраторов напряжений, а также присутствия в коррозионной среде ионов-активаторов (в первую очередь Cl^- , Br^- , I^-).

Титан и его сплавы в пресной и дистиллированной воде практически не подвергаются коррозии.

Из всех известных конструкционных материалов титан и его сплавы обладают наибольшей коррозионной стойкостью в морской воде при обычных температурах. Находясь в электрическом контакте с большинством других конструкционных материалов, титан и его сплавы в спокойной морской воде являются катодами. Такой контакт может ускорить коррозию сопряженного металла на большую или меньшую величину в соответствии с соотношениями площадей и поляризационными характеристиками контактирующих материалов. В кислых растворах титан может становиться анодом по отношению к коррозионно-стойким сталям и даже алюминию.

Несмотря на высокую коррозионную стойкость титана и его сплавов в морской воде и атмосфере, следует отметить существование трех проблем при использовании этих материалов:

- питтинговая или щелевая коррозия при температуре выше $100\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$; щелевая коррозия титана и его сплавов возможна в горячих солевых рассолах, включая морскую воду. Опасность появления щелевой коррозии увеличивается с повышением температуры, концентрации и времени воздействия солевого раствора. Причиной активирования титана в щелевом зазоре является глубокое обескислороживание внутри щелевого раствора, протекающее интенсивнее при повышении температуры;

- хрупкое разрушение под слоем расплава солей состава морской воды при температурах выше $250\text{ }^\circ\text{C}$;

- коррозионное растрескивание в морской воде при обычных температурах.

Как отмечает Р.К. Мелехов, в настоящее время еще не разработана общая теория механизма КР титановых сплавов, на основании которой можно было бы объяснить влияние всех факторов на процесс разрушения сплавов. К таким факторам помимо уровня растя-

гивающих (рабочих) напряжений относятся: природа и концентрация ионов, рН раствора, его температура и вязкость, значение электродного потенциала металла при поляризации или при свободной коррозии, характеристики сплава — его химический состав, структурное состояние, наличие внутренних напряжений технологического происхождения (после сварки, термообработки, механической обработки).

В отношении влияния легирующих элементов на склонность титановых сплавов к растрескиванию пока накоплен малый объем экспериментального материала, но уже по имеющимся данным можно сделать некоторые обобщающие заключения. Так, склонность титановых сплавов к КР в растворах хлоридов возрастает при увеличении содержания в них алюминия — главного элемента, используемого при легировании титановых сплавов. Резкое возрастание чувствительности к КР наблюдается при содержании алюминия в интервале от 4 до 6 %, что дает основание считать оптимальным количество алюминия в сплавах не выше 5 % (по массе). В данном интервале обнаружен переход от вязкого разрушения металла к хрупкому, что связано с изменением дислокационной структуры, в которой дислокации расположены беспорядочно (в сплаве с $Al \leq 4\%$), до структуры, в которой группы дислокаций затормаживаются по плоскостям скольжения (6–8 % Al). Это облегчает зарождение и распространение трещин.

В отношении других компонентов титановых сплавов (Mo, Sn, V, Si, Zn, Mn, Cr, Pd, Ni) можно сделать выводы только о качественном их влиянии на характер поведения сплавов в хлоридных растворах, так как пока еще накоплено недостаточно экспериментальных данных для определения количественных характеристик. Почти все титановые сплавы, легированные молибденом и ванадием, стойки против КР.

Благотворное влияние на стойкость однофазных α -сплавов оказывает цинк. Добавка к этим сплавам кремния увеличивает их склонность к КР в результате образования интерметаллидных соединений.

4.4. Медь и ее сплавы

Повышенная коррозионная стойкость меди связана с ее высокой термодинамической стабильностью, в то время как способность к пассивации у меди выражена слабо.

Медь устойчива против атмосферной коррозии вследствие образования на ее поверхности защитной пленки, состоящей в основном из серномедной соли ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$).

Контакт с медью как с весьма электроположительным металлом может вызывать значительную коррозию анодных материалов. Даже если медь не имеет непосредственного контакта с этими материалами, может наблюдаться их сильное коррозионное разрушение (часто в виде питтинга), так как продукты окисления меди восстанавливаются на электроотрицательных металлах и образуют микрокатоды, на которых будет очень интенсивно протекать катодный процесс.

Коррозионное разрушение меди обычно равномерное, но может наблюдаться питтингообразование, однако механизм и условия возникновения такого разрушения плохо изучены.

Атмосферная стойкость меди связана с образованием на поверхности защитных пленок, затрудняющих коррозионное разрушение. В определенных условиях на меди и бронзах образуется характерное покрытие «патины», которое не только защищает от коррозии, но и придает изделиям приятный внешний вид.

Различие в кавитационной стойкости медных сплавов определяется фазовым составом. Медные сплавы имеют мягкую пластичную α -фазу и твердую хрупкую β -фазу. Разрушение сплава от микроударов при кавитации начинается на границах и распространяется в сторону менее прочной α -фазы. С увеличением количества β -фазы и более равномерным ее распределением кавитационная стойкость возрастает. Существенно влияет на кавитационную стойкость форма структурных составляющих. Предпочтительной является зернистая форма, а не пластинчатая, так как она способствует меньшей концентрации напряжений и распределяет энергию удара на большую площадь.

Коррозионная стойкость меди также зависит от присутствия в атмосфере примесей и влажности. Во влажном воздухе кислород при обычной температуре слабо реагирует с медью. Однако в при-

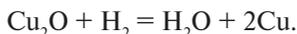
сутствии углекислоты это действие усиливается и поверхность металла покрывается пленкой основной углемедной соли («патина»).

Чистая вода практически не действует на медь. Относительно устойчива медь и в соленой (морской) воде при отсутствии контакта со стальными деталями. Коррозия меди в воде наблюдается в присутствии двуокиси углерода.

Со щелочами, за исключением аммиака, в отсутствие кислорода медь реагирует слабо.

Хлористый водород разрушает медь. В атмосфере сухого хлора медь обладает недостаточной коррозионной стойкостью.

Медь и медные сплавы также подвержены водородной коррозии. Это явление связано с восстановлением закиси меди Cu_2O , которая входит в виде включений в состав многих медных сплавов:



Образующиеся пары воды создают внутри металла высокое давление, что приводит к возникновению трещин и потере пластичности. Мерой борьбы против этого является снижение содержания закиси меди в сплавах. При концентрации Cu_2O не более 0,01 % явления водородной коррозии не наблюдается.

Латуни обычно более устойчивы в коррозионном отношении по сравнению с чистой медью. Особенно резко эта разница наблюдается в растворах, содержащих хлористые соединения.

Потенциалы коррозии латуней в морской и речной воде отрицательны относительно н. в. э., и потенциал выделения водорода не достигается. Следовательно, коррозия латуней в этих средах протекает с кислородной деполяризацией, которая и контролирует скорость коррозионного разрушения.

Для латуней наиболее характерны два вида разрушения. Это обесцинкование и коррозионное растрескивание. Обесцинкование встречается в латунях, содержащих менее 85 % меди, при отсутствии в сплаве примесей, тормозящих процесс выделения цинка, — мышьяка, фосфора, сурьмы.

Электрохимические свойства компонентов латуней — меди и цинка — значительно различаются, поэтому первоначально идет селективное растворение цинка (обладающего более низким электродным потенциалом) и образуется обогащенный медью поверх-

ностный слой. Электродный потенциал латуни при этом смещается в положительном направлении, пока не становится возможным растворение медной составляющей. Растворение латуни с этого времени становится равномерным, т. е. идет с ионизацией цинка и меди в том же соотношении, в котором они находятся в сплаве. Электрохимический процесс обесцинкования приводит к растворению цинка и сопровождается образованием пористой, лишенной цинка медной массы, имеющей низкие механические свойства. Эта масса быстро разрушается с образованием на поверхности меди значительных поражений, а в ряде случаев и сквозных отверстий.

В металлах и сплавах с ГЦК кристаллической решеткой каждый атом окружен 12 атомами. При отрыве одного атома от окружающих его атомов разрывается 12 связей. Энергия кристаллической решетки меди $E_{\text{Cu}} = 342$ кДж/моль. В первом приближении можно принять, что энергия разрыва связи между двумя атомами меди

$$E_{\text{Cu}}^1 = 342 / 12 = 28,5 \text{ кДж.}$$

Энергия кристаллической решетки латуни (с 70 % меди) $E_{\text{Л-70}}$ в первом приближении

$$E_{\text{Л-70}} = 0,7E_{\text{Cu}} + 0,3E_{\text{Zn}} = 0,7 \cdot 342 + 0,3 \cdot 131,5 = 278,85 \text{ кДж/ моль.}$$

Представим, что кристаллическая решетка латуни состоит из гипотетических атомов латуни. Тогда энергия связи между такими атомами составит

$$E_{\text{Л-70}}^1 = E_{\text{Л-70}} / 12 = 278,85 / 12 = 23,24 \text{ кДж.}$$

Энергия связи между атомами меди и гипотетическим «атомом латуни» составит

$$E_{\text{Cu-Л-70}}^1 = 0,5(E_{\text{Cu}}^1 + E_{\text{Л-70}}^1) = 0,5(28,5 + 23,24) = 25,87 \text{ кДж.}$$

Поскольку в ГЦК кристаллической решетке координационное число 12, энергия кристаллической решетки, где реализуются связи $E_{\text{Cu-Л-70}}$, составит

$$E_{\text{Cu-Л-70}} = 12 \cdot E_{\text{Cu-Л-70}}^1 = 12 \cdot 25,87 = 310,44 \text{ кДж/ моль.}$$

Скорость растворения латуни с 70 % меди составит

$$\begin{aligned} v_{\text{Л-70}} &= \exp[-(0,125 E_{\text{Л-70}} - \alpha nFE / RT)] = \\ &= \exp(-0,125 \cdot 278,85) / (8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 298)] \exp(\alpha nFE / RT) = \\ &= 7,6 \cdot 10^{-7} \exp(\alpha nFE / RT). \end{aligned}$$

Скорость растворения меди составит

$$\begin{aligned}v_{Cu} &= 0,7 \exp[-(0,125 \cdot E_{Cu-L-70} - \alpha nFE) / RT] = \\&= 0,7 \exp[-(0,125 \cdot 310,44) / 8,3 \times \\&\times 10^{-3} \cdot 298] \cdot \exp(\alpha nFE / RT) = 1,07 \cdot 10^{-7},\end{aligned}$$

где 0,7 – массовая доля меди в латуни.

Исходя из изложенного,

$$v_{L-70} / v_{Cu} = 7,6 \cdot 10^{-7} / 1,07 \cdot 10^{-7} = 7,1.$$

Образовавшийся на поверхности корродирующей латуни слой мелкокристаллической меди практически не тормозит анодное растворение латуни, но восстановление ионов меди из раствора является дополнительным катодным процессом, поэтому скорость коррозии латуни возрастает примерно в 1,5 раза. Дело осложняется тем, что осаждение меди начинается в наиболее активных точках поверхности и это провоцирует возникновение ряда локальных коррозионных повреждений. Из них наиболее опасными являются пробочное разрушение (язвы, заполненные губчатой медью) и растрескивание.

Склонность латуней к обесцинкованию и коррозионному растрескиванию увеличивается с повышением содержания цинка. Явление обесцинкования заключается в избирательной коррозии в связи со значительно более высокой электрохимической активностью атомов цинка по сравнению с атомами меди.

Появление обесцинкования у α -латуней связано с преодолением торможений образования первых зародышей при осаждении меди в собственную фазу. Поэтому разрушение подобного рода зависит от состояния поверхности латуни. Разрушение появляется при более высоких содержаниях цинка, если поверхность латуни предварительно была окислена, а также при введении в коррозионную среду добавок, тормозящих катодную реакцию восстановления ионов меди. Повышение температуры, наоборот, способствует такому обесцинкованию.

Известно несколько видов обесцинкования. Обесцинкование в виде точек или пробочек характеризуется поражениями металла, имеющими форму мелких дырочек. Подобный случай обесцинкования можно наблюдать на латунных трубках бензинового кожухо-трубчатого конденсатора.

Обесцинкование может встречаться в виде слоя, покрывающего большие поверхности. Этот слой образуется в результате слияния большого количества мелких медных участков.

Обесцинкование может проходить внутри границ зерна сплава — межкристаллитное обесцинкование.

Добавление в латунь стабилизирующих добавок в небольших количествах, как правило, снижает склонность латуней к обесцинкованию. Обычно в качестве таких добавок в медноцинковые сплавы вводят мышьяк в количестве 0,02—0,06 % или 0,2 % фосфора.

Повышение стойкости латуни к обесцинкованию может быть также достигнуто добавлением алюминия в количестве 2—2,5 %. Добавление алюминия способствует образованию на поверхности латуни защитного слоя оксида алюминия.

Обесцинкование может быть также уменьшено химической или механической чисткой поверхности металла.

Механизм коррозии латуней β -структуры (47—50 % ат. Zn — мунц-металл) более сложен. Дело в том, что из-за более высокого содержания цинка в этих латунях при селективном растворении цинка образуется повышенная концентрация вакансий, поверхностный слой латуни становится крайне нестабильным и разрушается с образованием металлической меди в собственной фазе.

Коррозия ($\alpha + \beta$)-латуней — наиболее сложный процесс. Здесь реализуются оба механизма обесцинкования латуней, а также накладывается работа коррозионного элемента « α -фаза — β -фаза», в котором β -фаза выступает в качестве анода. Потенциал коррозии этих латуней из-за малой анодной поляризуемости β -фазы практически равен потенциалу β -латуней, поэтому псевдоселективная коррозия всегда имеет место и на α -фазе.

Введение третьего компонента обычно проводят для получения соответствующих механических, электрических или технологических свойств, однако при этом изменяется коррозионное поведение и особенно обесцинкование.

Добавка третьего элемента может по-разному влиять на селективное растворение цинка. Если элемент более электроотрицательный, чем цинк, то он должен растворяться с большей скоростью, чем цинк, и это ведет к образованию более высокой concentra-

ции вакансий и меньшей стабильности поверхностного слоя на растворяющейся латуни. В противном случае третий компонент накапливается в поверхностном слое и его атомы стабилизируют поверхностный слой. Например, введение в β -латуни натрия, магния или марганца увеличивает долю селективного растворения за счет фазового превращения в поверхностном слое. Присутствие в латунях электроположительных элементов (германия, серебра, золота) уменьшает долю такого разрушения, так как атомы этих элементов выступают в качестве «стопоров», которые тормозят поверхностную диффузию атомов меди и тем самым препятствуют их агрегатизации. Подобным же образом действуют элементы, которые при окислении дают труднорастворимые оксиды (например, в 0,5 н. NaCl обесцинкование β -латуней уменьшается при легировании алюминием, титаном, никелем, кремнием, оловом и т. п.).

Латуни склонны к коррозионному растрескиванию. От коррозионного растрескивания разрушаются штампованные детали и изделия, получаемые волочением (патронные гильзы, трубки, электротехнические изделия и т. п.). Растрескивание наблюдается, когда в атмосфере присутствуют аммиак и его соединения, цианистые соли. Наиболее склонны к растрескиванию α -латуни и особенно с содержанием цинка менее 20 %.

Коррозионное растрескивание в латунных изделиях (в частности, в трубках) может происходить из-за целого ряда различных причин. Обычно образование трещин имеет место в результате совместного действия напряжения и коррозии. Наиболее часто растрескивание латуней наблюдается в средах, содержащих аммиак. Способствует растрескиванию латуней также влажный сернистый газ.

Склонность латуней к коррозионному растрескиванию возрастает с повышением содержания цинка в сплаве и с увеличением растягивающих напряжений в конструкциях, изготовленных из латуни.

Для предупреждения коррозионного растрескивания все изделия и полуфабрикаты, изготовленные из латуни, необходимо подвергать специальному виду термической обработки – отжигу при температуре порядка 270 °С. Латуни, так же как и медь, в растворах, содержащих бикарбонаты и хлориды (сульфаты), подвергаются питтинговому разрушению. Однако потенциалы питтингообразования на латунях более электроположительны.

Бронзы (оловянистые, алюминиевые, кремнистые, марганцовистые) можно рассматривать как коррозионно-стойкие материалы в атмосфере, соленой воде, в растворах едкого кали, сульфатов натрия, серы. Они имеют примерно одинаковую коррозионную стойкость, приближающуюся к чистой меди, но в зависимости от легирующих элементов характеризуются широким спектром свойств. У сплавов меди с более электроотрицательными элементами, так же как у латуни, наблюдается псевдоселективная коррозия, связанная с обратным осаждением меди.

Оловянистые бронзы подвергаются коррозионному разрушению под действием бисульфата натрия, минеральных кислот (азотной и соляной), аммиака и растворов сернокислых солей.

Алюминиевые бронзы по своей коррозионной стойкости превосходят обычно оловянистые бронзы.

Контрольные вопросы

1. Особенности анодного растворения основных структурных составляющих железоуглеродистых сплавов (феррита и перлита).
2. Особенности селективного растворения сплавов.
3. Влияние углерода на коррозионные свойства низкоуглеродистых и низколегированных сталей.
4. Влияние легирующих добавок на коррозионную стойкость низколегированных сталей.
5. Механизм действия неметаллических включений на коррозионную стойкость сталей.
6. Особенности электрохимической коррозии ферритных сталей.
7. Влияние легирования на коррозионную стойкость ферритных сталей.
8. Влияние величины зерна на сопротивление коррозионному разрушению ферритных сталей.
9. Особенности межкристаллитной коррозии мартенситных сталей.
10. Стойкость к коррозионному растрескиванию мартенситных сталей.
11. Факторы, определяющие склонность к коррозионному растрескиванию нержавеющей мартенситных сталей.

12. Особенности коррозионного разрушения аустенитных нержавеющих сталей.
13. Причины склонности нержавеющих сталей к межкристаллитной коррозии.
14. Природа пассивности нержавеющих сталей.
15. Влияние структурного фактора на коррозионное поведение нержавеющих сталей.
16. Ножевая коррозия сварных соединений аустенитных сталей.
17. Особенности электрохимической коррозии чугунов.
18. Причины высокой коррозионной стойкости алюминия.
19. Коррозионное растрескивание алюминиевых сплавов.
20. Влияние легирующих элементов и примесей на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов.
21. Атмосферная коррозия алюминиевых сплавов.
22. Механизм питтинговой коррозии алюминиевых сплавов.
23. Причины высокой коррозионной стойкости титана и его сплавов.
24. Особенности коррозионного растрескивания титановых сплавов.
25. Причины повышенной коррозионной стойкости меди.
26. Механизм обесцинкования латуней.
27. Особенности коррозионного растрескивания латуней.
28. Методы повышения стойкости латуней к обесцинкованию.
29. Коррозионная стойкость бронз.

5. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ

Способы защиты конструкций от коррозии базируются на закономерностях, определяющих коррозию конструкций в условиях их эксплуатации.

Можно отметить следующие методы защиты конструкций от коррозии.

1. Применение коррозионно-стойких металлов и сплавов:

1.1. Применение материалов, совершенно стойких в данных условиях;

1.2. Применение металлов, стойкость которых обеспечивается несложными дополнительными мерами защиты (термообработка, поверхностная обработка).

2. Изоляция защищаемой поверхности от агрессивной среды:

2.1. Органические покрытия:

2.1.1. Лакокрасочные покрытия;

2.1.2. Пластмассовые покрытия;

2.1.3. Покрытия консистентными и жидкими смазками;

2.2. Неорганические покрытия:

2.2.1. Металлические покрытия: гальванические, горячие, металлизационные, термодиффузионные;

2.2.2. Неметаллические покрытия: оксидирование, фосфатирование, эмалирование, покрытие цементом;

2.3. Уплотняющие составы:

2.3.1. Герметики;

2.3.2. Прокладки;

2.3.3. Малоусадочная пластмасса;

2.4. Заполнители:

2.4.1. Компаунды холодного отверждения;

2.4.2. Консистентные смазки;

2.4.3. Цемент.

3. Устранение анодной поляризации поверхности, соприкасающейся с агрессивной средой:

3.1. Электрическое разъединение сопряженных разнородных металлов;

3.2. Уменьшение разности потенциалов сопряженных деталей из разнородных металлов путем нанесения на их поверхность одинакового металлического покрытия;

- 3.3. Дренажное обслуживание блуждающих токов;
 - 3.4. Устранение источников блуждающих токов.
 4. Применение катодной поляризации поверхности, соприкасающейся с агрессивной средой (электрохимическая защита):
 - 4.1. Протекторная защита;
 - 4.2. Катодная защита.
 5. Рациональное проектирование и изготовление конструкций:
 - 5.1. Правильный выбор материала детали и методов соединения сопряженных в конструкции деталей;
 - 5.2. Правильный выбор средств защиты деталей и конструкции в целом;
 - 5.3. Рациональное конструктивное оформление деталей и узлов;
 - 5.4. Применение технологических процессов изготовления деталей и конструкций, в наименьшей степени влияющих отрицательно на коррозионную стойкость последних;
 - 5.5. Соблюдение установленных режимов технологических процессов различных методов защиты от коррозии.
 6. Снижение агрессивности среды, действующей на конструкцию:
 - 6.1. Сушение воздуха в замкнутом объеме, в котором находятся защищаемые детали и конструкции;
 - 6.2. Введение в воздух в замкнутом объеме летучих ингибиторов, тормозящих коррозию деталей, заключенных в этом объеме;
 - 6.3. Удаление из воды, циркулирующей в конструкции в ограниченном постоянном объеме, растворенного кислорода;
 - 6.4. Введение в агрессивную среду пассиваторов или ингибиторов, тормозящих коррозию деталей, находящихся в этой среде.
- Все существующие ныне методы защиты деталей машин, аппаратов, оборудования и элементов конструкций от коррозионно-механического разрушения можно условно разделить на три группы: к *первой* группе следует отнести методы, касающиеся подготовки материалов и конструктивных мер (создание коррозионно-стойких металлов и сплавов, применение полимеров, различных покрытий, поверхностное легирование, упрочнение и т. п.); ко *второй* — методы, касающиеся подготовки сред, в которых эксплуатируются изделия (обескислороживание, пассивирование, ингибирование);

к *третьей* — методы, являющиеся комбинацией методов двух первых групп (применение коррозионно-стойких материалов для покрытий, применение ингибиторов или пассиваторов, упрочнение и нанесение лакокрасочных, полимерных и других покрытий), а также методы электрозащиты — катодной, анодной, протекторной.

Самым удобным для производства и надежным при эксплуатации методом обеспечения коррозионной стойкости конструкций является применение коррозионно-стойких металлов и сплавов. При этом отпадает необходимость в применении дополнительных мероприятий по защите от коррозии и устраняется значительный объем работ по поддержанию средств защиты при эксплуатации. В ряде случаев сокращение эксплуатационных расходов при использовании коррозионно-стойких металлов и сплавов для конструкций компенсирует их более высокую стоимость и связанное с этим увеличение единовременных затрат при изготовлении изделий.

При образовании сплава типа интерметаллических соединений или твердых растворов изменяется структура электронных оболочек атомов и, следовательно, энергетическое состояние сплава. Обычно при образовании сплава наблюдается выделение тепла, что в общем соответствует понижению свободной энергии, следовательно, характеризует повышение термодинамической стабильности сплава.

Таким образом, существует принципиальная возможность повышения термодинамической стабильности сплавов за счет уменьшения свободной энергии реакции их образования. Однако оказалось, что тепловые эффекты образования сплавов сравнительно невелики для того, чтобы существенно изменить термодинамическую стабильность технических (неблагородных) металлов в отношении коррозионных реакций. По этой причине получение коррозионных сплавов типа твердых растворов, т. е. наиболее важного класса конструкционных сплавов, путем повышения их термодинамической стабильности за счет снижения свободной энергии образования сплавов маловероятно, по крайней мере для случая, когда исходные компоненты сплава термодинамически нестабильны в данных условиях.

Имеется возможность значительного повышения термодинамической стабильности коррозионно-стойких сплавов типа твердых растворов, не зависящая от энергетических изменений в системе.

Это легирование коррозионно-нестойкого металла значительным количеством термодинамически стабильного компонента, когда достигается крошечный («стерический») механизм защиты вследствие образования на поверхности сплошного слоя, состоящего из атомов благородного компонента. Однако этот путь повышения коррозионной стойкости сплавов также используется ограниченно вследствие: 1) необходимости легирования значительным количеством благородного компонента [часто порядка 25 или даже 50 % (атомн.)], что слишком дорого. Практическим примером является повышение коррозионной стойкости меди (почти до уровня чистого золота) при легировании ее 50 % золота; 2) невозможности получения многих металлических сплавов в виде однородных твердых растворов (с достаточно большим количеством легирующего компонента) из-за ограниченной взаимной растворимости компонентов сплавов в твердом состоянии.

Низкое легирование (до 2,5 % компонента) обычно мало изменяет коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов. Основными элементами, повышающими их стойкость к электрохимической коррозии, являются хром, никель и кремний. Большое практическое значение имеет только легирование углеродистых сталей медью.

Уменьшение количества катодных легирующих составляющих и катодных включений значительно снижает коррозионную активность сплава (например, сильное падение скорости коррозии в неокислительных кислотах цинка, железа, алюминия, магния и ряда других металлов и сплавов при уменьшении количества катодных компонентов в составе сплава и особенно гетерогенных катодно-активных включений в структуре сплава). Для алюминия, магния и их сплавов закалка сплава, приводящая к гомогенизации структуры, повышает коррозионную стойкость сплава. Наоборот, отжиг или старение снижают ее. Например, закаленный дуралюмин, когда его структура гомогенна, более устойчив, чем отожженный, когда в структуре имеются катодные включения интерметаллида CuAl_2 .

При торможении анодного процесса только за счет изменения состава металлического сплава следует разграничивать по крайней мере три возможных направления: 1) уменьшение площади анодных участков; 2) легирование, непосредственно повышающее анодную

пассивируемость; 3) легирование, повышающее катодную эффективность и смещающее потенциал коррозии сплава в пассивную область.

Для изготовления конструкций, предназначенных для работы в агрессивных средах, нередко используются недостаточно коррозионно-стойкие, но дешевые материалы, которые, однако, по механическим и физическим характеристикам не уступают, а иногда и превосходят дорогие коррозионно-стойкие материалы. Повышение коррозионной стойкости изделий в этом случае достигается путем модифицирования непосредственно контактирующего с агрессивной средой поверхностного слоя материала. В настоящее время используется несколько методов такого модифицирования, среди которых наиболее перспективным представляется метод поверхностного легирования или цементации. Суть его состоит в том, что на поверхности защищаемого изделия или детали в результате нагрева в контакте с порошком цинка (диффузионное цинкование), порошком алюминия (алитирование) или газообразным соединением хрома (диффузионное хромирование) образуется состав с высокой коррозионной стойкостью. Таким путем удается получать сплавы значительной толщины.

К этому типу защиты можно отнести и плакирование, сущность которого сводится к нанесению на основной, дешевый, доступный, но недостаточно коррозионно-стойкий конструкционный материал слоя более дорогого металла, характеризующегося высокой коррозионной стойкостью в условиях эксплуатации изделия. Плакирование применяется главным образом для защиты листового материала. В этом случае листы двух металлов прочно соединяются между собой путем горячей прокатки с одновременной доводкой до требуемой толщины, при этом на границе контакта металлы свариваются. Нередко, например, таким методом углеродистую сталь защищают при помощи нержавеющей стали. Следует, однако, иметь в виду, что для создания сложных конструкций такие двух- или даже трехслойные материалы недостаточно технологичны из-за трудности их сварки.

Плакированные полуфабрикаты из алюминиевых сплавов обладают повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с неплакированными, поэтому последние нужно защищать анодно-оксидными, химическими и лакокрасочными покрытиями.

Отмечается корреляция между твердостью стали и ее чувствительностью к сероводородному растрескиванию под напряжением. Для обеспечения стойкости стали рекомендуется, чтобы твердость низколегированной стали с феррито-перлитной структурой не превышала HRC 22, а легированной стали с сорбитной структурой – HRC 25-26. Приведенные ограничения по твердости стали являются условными и во многом будут зависеть от жесткости среды (парциальное давление сероводорода, температура и пр.), чистоты стали по примесям серы, фосфора и др., однородности структуры и отсутствия внутренних напряжений.

Для предупреждения коррозионного растрескивания надо знать причины его возникновения. Они заключаются в следующем.

1. Локальная коррозия, обусловленная наличием участков с высокой активностью, в то время как основная поверхность находится в пассивном состоянии.

2. Коррозионная среда должна обеспечивать или разрушение имеющейся оксидной пленки, или образование пленки на большей части поверхности, после чего начинается растворение металла на анодных участках, не покрытых пленкой.

3. Локальная коррозия возникает или из-за выделений (сегрегаций), которые по электрохимическим характеристикам отличаются от свойств матрицы, или из-за напряжений, вызывающих пластическую деформацию и образование активных участков, или из-за напряжений, позволяющих предварительно существующим в сплаве участкам оставаться активными.

Из сказанного следует, что методы для предотвращения растрескивания, по-видимому, должны включать регулирование следующих параметров:

- 1) электрохимические характеристики коррозионной среды;
- 2) электрохимические характеристики сплава;
- 3) структурное состояние сплава;
- 4) величины действующих напряжений.

Регулированием коррозионной среды межкристаллитное растрескивание можно устранить за счет добавок, которые усиливают пассивацию вследствие понижения активности локальных анодов.

Серьезным недостатком железа, который стал особенно ощутимым с появлением и развитием отраслей промышленности, име-

ющих дело с агрессивными средами, является его относительно низкая коррозионная стойкость, повышение которой достигается путем легирования железа другими металлами. В результате этого железо чаще всего приобретает повышенную способность переходить в пассивное состояние во многих агрессивных средах и тем самым становится более коррозионно-стойким.

Отсутствие систематических исследований по влиянию легирующих элементов ферритных сталей на чувствительность к КР ограничивает практическое применение этих элементов с целью предотвращения растрескивания.

Вообще, кажется вероятным, что такие пассивирующие элементы, как алюминий, хром, титан и, возможно, кремний, в достаточных количествах могут оказывать благотворное влияние на торможение растрескивания в нитратах, но тогда нет уверенности относительно их эффективности в более щелочных коррозионных средах. В этих средах никель может быть гораздо более эффективным.

Добавки легирующих элементов к ферритным сталям могут оказывать влияние на их структуру и чувствительность к коррозионному растрескиванию совершенно независимо от влияния электрохимических факторов.

Существенного улучшения стойкости ферритных сталей к местным видам коррозии добиваются путем применения современных методов очистки от атомов внедрения и серы.

Несомненно, наряду с общеизвестными методами предотвращения коррозии под напряжением углеродистых сталей путем регулирования структуры, последующей обработки, подбором коррозионной среды, следует осуществлять контроль действующих в конструкции напряжений.

Защита конструкций и узлов от контактной коррозии может быть осуществлена следующими методами:

- 1) правильным выбором контактирующих металлов;
- 2) электрической изоляцией контактирующих металлов;
- 3) рациональными методами конструирования;
- 4) изоляцией контактов от воздействия внешней среды;
- 5) обработкой коррозионной среды ингибиторами;
- 6) электрохимической защитой.

Методы защиты от контактной коррозии сводятся в основном к следующим рекомендациям.

1. Правильный подбор контактирующих материалов (выбор металлов, имеющих наименьшее различие по потенциалам, и поддержание оптимального соотношения их площадей).
2. Введение изоляционных прокладок между разнородными металлами конструкции.
3. Применение лакокрасочных, а иногда металлических покрытий (например, оцинкованных медных контактов, что может предотвратить их ускоряющее влияние на коррозию железных и алюминиевых деталей).
4. В случае закрытых систем с ограниченным объемом раствора — введение в раствор ингибиторов, предотвращающих коррозию.

Для защиты от щелевой коррозии предлагают несколько методов.

- Уплотнение зазоров различными полимерными пленками, резиной, смазкой, которые должны обеспечить герметичность, исключаящую попадание влаги в щель.

- Рациональное конструирование, предусматривающее невозможность попадания агрессивной среды в зазоры в различных конструктивных сочленениях.

- Выбор металлов и сплавов, коррозионная стойкость которых обусловлена их пассивными свойствами.

- Для защиты от щелевой коррозии можно использовать катодную защиту, т. е. поляризовать конструкцию от внешнего источника или контактированием с анодами (протекторами).

- Применение ингибиторов.

Для предотвращения ножевой коррозии рекомендуется применять низкоуглеродистые стали, а также соответствующие режимы сварки, предотвращающие воздействие опасных температур на околошовную зону соединения при выполнении других швов, или же подвергать сварные соединения стабилизирующему отжигу при температурах порядка 870—1150 °С. При таких температурах карбиды хрома переходят в твердый раствор, а образуются гораздо менее растворимые карбиды титана или ниобия; следовательно, обеднение хромом этой зоны твердого раствора устраняется.

Для предотвращения выделений карбидов хрома снижают содержание углерода в сплавах, производят быстрое охлаждение из

области γ -твердого раствора либо вводят титан, ванадий, ниобий или цирконий для связывания углерода в более устойчивые карбиды.

Межкристаллитную коррозию в аустенитной нержавеющей стали можно предотвратить различными методами:

- снижением содержания углерода до 0,02–0,04 %, что исключает карбидообразование при нагреве стали в интервале опасных температур и устраняет склонность к МКК; кроме того, такая низкоуглеродистая аустенитная сталь благодаря отсутствию карбидных включений обладает очень высокой пластичностью;

- использованием стали с феррито-аустенитной структурой; образование феррито-аустенитной структуры достигается за счет введения в сталь ферритообразующих элементов; наличие в структуре стали феррита в количестве 10–20 % сообщает стали меньшую восприимчивость к МКК, что можно объяснить значительно большей скоростью диффузии хрома в феррите, чем в аустените; однако следует иметь в виду, что присутствие феррита заметно снижает пластичность стали, это затрудняет технологию ее горячей обработки;

- введением в сталь ряда легирующих элементов (титана, ниобия, молибдена, ванадия и др.), которые стабилизируют карбидную фазу и придают ей малую растворимость в твердом растворе; карбидообразующие элементы, соединяясь с углеродом в виде карбидов, снижают количество углерода в стали, а при ее нагреве в опасном интервале температур устраняется склонность к МКК; наиболее широко практикуется введение в сталь титана и ниобия; для предотвращения МКК содержание титана по отношению к углероду в стали должно быть пятикратным, а ниобия – десятикратным; минимальное содержание карбидов титана в стали, достаточное для предотвращения МКК при температуре около 450 °С, может быть определено по следующей эмпирической формуле:

$$\text{TiC} \geq 5[\text{C} - 625 \cdot 10^{-5} \sqrt{2^{n-1}} (\text{Cr} - 16,7)],$$

где TiC – содержание карбида титана; C – углерода; Cr – хрома; n – размер зерна; очевидно, что количество карбидов титана, необходимое для предупреждения МКК, должно быть тем больше, чем выше содержание углерода, ниже содержание хрома и меньше размер зерна;

- термической обработкой при температуре, обеспечивающей растворение карбидной фазы в твердом растворе, с последующим

быстрым охлаждением для фиксации гомогенного хромоникелевого аустенита; для хромоникелевой стали, содержащей титан, иногда рекомендуют применять стабилизирующий отжиг при температуре 850–900 °С с выдержкой, обеспечивающей гомогенизацию аустенита (обычно 3–5 ч); в результате такого отжига диффузионные процессы, выравнивающие концентрацию хрома в зерне аустенита, протекают с большой скоростью и обеднение границ зерна хромом не наблюдается.

Известные способы предотвращения склонности к МКК коррозионно-стойких хромоникелевых и хромомарганцевых сталей и сплавов базируются на применении высокотемпературного нагрева – аустенизации (950–1250 °С) с соответствующей выдержкой (для полного растворения ранее выпавших избыточных хромистых карбидных и интерметаллидных фаз) и последующем быстром (обычно в воде) охлаждении и специальном легировании титаном или ниобием (или танталом) в количествах, необходимых для связывания избыточного углерода в труднорастворимые при высоких температурах карбиды TiC, NbC или их карбонитриды Ti (C, N), Nb (C, N).

Нестабилизированные титаном или ниобием хромоникелевые и хромомарганцевые аустенитные стали и сплавы, подвергшиеся быстрому охлаждению для предотвращения выпадения хромистых карбидов, могут быть использованы для служебных условий с температурой не выше 300–350 °С. Кроме отмеченного, эти стали и сплавы не могут быть подвергнуты сварке или другим технологическим операциям с применением высокотемпературных нагревов (горячей гибке, правке и т. д.), так как в интервале температур 500–850 °С даже при небольшом времени действия высокотемпературного цикла возможны выпадение хромистых карбидов и потеря иммунитета стали к МКК.

Стабилизация аустенитных хромоникелевых (и хромомарганцевых) сталей и сплавов базируется на положении, что карбиды титана и ниобия являются не химическими соединениями, имеющими эквивалентное содержание компонентов, а фазами внедрения, кристаллизующимися с дефицитом металлоидных атомов (углерода и азота). В таком случае считается, что отношение содержания титана к содержанию углерода Ti/C должно быть не менее 5–8, а при ста-

билизации ниобием отношение Ni/C должно быть не менее 8–10. Как известно, при таком подходе весьма резко повышается сопротивляемость сталей к МКК. Однако это явление полностью не подавляется: при длительной выдержке анализируемых аустенитных сталей и сплавов, особенно крупнозернистых, в интервале температур 500–850 °С они проявляют склонность к МКК.

При низком содержании углерода в стали (менее 0,005 %) выделения карбидов в опасном интервале температур (500–750 °С) не произойдет, так как в этом случае не будет иметь место пересыщение им аустенита. Таким образом, склонность к МКК аустенитных сталей можно ослабить или полностью устранить уменьшением содержания углерода в них ниже 0,005 %. Однако в настоящее время еще нет технологии производства стали, гарантирующей такое низкое содержание углерода при серийной поставке. Минимальное гарантированное содержание углерода в аустенитных сталях и сплавах в настоящее время составляет 0,02–0,03 %.

Основными средствами борьбы с проявлением склонности аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов к МКК является легирование их сильными карбидообразующими элементами — стабилизаторами — титаном и ниобием. Такие коррозионно-стойкие стали и сплавы называют стабилизированными.

Резкое повышение коррозионной стойкости хромоникелевых сталей наблюдается при содержании хрома более 12 %, точнее 11,7 %, что составляет $1/8$ атомной доли хрома в стали и соответствует первой границе устойчивости по правилу $n/8$ Таммана.

Полное подавление склонности к МКК в аустенитных хромоникелевых сталях типа 18-8, стабилизированных титаном (полное связывание избыточного углерода в карбиды титана), обеспечивается при соотношении Ti/C в сталях не менее 9–9,5. При меньших отношениях, как показывают практика и опыт эксплуатации, аустенитные стали и сплавы при определенных температурно-временных условиях также проявляют склонность к МКК. Особенно часто это наблюдается в крупногабаритных литых деталях (при длительном пребывании в процессе охлаждения в интервале опасных температур) и при сварке относительно толстостенных изделий (увеличивается время на растворение карбидов титана или ниобия при высо-

котемпературном сварочном цикле, происходит укрупнение зерна и увеличивается удельное количество выпавших карбидов хрома Cr_{23}C_6 на границах зерен при последующем охлаждении).

Существует метод подавления склонности к МКК аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов, заключающийся в нагреве до температуры 850–870 °С и соответствующей выдержке при ней (для стали X18Н9Т в течение 2 часов). При таком стабилизирующем отжиге достаточно полно завершается процесс выделения карбидов и последующая их коагуляция, вследствие этого уменьшается склонность стали к МКК, так как нарушается непрерывность карбидной сетки, а следовательно, и непрерывность обедненных хромом участков по границам зерен. Вследствие относительно высокой температуры в приграничных областях зерен довольно быстро выравнивается концентрация хрома в твердом растворе в местах обособления карбидов, отчего повышается коррозионная стойкость границ. В результате этого сталь приобретает иммунитет к МКК. Однако указанный стабилизирующий отжиг трудновыполним для литых и сварных изделий, особенно при их больших габаритных размерах. Это сопряжено с возможностью поводки изделий, а иногда и с появлением хрупких трещин.

Почти все методы, направленные на повышение сопротивления сплавов одновременному воздействию коррозионных сред и циклических напряжений (термическая и термомеханическая обработка, рафинирование, легирование, пластическая деформация, диффузионное насыщение, нанесение гальванических покрытий и т. д.), основаны на изменении структурно-напряженного состояния металла в объеме или в поверхностных слоях.

Применение более коррозионно-стойких материалов, например монель-металла или нержавеющей стали, часто дает положительные результаты. Однако это не всегда является оптимальным решением. Например, сталь с содержанием 15 % Cr чувствительна к разрушению от коррозионной усталости вследствие разрушения защитной поверхностной пленки.

Создание в поверхностном слое стали напряжений сжатия хорошо предотвращает коррозионную усталость, как и обычную усталость. Напряжения на поверхности изделий можно создавать хими-

ческими способами, такими как азотирование или цементация, или закалкой с температуры ниже температуры начала превращения. Еще один метод состоит в обработке поверхности роликами (выглаживание, прокатка) или в дробеструйной обработке. Последние два метода способствуют поверхностному упрочнению, которое в сильной степени оказывает влияние на разницу потенциалов, вызываемую локальной концентрацией напряжений.

Гальванические покрытия представляют еще один способ защиты низкоуглеродистых сталей. Никелевые покрытия обычно довольно эффективны для предотвращения коррозии в статических условиях, но, как известно, понижают усталостную прочность сталей из-за образования растягивающих напряжений. На коррозионную усталость никелевые покрытия оказывают небольшое влияние или вообще не оказывают его.

Цинковые покрытия способствуют образованию напряжений сжатия, которые сами по себе приводят к повышению обычного предела усталости. С точки зрения коррозионной усталости характеристики материала, покрытого цинком, заметно лучше вследствие дополнительной протекторной защиты, осуществляемой цинком. Цинк катодно защищает сталь за счет собственного растворения. Этот метод защиты может быть осуществлен также путем наложения потенциала извне (катодная или анодная защита).

К другой группе материалов, к которым часто применяют различные методы защиты от коррозии, относятся высокопрочные алюминиевые сплавы. В качестве защитного покрытия часто используют чистый алюминий, который наносят на прессованные полуфабрикаты методом напыления, а на плиты и листы — в виде плакирующих слоев.

С целью борьбы с коррозией в ряде случаев из продуктов коррозии преднамеренно создают на поверхностях металлов путем специальных обработок различные слои.

Имеются два метода термической обработки для предупреждения МКК — закалка, обеспечивающая полное растворение карбидов хрома или уменьшение влияния сегрегирующих примесей, и стабилизирующий отжиг.

Для большинства аустенитных сталей обычно принят режим закалки, состоящий в быстром охлаждении (в воде или на воздухе)

после нагрева при 1020–1060 °С. Для низкоуглеродистых сталей, особенно в присутствии добавок бора, и для молибденсодержащих сталей, предназначенных для работы в окислительных средах, температура закалки должна быть повышена.

Стабилизирующий отжиг проводится обычно в интервале 850–950 °С при продолжительности 2–4 часа. Наиболее эффективен стабилизирующий отжиг для сталей с титаном или ниобием. В этом случае в процессе стабилизирующего отжига происходит более полное связывание углерода стабилизирующими добавками, а также образование крупных разобщенных карбидов хрома. При последующем провоцирующем нагреве не происходит опасное образование пограничных карбидов и МКК отсутствует.

Стабилизирующий отжиг применим для повышения стойкости против МКК и нестабилизированных сталей, однако полное устранение склонности к МКК в этом случае невозможно из-за сохранения значительного пересыщения твердого раствора углеродом. Следует иметь в виду, что при стабилизирующем отжиге могут повышаться прочностные свойства и снижаться пластичность стали, а также могут образовываться избыточные фазы (например, σ -фаза), снижающие стойкость, особенно в окислительных средах.

Для повышения коррозионной стойкости труб может быть использована термическая обработка в вакууме, приводящая к снижению содержания углерода в сталях.

Термическая обработка железоуглеродистых сплавов почти не влияет на их коррозионную стойкость в атмосферных условиях, заметно изменяет ее в нейтральных водных растворах и очень сильно — в кислых растворах. Изотермическая обработка повышает коррозионную стойкость сталей в кислых растворах по сравнению с обычной закалкой и последующим отпуском, что связано с образованием пластинчатых или игольчатых структур, сообщающих коррозионную стойкость, близкую к таковой у сплавов, закаленных на мартенсит.

При повышении температуры отпуска выше 500 °С происходит распад мартенсита, сопровождающийся значительным разупрочнением и снижением коррозионной стойкости сталей 08–20Х13 вследствие обеднения матрицы хромом. Поэтому коррозионная стойкость этих сталей после высокого отпуска понижается по мере увеличения содержания углерода, входящего в состав карбида Cr_{23}C_6 .

Если нестабилизированные стали подвергаются сварке, то готовые изделия для предотвращения МКК подвергают закалке или стабилизирующему отжигу при 850–900 °С с выдержкой 2–4 часа. Закалка предпочтительнее, так как наличие карбидов по границам зерен может привести к межзеренному (хрупкому) разрушению.

Весьма эффективным способом защиты деталей от коррозионного растрескивания, особенно в тех случаях, когда они должны иметь высокую поверхностную твердость, является поверхностная закалка токами высокой частоты (ТВЧ). Наибольший эффект наблюдается на закаленных ТВЧ образцах с исходной трооститной структурой, наименьший — у образцов с перлит-ферритной структурой. Повышение работоспособности стали в данном случае объясняется остаточными напряжениями сжатия и измельчением структуры.

Заметное увеличение сопротивления закаленной и низкоотпущенной стали коррозионному растрескиванию можно получить поверхностным отпуском на сорбитную структуру, нечувствительную к растрескиванию (20 % H_2SO_4 , 40X). Трещины зарождаются на границе перехода «отпущенный слой — закаленная часть образца», что свидетельствует о большом значении водорода в процессе разрушения. Благоприятное влияние на работоспособность закаленной стали в данном случае оказывает также создание поверхностной ферритной прослойки путем обезуглероживания.

Борьба со щелевой коррозией ведется путем введения в титан малых добавок легирующих элементов. Сплав титана с 0,2 % палладия обладает стойкостью в таких средах, где чистый титан нестойк, например в соляной и серной кислотах. Ввиду высокой стоимости палладия сплав Ti — 0,2 Pd предполагается заменить сплавом Ti — 2 Ni.

Повышение коррозионной стойкости титановых сплавов может быть достигнуто и с помощью так называемого катодного легирования, т. е. введением меди, вольфрама, молибдена, никеля, рения, рутения, платины, палладия, роль которых заключается в увеличении наклона катодных поляризационных кривых, что приводит к созданию самопассивирующихся сплавов.

Для снижения склонности латуней к обесцинкованию применяют легирование небольшими количествами фосфора, сурьмы, мышьяка (сотые доли).

Аустенитные стали, содержащие более 30–40 % никеля, стойки к коррозионному растрескиванию. Стойкость против питтинговой коррозии повышают дополнительным легированием 2–3 % молибдена, уменьшением шероховатости поверхности, повышением структурной и химической однородности. У аустенитных сталей легирование в значительно большей степени влияет на сопротивление кавитационному разрушению, чем у ферритных. В качестве легирующих компонентов в них используют марганец и никель.

Коррозионная стойкость мартенсито-стареющих сталей повышается при введении уже 5 % хрома, однако достаточную их работоспособность как в атмосферных условиях, так и в некоторых агрессивных средах обеспечивает введение не менее 10–12 % хрома.

С целью повышения коррозионно-механической прочности основы чугуна его легируют чаще всего никелем или молибденом. Например, легированный серый чугун, содержащий 1 % Ni и 0,28 % Mo, имеет в два раза большую кавитационную стойкость, чем нелегированный. В общем случае для чугунов марок КЧ и ВЧ коррозионная стойкость повышается по мере измельчения графита и уменьшения его количества, при однофазной структуре матрицы, а также при уменьшении содержания кремния, серы, фосфора.

Повышают сопротивление коррозии чугунов модифицирование, а также легирование медью (до 1,4 %), никелем (до 3,0 %), хромом (до 1,0 %), оловом (до 0,2 %).

Повышение сопротивления чугунов коррозии в агрессивных средах достигается легированием элементами, которые обладают высоким потенциалом (Cu, Ni, Mo) и являются более устойчивыми либо способны образовывать защитные пассивирующие пленки (Cr, Si, Al) в той или иной среде.

Анодная защита пока еще не принадлежит к широко применяемым методам защиты металлов от коррозии, так как для большинства металлов при анодной поляризации наряду с подавлением работы микроэлементов на поверхности металла последний продолжает анодно растворяться в соответствии с приложенным током. Однако для некоторых металлов и сплавов с ярко выраженной склонностью к пассивности (нержавеющая сталь) в условиях, когда при небольшой плотности анодного тока возможно наступление

устойчивого пассивного состояния, анодная поляризация внешним током может вызвать общий защитный эффект.

Контрольные вопросы

1. Методы защиты конструкций от коррозии.
2. Особенности легирования сплавов с целью повышения коррозионной стойкости.
3. Плакирование материалов.
4. Методы предотвращения коррозионного растрескивания.
5. Методы защиты от контактной коррозии.
6. Способы защиты от щелевой коррозии.
7. Рекомендации по предотвращению ножевой коррозии.
8. Методы повышения коррозионной стойкости аустенитных нержавеющей сталей.
9. Методы повышения сопротивляемости сплавов коррозионной усталости.
10. Способ защиты металлическими покрытиями.
11. Методы термической обработки для предупреждения межкристаллитной коррозии.
12. Анодная защита сплавов.

Библиографический список

1. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. — М. : Металлургия, 1976. — 472 с.
2. Розенфельд, И.Л. Коррозия и защита металлов / И.Л. Розенфельд. — М. : Металлургия, 1969. — 448 с.
3. Исаев, Н.И. Теория коррозионных процессов : учебник для вузов / Н.И. Исаев. — М. : Металлургия, 1997. — 368 с.
4. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику : [пер. с англ.] / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревы ; под ред. А.М. Сухотина. — Л. : Химия, 1989. — 456 с.
5. Стеклов, О.И. Прочность сварных конструкций в агрессивных средах / О.И. Стеклов. — М. : Машиностроение, 1976. — 200 с.
6. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вальков, Г.М. Будов. — М. : Металлургия, 1979. — 224 с.

Краткий толковый словарь

Некоторые термины по коррозии, употребляемые в настоящее время, развились из обиходного употребления и не всегда логичны.

Примером противоречий может служить термин «коррозия» (см. табл.). Им пользовались, подразумевая процесс, результаты процесса и вызываемые процессом повреждения. В международном стандарте ИСО 8044 под коррозией понимается процесс.

***Сопоставление терминов по ИСО
(Международная организация по стандартизации)
с ранее принятыми по ГОСТ***

ИСО 8044		ГОСТ 5272	
Термин	Определение	Термин	Определение
Коррозия	Физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла и часто происходит ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы	Коррозия металлов	Разрушение металлов вследствие химического и электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой
Коррозивная среда	Среда, содержащая по меньшей мере один коррозивный агент	Коррозионная среда	Среда, в которой происходит коррозия металла
Коррозионная система	Система, включающая один или более металлов и все части среды, которые могут влиять на коррозию	—	—
Продукт коррозии	Вещество, образовавшееся в результате коррозии	Продукты коррозии	Химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды

ИСО 8044		ГОСТ 5272	
Термин	Определение	Термин	Определение
Коррозионный эффект	Изменение в любой части коррозионной системы, вызванное коррозией	—	—
Коррозионная стойкость	Способность металла противостоять коррозии в данной коррозионной системе	Коррозионная стойкость	Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды
Биметаллическая коррозия	Гальваническая коррозия, в случае, если электроды образованы разнородными металлами или другими электронными проводниками	Контактная коррозия	Электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите
Питтинговая коррозия	Коррозия, ведущая к образованию язв, т. е. полостей в металле, начинающихся с поверхности	Точечная коррозия	Местная коррозия металла в виде отдельных точечных поражений

Абсорбция — явление и процесс массообмена, заключающийся в объемном поглощении компонентов газовой фазы абсорбентом.

Адсорбция — 1) явление концентрирования вещества из объема фаз на поверхности раздела фаз; 2) процесс массопередачи путем адсорбции.

Анод — электрод, к которому двигаются отрицательно заряженные частицы (анионы) и на котором идет окислительная электрохимическая реакция.

Аустенит — структурная составляющая железоуглеродистых сплавов, представляющая собой твердый раствор углерода в γ -железе.

Бейнит — структурная составляющая стали, образующаяся при промежуточном превращении аустенита и состоящая из смеси частиц пересыщенного углеродом феррита и карбида железа.

Депольризаторы — частицы, ассимилирующие электроны и, следовательно, восстанавливающиеся на катоде (катион водорода, молекулы кислорода, диоксид серы, атомарный хлор, ионы железа и хрома, неорганические анионы и др.).

Защита анодная — электрохимическая защита, при которой защищаемое изделие является анодом.

Защита катодная — электрохимическая защита, при которой защищаемое изделие является катодом.

Защита от коррозии — совокупность инженерно-административных мероприятий, направленных на предотвращение возникновения и развития всех видов коррозии.

Защита протекторная — защита от коррозии, при которой защищаемый объект соединяется непосредственно или с помощью проводника с более активным металлом — протектором.

Ингибиторы — препараты, вводимые в систему для уменьшения скорости протекания определенных реакций.

Карбид — 1) соединения углерода с более электроположительными элементами; 2) химическое соединение углерода с металлами.

Катод — электрод, к которому под действием электрического тока от внешнего источника двигаются положительно заряженные ионы (катионы) и на котором идет восстановительная электрохимическая реакция.

Контролирующий фактор — относительная доля начальной разности потенциалов, которая теряется на сопротивлении.

Коррозивная среда — среда, содержащая по меньшей мере один коррозивный агент (ИСО 8044).

Коррозивность — способность среды вызывать коррозию в данной коррозионной системе.

Коррозионная система — система, включающая один или более металлов и все части среды, которые могут влиять на коррозию (ИСО 8044).

Коррозионная среда — среда, в которой происходит коррозия металла (ГОСТ 5272).

Коррозия — 1) физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла и часто происходит ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы (ИСО 8044); 2) разрушение металлов вследствие химического и электрохимического взаимодействия и с коррозионной средой (ГОСТ 5272); явление и процесс самопроизвольного нежелательного разрушения

изделий из металлов (иногда других материалов) под воздействием окружающей среды.

Коррозия атмосферная — коррозия, протекающая под воздействием атмосферных факторов.

Коррозия избирательная — коррозия, при которой усиленно разрушается один из компонентов сплава (например, цинк в латуни).

Коррозия контактная — местная коррозия, вызванная наличием контакта изделий из разнородных металлов в электролите.

Коррозия межкристаллитная — коррозия, возникающая на границе поверхности кристаллитов.

Коррозия ножевая — местная коррозия, при которой усиленному разрушению подвергаются границы сварных швов.

Коррозия питтинговая — коррозия, ведущая к образованию язв, т. е. полостей в металле, начинающихся с поверхности (ИСО 8044).

Коррозия расслаивающая — особый вид подповерхностной коррозии, развивающийся преимущественно в направлении максимального вектора деформации и сопровождающийся образованием трещин и отслаиванием отдельных частиц металла (ГОСТ 9.904).

Мартенсит — пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе.

Охрупчивание водородное — явление уменьшения пластичности и прочности металла, вызванное диффузионным насыщением его водородом.

Пассивность металлов или сплавов — состояние, при котором их коррозионная стойкость обусловлена значительным замедлением анодного процесса.

Перенапряжение — разница между потенциалом электрода при данной плотности тока и значением равновесного потенциала.

Пластичность — способность к развитию необратимых деформаций при напряжениях, превышающих предел текучести.

Покрытие защитное — слой или система слоев веществ, наносимых на поверхность металла с целью защиты от коррозии (ИСО 8044).

Поляризация — смещение потенциала электрода с равновесного значения при прохождении через него тока.

Фреттинг-коррозия — процесс, совмещающий коррозию с колебательным проскальзыванием двух контактирующих поверхностей.

Перечень ГОСТов по коррозии и защите от коррозии

ГОСТ 51161-98	Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии
ГОСТ 5272-68	ЕСЗКС. Коррозия металлов. Термины
ГОСТ 6032-75	Стали и сплавы. Методы испытания на межкристаллитную коррозию ферритных, аустенито-мартенситных, аустенито-ферритных и аустенитных коррозионно-стойких сталей и сплавов на железоникелевой основе
ГОСТ 5632-72	Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные
ГОСТ 9.011-79	ЕСЗКС. Полуфабрикаты из алюминия и алюминиевых сплавов
ГОСТ 9.017-74	ЕСЗКС. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на общую коррозию
ГОСТ 9.019-74	ЕСЗКС. Сплавы алюминиевые и магниевые. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание
ГОСТ 9.020-74	ЕСЗКС. Магний и сплавы магниевые. Методы ускоренных испытаний на общую коррозию
ГОСТ 9.021-74	ЕСЗКС. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию
ГОСТ 9.024-74	ЕСЗКС. Магний и сплавы магниевые. Методы ускоренных испытаний на общую коррозию
ГОСТ 9.039-74	ЕСЗКС. Коррозионная агрессивность атмосферы
ГОСТ 9.040-74	ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Расчетно-экспериментальный метод определения коррозионных потерь в атмосферных условиях
ГОСТ 9.301-86	ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические, неорганические. Технические требования
ГОСТ 9.302-88	Покрытия металлические и неметаллические, неорганические. Методы контроля
ГОСТ 9.710-84	ЕСЗКС. Старение полимерных материалов. Термины и определения
ГОСТ 9.902-81	ЕСЗКС. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на коррозионную агрессивность
ГОСТ 9.903-81	ЕСЗКС. Стали и сплавы высокопрочные. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание
ГОСТ 9.904-82	ЕСЗКС. Сплавы алюминиевые. Метод ускоренных испытаний на расслаивающую коррозию

ГОСТ 9.905-82	ЕСЗКС. Методы коррозионных испытаний. Общие требования
ГОСТ 9.906-83	ЕСЗКС. Станции климатические испытательные. Общие требования
ГОСТ 9.907-83	ЕСЗКС. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний
ГОСТ 9.908-85	ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости
ГОСТ 9.912-89	ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость против питтинговой коррозии
ГОСТ 9.914-91	ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии