

Академик Я. М. КОЛОТЫРКИН, В. М. КНЯЖЕВА, А. В. ПЛАСКЕЕВ,
В. А. ГРЕБЕНЩИКОВ, Н. С. НЕЙМАН

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НЕКОТОРЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СПЛАВОВ

При разработке механизма коррозионной стойкости сплавов существенное место должны занять вопросы селективного растворения компонентов из твердых растворов (¹⁻⁷). До недавнего времени их изучение сильно осложнялось отсутствием надежных высокочувствительных методов исследования, с одной стороны, кинетики перехода отдельных компонентов сплава в раствор, а с другой, — закономерностей формирования поверхностного слоя измененного химического состава. Большие возможности для этого открыли разработанные у нас γ -спектрометрические методы, позволяющие с высокой чувствительностью и селективностью количественно анализировать растворы, содержащие сложные смеси γ -изотопов (⁶⁻⁸). С помощью этих методов, используя образцы, предварительно облученные на ядерном реакторе потоком тепловых нейтронов, в широкой области потенциалов изучена кинетика парциальных скоростей растворения компонентов сталей Cr28 и Cr20Ni20, а также сплава Ni70Mo28 в гомогенизированном состоянии.

Установлено, что в большинстве случаев компоненты сплавов растворяются неравномерно. На примере стали Cr28 видно (рис. 1), что в пассивной, а также в начале области перепассивации скорость растворения стали и ее изменение во времени почти полностью определяется парциальной скоростью растворения железа. Это обуславливает значения коэффициента селективности $Z < 1^*$, указывающие на избирательное растворение железа из стали и возможное обогащение ее поверхности хромом. Наиболее сильно преимущественный переход в раствор менее стойких в данных условиях компонентов сплава наблюдается на начальной стадии, когда растворение осуществляется из самых внешних слоев. При этом уменьшение скорости растворения сплава обычно сопровождается синхронным возрастанием Z более стойких компонентов. Анализ показывает, что это результат более сильного торможения скорости растворения нестойкого компонента по сравнению с более стойким, обусловленный уменьшением содержания нестойкого компонента в поверхностном слое. Начальная стадия обычно завершается прохождением кривой растворения сплава через более или менее четко выраженный минимум, а кривой для Z соответственно через максимум, величина Z в котором остается существенно меньше 1 **. Это состояние, очевидно, отвечает максимальному обогащению поверхностного слоя более стойким компонентом, возможно на отдельных участках. В последующем, как правило, наблюдается некоторое возрастание скорости растворения сплава и уменьшение Z (рис. 1 и 2), что свидетельствует о появлении дефектов в защитном слое. По-видимому, в соответствии с (³), они появляются в результате перестройки этого слоя в самостоятельную фазу или же вследствие реализации имеющихся в нем напряжений. Толщины, при которых происходит первая перестройка слоя, обычно невелики и соответствуют накоплению в нем примерно 2—10 монослоев более стойкого компонента.

* Коэффициент Z показывает, во сколько раз отношение концентрации данного компонента к основному компоненту сплава (железо в случае сталей и никель в случае сплава Ni70Mo28) в продуктах растворения отличается от такого же отношения в сплаве. При $Z=1$ компоненты сплава растворяются равномерно.

** Такая характерная кинетика растворения более четко проявляется в случае аустенитных сталей (³) и сплава Ni70Mo28 (рис. 2).

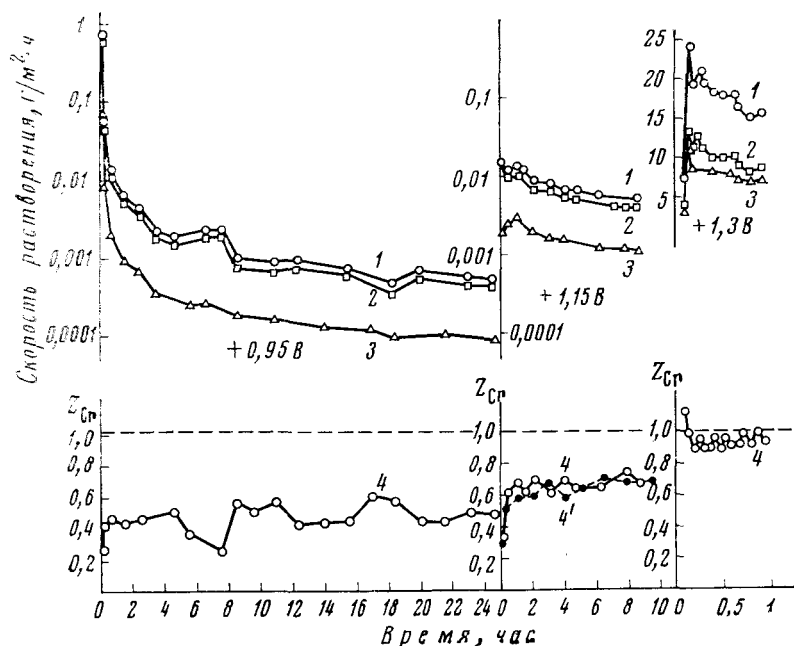


Рис. 1. Изменение во времени суммарной (1) и парциальных скоростей растворения железа (2) и хрома (3), а также Z_{Cr} (4) при растворении сплава Cr28 в 1N H_2SO_4 при 40° в условиях последовательного установления на образце потенциалов: 0,95, 1,15 и 0,3 в (потенциалы приводятся относительно н.в.э.); 4' — то же, что и 4, но опыт начат при потенциале 1,15 в на новом образце

Со временем растворение сплава выходит на квазистационарный режим. Вопреки высказывавшимся в литературе предположениям, Z более стойкого компонента не стремится при этом принять значение равное 1 и устанавливается на уровне некоторой величины, обычно <1 , вокруг которой происходят периодические колебания (рис. 1 и 2). Как и на начальной стадии растворения, последовательному прохождению Z через максимум и затем — минимум соответствует прохождение скорости растворения сплава через минимум и максимум. Однако возрастание скорости невелико, что указывает на появление дефектов в защитном слое лишь на отдельных микроучастках. Специальными опытами показано, что рассматриваемые колебания не связаны с ошибками эксперимента. Вероятность колебательной кинетики, а также частота колебаний возрастают при увеличении скорости растворения сплава (рис. 2), что является естественным следствием более быстрого формирования обогащенного слоя.

Величина Z существенно зависит от потенциала (рис. 1—3). Для сплава Cr28 только в области активного состояния Z_{Cr} несколько больше 1 (рис. 3). При переходе сплава в пассивное состояние Z_{Cr} вначале резко падает, а затем плавно уменьшается и при потенциале 0,75В достигает минимального значения, равного 0,4. При дальнейшем повышении потенциала Z_{Cr} резко возрастает. Установлено, что селективному растворению обычно подвергается тот компонент, скорость растворения которого в индивидуальном состоянии при данном потенциале существенно превосходит скорость растворения другого компонента (рис. 2 и 3). Заключение справедливо и для пассивного состояния. Анализ показывает, что в случае сплава Ni70Mo28 (рис. 2) изменение Z_{Mo} от величин <1 к величинам >1 при смещении потенциала в положительную сторону обусловлено переходом от потенциалов, при которых молибден пассивен к потенциалам, соответствующим его перепассивации, существенно облегченной в сплаве (4). Изложенное позволяет предсказывать селективность растворения и целесообразность

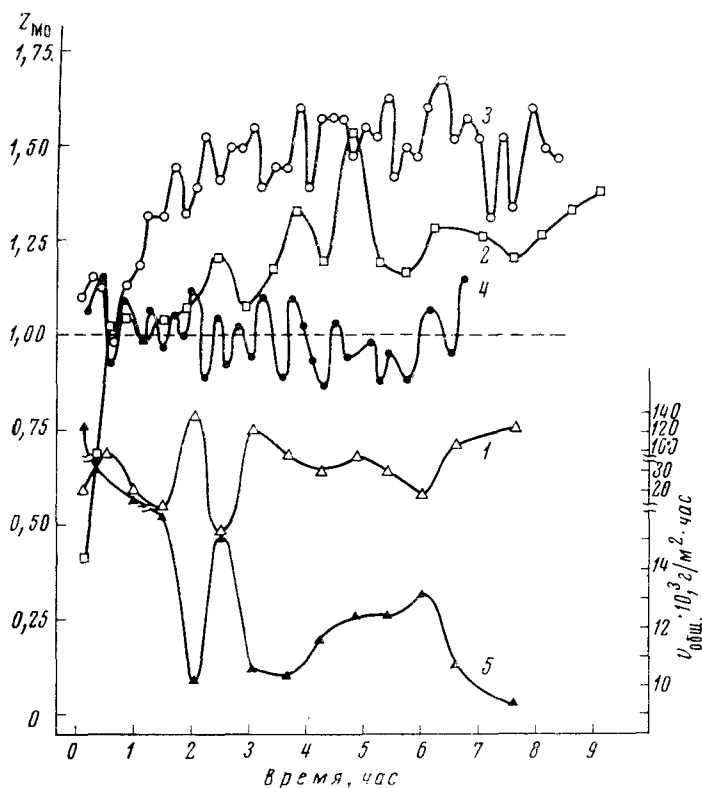


Рис. 2. Изменение во времени Z_{Mo} (1-4) и суммарной скорости (5) при растворении сплава Ni70Mo28 в кипящей 21% HCl при следующих потенциалах (в) и соответствующих им усредненных скоростях растворения (a/cm^2): 1, 5 - 0,11 и $1,5 \cdot 10^{-6}$; 2 - 0,15 и $1,3 \cdot 10^{-6}$; 3 - 0,19 и $4,7 \cdot 10^{-4}$; 4 - 0,22 и $4 \cdot 10^{-3}$

легирования сплава данным элементом, с учетом предполагаемых условий его эксплуатации.

Обогащение поверхности сплавов в процессе растворения более стойкими в данных условиях компонентами подтверждается, например, результатами рис. 3. Видно, что в активной области скорость растворения стали Cr28 близка к скорости растворения более стойкого здесь железа. В пассивной же области она близка к скорости растворения хрома. С помощью микроанализатора MS-46 удалось прямым способом обнаружить накопление хрома на поверхности стали Cr28, подвергавшейся длительному растворению в начале области перепассивации (⁴).

Объяснить совокупность полученных результатов часто привлекаемым предположением об обратном электрохимическом осаждении более стойкого компонента нельзя, так как при исследованных потенциалах это обычно термодинамически невозможно. По-видимому, в соответствии с механизмом объемной диффузии (¹, ³), процесс обеспечивается подводом избирательно растворяющегося компонента из сплава к границе раздела и встречным частичным отводом от нее накапливающегося более стойкого компонента. Диффузия осуществляется по вакантным местам кристаллической решетки, которые непрерывно генерируются вследствие селективного растворения отдельных компонентов. Установление значений Z , отличающихся от 1, и периодические колебания возле этих значений, по-видимому, можно объяснить наложением на процесс растворения через обогащенный слой растворения сплава через микродефекты этого слоя.

При высоких скоростях растворения сплавов ($> 1 \cdot 10^{-3} a/cm^2$) Z обычно принимает значения, колеблющиеся возле 1 (рис. 1 и 2). В этих условиях,

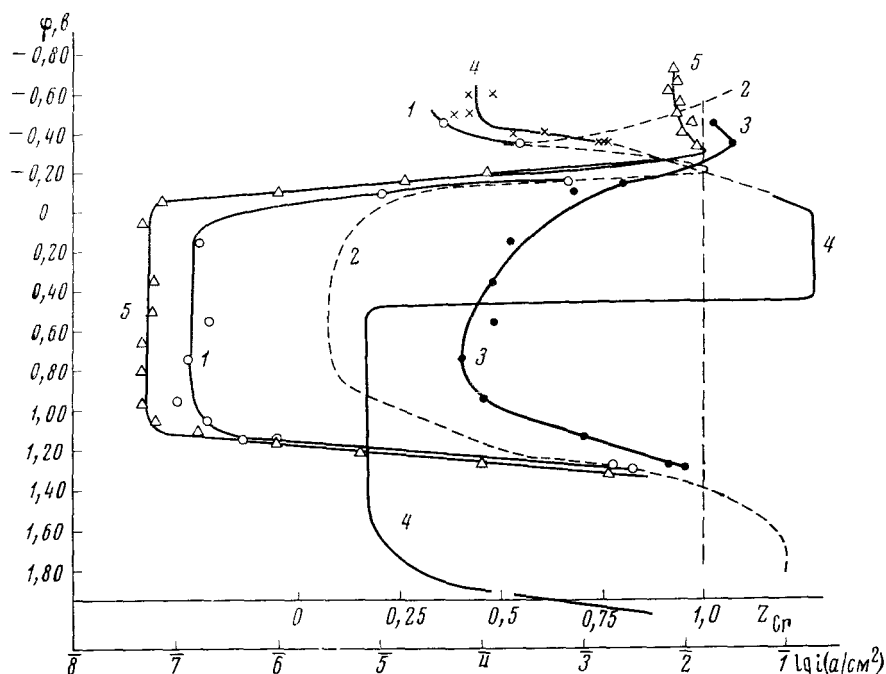


Рис. 3. Сопоставление коррозионно-электрохимических свойств стали Cr28 (1-3), железа (4) ⁽⁹⁾ и хрома (5) ⁽⁹⁾ в 1 N H₂SO₄: 1, 4, 5 – зависимость стационарной скорости растворения от потенциала; 2 – катодная и анодная потенциодинамические кривые (1 в/час); 3 – зависимость от потенциала усредненных значений Z_{cr} в квазистационарном режиме растворения. 1-3 – при 40°; 4 и 5 – при 22°

в согласии с расчетами ⁽¹⁾, скорость диффузии компонентов по вакансиям в прилегающих к поверхности слоях становится сравнимой или меньше скорости общей коррозии сплава и селективное растворение возможно в какой-то мере лишь из самого внешнего слоя.

Таким образом, при контакте с жидкой агрессивной средой на поверхности сплавов обычно формируются слои, обогащенные более стойкими в данных условиях компонентами. Эти слои, в большом числе наиболее важных для практики случаев, определяют коррозионную стойкость сплава. Их образование необходимо учитывать, наряду с посадкой пассивирующего кислорода, при истолковании свойств сплавов в пассивном состоянии. Именно с обогащением поверхности связана известная из практики высокая эффективность некоторых легирующих элементов при небольшом их содержании в сплаве. Весьма важным представляется обнаруженное периодическое образование дефектов в защитном слое, а также способность сплавов залечивать дефекты путем интенсификации селективного растворения менее стойких компонентов в этих местах.

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

Поступило
2 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. W. Pickering, C. Wagner, J. Electrochem. Soc., v. 114, № 7, 698 (1967).
- ² Н. Д. Томашов, Тр. 3-го Международн. конгр. по коррозии металлов, 1966, М., «Мир». т. 1, 1968, стр. 39.
- ³ И. К. Маршаков, Итоги науки, сер. Химия, Коррозия и защита от коррозии, т. 1, М., 1971, стр. 138.
- ⁴ Я. М. Колодыркин, В. М. Князева, Изв. Северо-Кавказск. научн. центра высшей школы, естествен. науки, т. 2, № 2, 11 (1974).
- ⁵ А. П. Пчельников, Л. И. Красинская и др., Электрохимия, т. 11, № 1, 37 (1975).
- ⁶ Н. Н. Родин, А. В. Пласскеев и др., Защита металлов, т. 9, № 4, 387 (1973).
- ⁷ Ya. M. Kolotyrykin, Electrochim. acta, v. 18, № 8, 593 (1973).
- ⁸ М. А. Дембровский, Защита металлов, т. 8, № 4, 387 (1972).
- ⁹ Я. М. Колодыркин, В. М. Князева, Итоги науки, сер. Химия, Коррозия и защита от коррозии, т. 3, М., 1974, стр. 5.