

Академик Я. М. КОЛОТЫРКИН, Л. И. ФРЕЙМАН, Г. С. РАСКИН,
Ж. О. ГОЙНАЦКАЯ

ЛОКАЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ У НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Согласно ранее развитым представлениям ⁽¹⁾, вследствие гетерогенности поверхности твердых металлов растворение их в растворах электролитов даже в пассивном состоянии протекает неравномерно и у наиболее быстро растворяющихся микроучастков за счет миграции скапливаются активизирующие анионы. При достижении потенциала питтингообразования ($\varphi_{\text{по}}$) это приводит к преимущественному активированию участков и возникновению питтингов.

В последние годы стали накапливаться конкретные данные о природе активных микроучастков — центров образования питтингов на поверхности металлов. В частности, для нержавеющей стали в хлоридных растворах установлен и подтвержден факт предпочтительного возникновения питтингов у частиц неметаллических включений ⁽²⁻⁴⁾. На основании этих данных и указанных представлений ⁽¹⁾ следовало ожидать, что участки поверхности, непосредственно прилегающие к включениям, будут растворяться с повышенной скоростью не только при потенциалах $\geq \varphi_{\text{по}}$, но и при потенциалах, лежащих отрицательнее $\varphi_{\text{по}}$, где образования питтингов не происходит.

Для проверки правильности этого предположения в настоящей работе при помощи электрохимических методов, а также рентгеноспектрального микроанализатора (MS-46), оптического, растрового электронного (JSM-2) и электронного (УЭМВ-100) микроскопов исследовалась топография растворения стали, содержащей неметаллические включения, при различных потенциалах, лежащих отрицательнее $\varphi_{\text{по}}$, часть из которых соответствовала активному, а другая пассивному состоянию поверхности стали.

В качестве удобного модельного объекта были выбраны закаленные образцы лабораторной плавки стали 03X17H14C2, которые содержали значительные количества включений ($d \sim 1-18$ мкм), характерных для хромоникелевых аустенитных сталей (сложные, во многих случаях конгломератные оксидо-сульфиды Ca, Al, Cr и Si, часть из которых содержала MnS). Предварительные опыты показали, что в условиях анодной активации в нейтральном хлоридном растворе (5 N NaCl, 30°С) питтинги возникали только у включений, причем сперва на части, а затем и по всему периметру частицы включения образовывалась узкая канавка, которая, расширяясь и углубляясь, превращалась со временем в питтинг.

Устранение условий, необходимых для инициирования и развития питтингов, не приводило к полному устранению локальной коррозии. Результаты микроскопических наблюдений показали, например, что продолжительное (9—11 суток) выдерживание исследованных образцов в естественно азрированных 0,1 N растворах NaCl и NaJ неизменно приводило к образованию вокруг части неметаллических включений красноватых колец продуктов коррозии, в состав которых, как это следует из результатов рентгеноспектрального микроанализа (рис. 1), входят железо и кислород, но не характерные элементы включений.

Поскольку потенциалы коррозии в этих растворах примерно на 0,2—0,3 в лежат отрицательнее соответствующих значений $\varphi_{\text{по}}$ и в то же время соот-

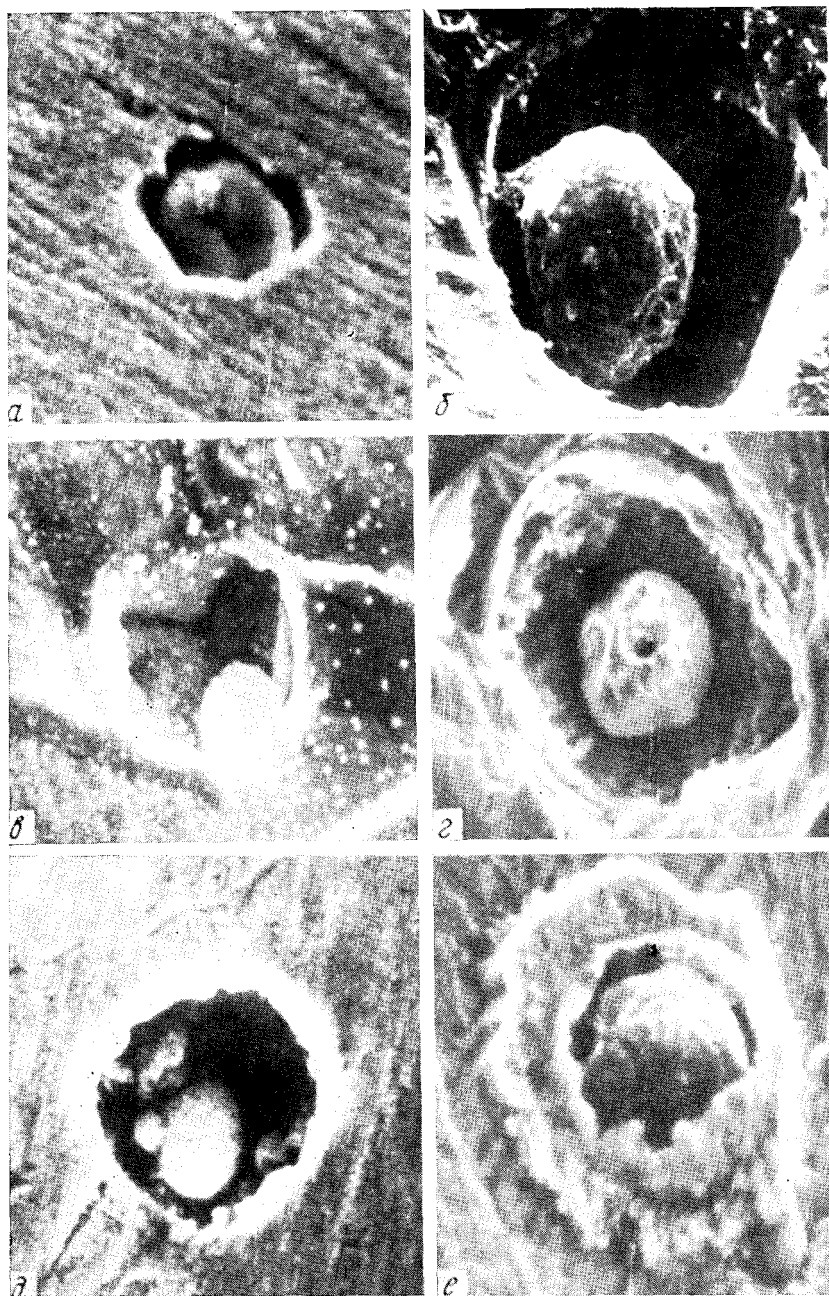
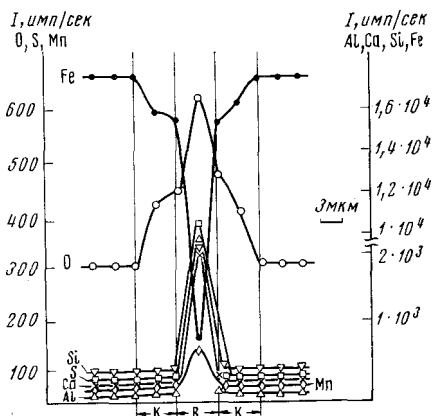


Рис. 2. Питтинги у включений в стали, образовавшиеся при выдержке 30 мин. в 2 N H_2SO_4 при $50^\circ C$. *a* – катодная область, $\varphi = -0,45$ в (3000 \times); *б* – потенциал коррозии $\varphi = -0,25$ в (1500 \times); *в* – область максимума тока, $\varphi = -0,15$ в, питтинг с правильной огранкой (2000 \times); *г* – переходная область, $\varphi = -0,0$ в, ось питтинга под углом 30° к рабочей плоскости электрода (1500 \times); *д* – пассивная область $\varphi = +0,45$ в (5000 \times); *е* – транспассивная область $\varphi = +1,15$ в (1500 \times)

ветствуют области устойчивости пассивного состояния, полученные данные свидетельствуют о том, что на пассивной поверхности участки, непосредственно прилегающие к неметаллическим включениям, являются наиболее активными. Следовательно, даже при потенциалах, заметно удаленных от $\varphi_{\text{п.о}}$, ускоренное растворение металла происходит на тех местах, которые при $\varphi \geq \varphi_{\text{п.о}}$ становятся центрами образования питтингов.

Рис. 1. Распределение интенсивности характеристического рентгеновского излучения (K_{α}) элементов при сканировании микрозонда через зону включения (В), окруженного кольцом продуктов коррозии (К). Выдержка образца стали 9 суток в 0,1 N NaCl



В более агрессивных средах преимущественное растворение металла по границам неметаллических включений выявляется с еще большей четкостью. Например, в 2,0 N H_2SO_4 при 50°C локальное растворение вокруг включений обнаруживается уже через короткие промежутки времени. В этом растворе, из-за отсутствия в нем активирующих анионов, топография растворения стали, не осложненная возникновением и развитием питтинга, могла быть исследована в широком интервале потенциалов, соответствующем активному, переходному, пассивному и транспассивному состоянию поверхности. Микроскопические наблюдения показали, что во всех этих областях происходит локальное растворение стали у включений, причем скорость его меняется в широком интервале значений. В общем случае вблизи включений выявляются многочисленные очаги локального растворения в разных стадиях развития — от кольцевых зон более сильного травления, до узких канавок и, наконец, углублений, по виду мало отличающихся от обычных питтингов, однако значительно меньших по размерам (рис. 2). Такие питтингообразные очаги в отличие от обычных активационных питтингов (АП), получаемых в хлоридных и других растворах за счет локальной депассивации поверхности активирующими анионами, можно назвать безактивируемыми питтингами (БП).

Доля БП в общем количестве очагов поражения закономерно возрастает с увеличением скорости растворения металла и времени выдержки его в кислоте. Как видно из рис. 3а, в общем случае плотность БП n (число БП на единицу поверхности) меняется симбатно со скоростью растворения в области анодной поляризации. Возможно, что это имеет место и в области катодной поляризации (рис. 3а), где для нержавеющей стали в горячих кислых растворах наблюдается независимость скорости растворения от потенциала (5).

Отмечается также корреляция между суммарной скоростью растворения стали и размером БП. Например, после 30-минутной выдержки максимальный диаметр БП составлял в области катодной поляризации и при потенциалах, соответствующих устойчивости пассивного состояния, ~ 20 мкм; вблизи потенциала пассивации, т. е. при максимальной скорости растворения 60–100 мкм, в области перепассивации от 35 (1,15 в) до 60 мкм (1,37 в).

Полученные результаты допускают предположение, что основной вклад в суммарную скорость растворения образцов твердого металла дает растворение наиболее активных участков его поверхности, общая площадь которых может, по-видимому, очень сильно меняться с потенциалом. Это предположение нуждается в специальной проверке.

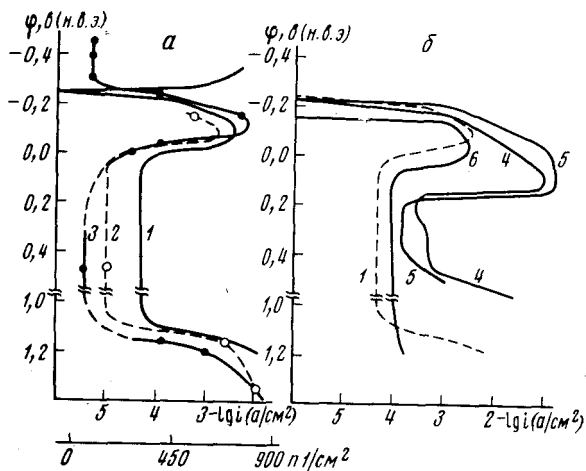


Рис. 3. Зависимости от потенциала: а — анодной плотности тока (1,2 в/час) (I); стационарной анодной плотности тока (2) и числа питтингов при $\tau=30$ мин. (3) в $2 N H_2SO_4$ при $50^\circ C$; б — анодной плотности тока (1,2 в/час) в растворах $2 N H_2SO_4$ с добавками $0,5 N NaCl$ (4); Na_2S (5); $Na_2S+2 \cdot 10^{-4} N KMnO_4$ (избыт.) (6), при $50^\circ C$

Чтобы отчетливее представить различие между БП и АП, в табл. 1 сопоставлены скорости растворения пассивной и депассивированной стали в наиболее быстро растущих питтингах ($i_{\max}^{\text{пит}}$) в присутствии $NaCl$ ($\varphi-i$ — кривая 4, рис. 3б) и в отсутствие активирующих анионов. При этом среднюю скорость растворения в питтинге определяли путем пересчета средней линейной скорости роста диаметра питтинга в единицы плотности тока.

Таблица 1

| Раствор | φ , мв (н.в.э.) | Вид питтинга | τ , мин. | n , см ⁻² | d_{\max} , мкм | $i_{\text{ст}}^{\text{п}}$, а/см ² | $i_{\max}^{\text{пит}}$, а/см ² | $i_{\max}^{\text{пит}}/i_{\text{ст}}^{\text{п}}$ |
|------------------------------|-------------------------|--------------|---------------|------------------------|------------------|--|---|--|
| $2,0 N H_2SO_4$ | +450 | БП | 30 | 35—38 | 20 | $4 \cdot 10^{-5}$ | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | 400 |
| $2,0 N H_2SO_4 + 0,5 N NaCl$ | +250 | БП | 15 | 75—80 | 30 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $4,8 \cdot 10^{-2}$ | 240 |
| То же | +450 | АП | 15 | 140—160 | 340 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $5,4 \cdot 10^{-1}$ | 2700 |

Как видно из данных табл. 1, в обоих растворах значения $i_{\max}^{\text{пит}}$ для БП примерно на 2 порядка величины превышают стационарные скорости растворения пассивной стали $i_{\text{ст}}^{\text{п}}$ *, что количественно характеризует максимальные локальные скорости растворения в активных центрах. Значения $i_{\max}^{\text{пит}}$ для АП более чем на порядок величины выше, чем для БП. Существенно, что наиболее быстрый рост БП и АП наблюдался у тех оксидо-сульфидных включений, которые содержали MnS .

Повышенная активность металла вблизи неметаллических включений отчасти обусловлена, по-видимому, нагромождением дислокаций и внутренней адсорбцией примесей в этих зонах. На повышенную плотность дислокаций и уровень внутренних напряжений вблизи включений и даже на значительных расстояниях от них указывает целый ряд эксперименталь-

* Аналогичные превышения $i_{\max}^{\text{пит}}$ над $i_{\text{ст}}^{\text{п}}$ отмечаются и в других областях потенциала.

ных данных (6). Приведенные данные о размерах БП также могут свидетельствовать о заметной толщине активной зоны металла вблизи включения. Здесь возможна аналогия с межкристаллитной коррозией нержавеющей сталей, когда ширина быстро травящейся зоны металла с искаженной структурой вдоль границы зерна достигает нескольких десятков микрон. В этом аспекте локальное растворение металла у включений можно рассматривать как один из видов коррозии по границам фазово-структурных составляющих.

Однако, чтобы объяснить возникновение и развитие БП, одного предположения о повышенной активности металла вблизи неметаллических включений недостаточно. Следует учитывать возможность активирующего действия продуктов растворения самих включений. Предполагалось (3), например, что возникновению питтингов у сульфидных включений способствует активирующее действие на металл сероводорода или сульфид-ионов, образующихся при растворении включений.

Для проверки этой гипотезы нами были поставлены опыты в растворе $2,0 N H_2SO_4$ с добавкой $2 \cdot 10^{-4} N KMnO_4$, которая быстро окисляет сульфид-ионы. Согласно полученным результатам, частично приведенным на рис. 3 и согласующимся с ними данным микроскопического исследования поверхности, добавка перманганата весьма мало влияет на потенциал коррозии и ход кривой зависимости скорости растворения стали от потенциала (1, рис. 3а), однако эффективно подавляет как активирующее действие сульфид-ионов (кривые 5, 6, рис. 3б), так и образование БП у включений, содержащих MnS ($\varphi=0,08$ в). Это частично подтверждает сульфидно-каталитический механизм. В то же время наличие в растворе $KMnO_4$ не препятствовало образованию БП у большинства включений (~80%) — не содержащих MnS .

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
24 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. М. Колодыркин, Хим. пром., № 9 (1963). ² Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion, v. 28, 388 (1972). ³ G. Wranglen, The U. R. Evans Intern. Conf. on Localized Corrosion, U.S.A., Williamsburg, Dec. 1971. ⁴ С. А. Глазкова, Л. И. Фрейман и др., Защита металлов, т. 8, 660 (1972); Я. М. Колодыркин, Л. И. Фрейман и др., Защита металлов, т. 10, № 5 (1974). ⁵ Я. М. Колодыркин, Г. М. Флорианович, сер. Итоги науки, Электрохимия, т. 7, 1972. ⁶ J. Holden, Acta Metallurg., v. 8, 424 (1960); A. Fourdeux, A. Berghezan, C. R., v. 252, № 10 (1961); E. Schmidtman et al., Arch. Eisenhüttenwesen., B. 32, № 11 (1961); R. D. Bhargava, D. J. McLean, J. Iron and Steel Inst., v. 203, 699 (1965); Б. В. Мологиллов, И. Н. Голиков, Металловед. и термич. обработка металлов, № 8, 46 (1961); № 2, 21 (1962). Сталь, № 1, 69 (1964); Б. В. Мологиллов, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 27, 1464 (1963); Э. С. Фалькевич и др., Металловедение титана. Тр. V Совет. по металлургии, металловедению и применению титана и его сплавов, «Наука», 1964, стр. 302; Г. В. Карпенко и др., Физ.-хим. мех. матер., т. 5, 635 (1969); т. 6, 3 (1970).