

УДК 669.140+620.191/.193

Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-электрохимическое поведение железа и нержавеющей сталей

И. И. Реформатская

ИРИНА ИГОРЕВНА РЕФОРМАТСКАЯ — доктор химических наук, советник генерального директора ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: теория коррозии, электрохимическое растворение металлов, локальная коррозия.

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, тел. (495)917-11-57, факс (495)975-24-59, E-mail reformir@yandex.ru

В начале 40-х годов прошлого столетия в работах А.Н. Фрумкина и Я.М. Колотыркина впервые были сформулированы основы современной электрохимической теории коррозии [1, 2], согласно которым не слишком большая поверхность металла, корродирующего в растворе электролита, микроскопически эквипотенциальна независимо от того, имеются ли на ней ярко выраженные микрокатоды. Современная электрохимическая теория Колотыркина—Фрумкина существенно отличается от первой теории коррозии, известной как теория локальных коррозионных элементов [3, 4], согласно которой коррозионные процессы протекают вследствие химической или структурной неоднородности поверхности металла, представляющей собой систему микроэлектродов (гальванических элементов). Скорость протекания коррозионного процесса и морфология поверхности металла в такой системе определяются скоростями растворения микроэлектродов, соотношением их площадей поверхности и электрическим сопротивлением между ними. Несмотря на кажущуюся простоту этой теории, до сих пор сохраняющую популярность среди коррозионистов, она не позволяет объяснить целый ряд несомненных экспериментальных фактов (например, коррозию особо чистых металлов, рост химической стойкости некоторых материалов при повышении степени их гетерогенности и др.).

Современная теория коррозии Колотыркина—Фрумкина не только качественно объясняет все наблюдающееся разнообразие проявлений коррозионных процессов, но и выявляет количественные закономерности, характерные для тех или иных видов коррозионных процессов. Приложение теории к процессу растворения гетерогенных металлических материалов [5, 6], т.е. подавляющего большинства конструкционных материалов, включая широко распространенные в промышленности стали различных марок и классов, позволило

оценить роль их структурной неоднородности в иницировании и развитии коррозионных процессов.

Особенности коррозионно-электрохимического поведения сталей, представляющих собой многокомпонентные гетерогенные сплавы на основе железа, обусловлены многообразием их химического состава и зависят от условий эксплуатации металла, а также от режима его выплавки и металлургических переделов [7].

Исследование влияния структурной и фазовой гетерогенности железа и сталей на их коррозионно-электрохимическое поведение в средах различного анионного состава — традиционное направление деятельности лаборатории коррозии и электрохимии металлов НИФХИ им. Л.Я. Карпова, начиная с момента ее основания в 1956 году. В рамках этого направления была выяснена роль карбидных фаз в процессе межкристаллитной коррозии [8, 9], что позволило в дальнейшем создать новый класс нержавеющей сталей — низкоуглеродистых, широко используемых и по сей день в условиях, требующих поддержания пассивного состояния в сильноокислительных средах.

Для промышленных металлических материалов характерно такое явление как взаимодействие примесей с дефектами кристаллической решетки, приводящее к снижению ее энергии. В результате такого взаимодействия формируются сегрегации примесных элементов (облаков Коттрелла — выделений примесных атомов внедрения вдоль края экстраплоскости, или облаков Сузуки — упорядочение атомов вокруг линии дислокации) [10]. Обнаружено, что выделение сегрегаций примесных элементов по границам зерен металла также приводит к развитию межкристаллитной коррозии [11].

Позднее было установлено, что не только избыточные фазы и сегрегации примесных элементов, но и неметаллические включения способны оказывать существенное влияние на пассивируемость и питтингостой-

кость нержавеющей сталей [12—28]. Показано, что наиболее коррозионно-активным неметаллическим включением в нержавеющей сталях и сплавах является сульфид марганца MnS [29].

Комплекс исследований, проведенных с использованием хлоридных и бромидных сред (от разбавленных до концентрированных) с различной температурой (от отрицательной до кипения) и кислотностью (рН от 0 до 7) показал, что обнаруженное явление снижения пассивируемости и питтингостойкости при выделении в структуре металла MnS имеет общий характер. В зависимости от содержания основных легирующих элементов в системах нержавеющей сплавов (Fe-(0—100)%Cr, Fe-17%Cr-(0—20)%Ni и Fe-17%Cr-14%Ni-(0—3)%Mo), представляющих собой основу нержавеющей сталей различных классов — от мартенситных хромистых до высоколегированных хромоникельмолибденовых — их питтингостойкость повышается в 3—100 раз при предотвращении образования в структуре металла неметаллических включений MnS.

В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости скорости питтинговой коррозии от содержания легирующих элементов в сплавах указанных систем «обычной» и повышенной чистоты по MnS. Аналогичные зависимости получены для характеристических потенциалов питтинговой коррозии (потенциал питтингообразования $E_{по}$, потенциал репассивации $E_{рп}$ и критический потенциал питтинговой коррозии $E_{пк}$) и соответствующих им базисов питтингостойкости (разность между характеристическим потенциалом питтинговой коррозии и потенциалом свободной коррозии, $\Delta E_{по}$, $\Delta E_{рп}$ и $\Delta E_{пк}$).

Как и питтингостойкость, пассивируемость сплавов рассматриваемых систем снижается в десятки раз при выделении в их структуре включений сульфида марганца (рис. 2). Выделение включений MnS приводит к повышению критического тока пассивации $i_{пас}$ в 5—70 раз в зависимости от химического состава сплава.

Влияние включений MnS на скорость растворения металла в питтинге оценивали, используя модельный питтинг — полностью активированный электрод (диаметр 3 мм), в нейтральном 5 М растворе LiCl (30 и 45 °С) [30]. На примере стали 03X18H11, содержащей и не содержащей включения MnS в структуре, показано, что на квазистационарных гальваностатических кривых понижения анодной поляризации полностью активированного электрода регистрируется протяженный (один порядок величины по току в интервале $3 \cdot 10^2$ — $3 \cdot 10^3$ А/м²) тафелев участок, заканчивающийся перегибом со стороны низких токов, с которого начинается репассивация металла. Зависимость скорости растворения металла от потенциала на тафелевых участках может быть выражена общей формулой

$$i = k_0 \exp(2,3E/b_a)$$

где константы k_0 и b_a для стали, содержащей MnS, равны $7 \cdot 10^{-4}$ А/см² и 59 мВ, для чистой стали — $1 \cdot 10^{-5}$ А/см² и 80 мВ.

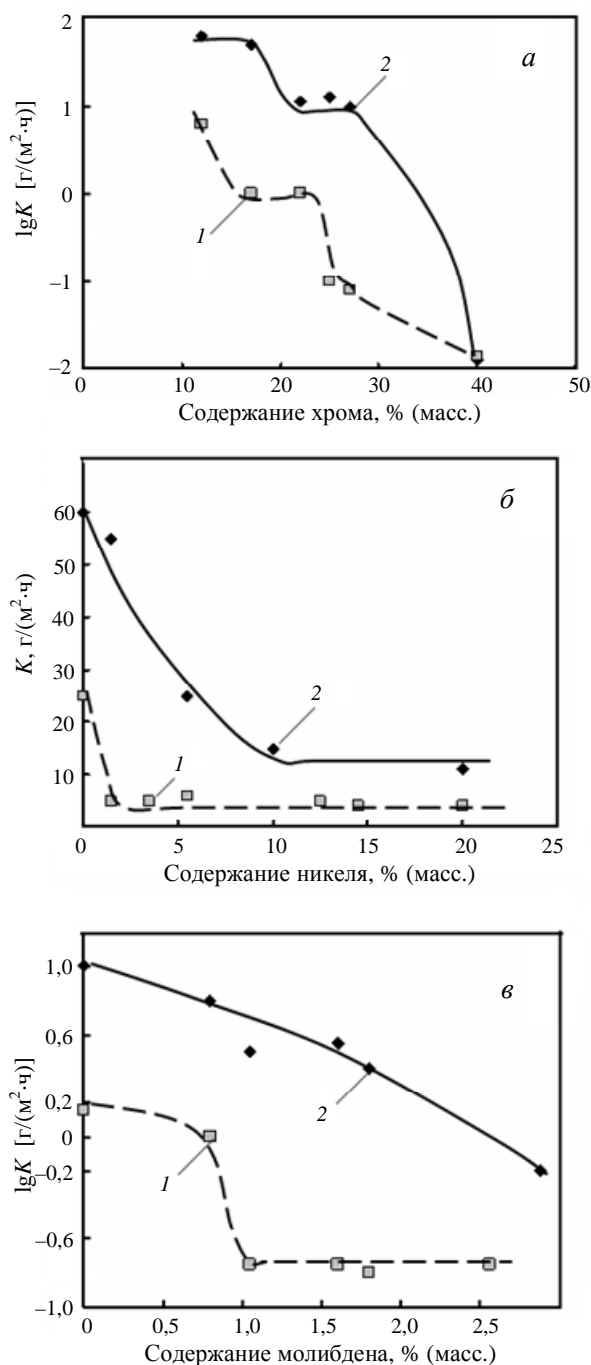


Рис. 1. Зависимость скорости питтинговой коррозии от содержания легирующего элемента в сплавах систем Fe-(13—40)%Cr (а), Fe-17%Cr-(0—20)%Ni (б), Fe-17%Cr-14%Ni-(0—3)%Mo (в).

1 — сплавы, чистые по MnS; 2 — сплавы с MnS в структуре. Среда — 10%-ный раствор FeCl₃·6H₂O, испытание 5 ч

Очевидно, что при одинаковом потенциале обычная сталь, содержащая MnS, растворяется в модельном питтинге в сотни раз быстрее, чем чистая сталь.

Описанный эффект ускорения растворения металла в модельном питтинге включениями MnS влияет и на состояние реальных конструкций из нержавеющей ста-

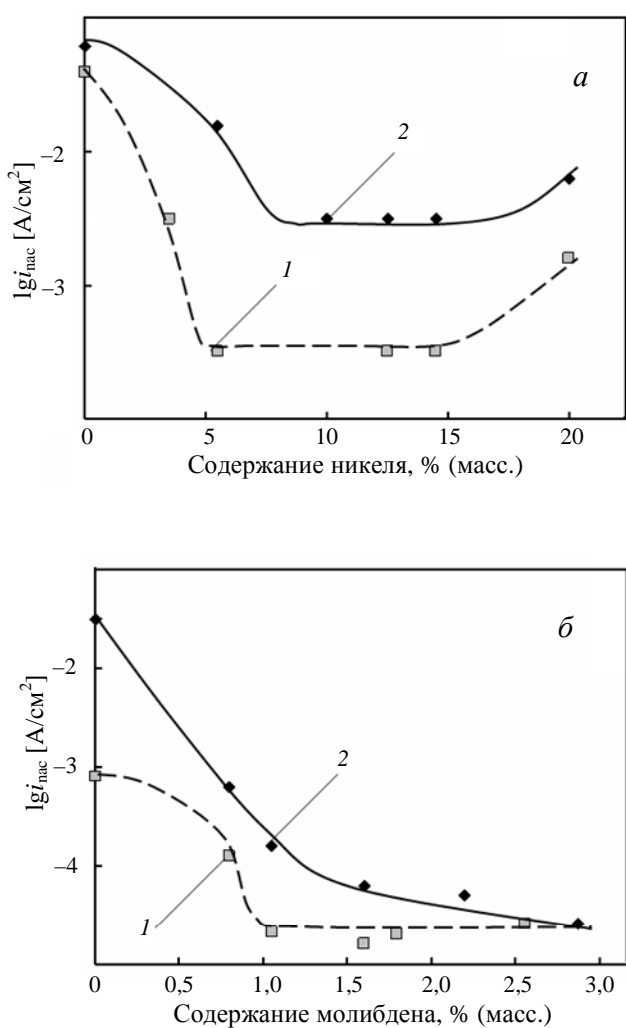


Рис. 2. Зависимость критического тока пассивации в деаэрированных 1 н. (а) и 5 н. (б) растворах H_2SO_4 ($\sim 20^\circ\text{C}$) от содержания легирующего элемента в сплавах систем Fe-17%Cr-(0–20)%Ni (а) и Fe-17%Cr-14%Ni-(0–3)%Mo (б).

1 — сплавы, чистые по MnS; 2 — сплавы с MnS в структуре

лей, представляющих собой крупногабаритные электроды со множеством питтингов. Например, на обычных локально активированных электродах (площадью 0,5—1,0 см²) из стали 03X18H11 в 5 М растворе LiCl, как правило, наблюдается множество открытых питтингов. При этом, в согласии с [31], на чистой по MnS стали их глубина и линейные размеры в десятки раз меньше, чем на стали, содержащей включения MnS. В отличие от чистой по MnS стали, на поверхности которой присутствуют лишь мелкие питтинги, сталь, содержащая MnS, проявляет склонность к образованию макропиттингов в результате коалесценции большого числа мелких питтингов.

Важным достижением работ, проводимых в НИФХИ, было выявление роли неметаллических включений в локальных коррозионных процессах, протекающих на углеродистых и низколегированных сталях, наиболее часто применяемых в металлоемких отраслях промыш-

ленности (нефтяной, газовой, энергетической, в коммунальном хозяйстве и др.). Был не только впервые выявлен факт влияния фазовых выделений в этих сталях на скорость их коррозии в различных природных и технологических средах [32—41], но и составлен ряд коррозионной опасности неметаллических включений в зависимости от их химического состава (табл. 1). На примере низколегированной стали 17Г1С (рис. 3 а, б, кривые 2, 2') показано, что коррозионно-электрохимическое поведение углеродистых и низколегированных сталей определяется присутствующими в их структуре сульфидными включениями (рис. 3 а, б, кривые 1, 1').

Наиболее опасными инициаторами локальных коррозионных процессов углеродистых и низколегированных сталей являются сульфидные включения CaS (в ряде случаев — алюминаты кальция). Плотность очагов локальной коррозии на поверхности углеродистой стали определяется плотностью коррозионно-активных неметаллических включений в ее структуре (см. рис. 3в). Скорость локальной коррозии, лимитирующей срок безаварийной службы оборудования и сооружений из рассматриваемых сталей, практически напрямую определяется также плотностью коррозионно-опасных неметаллических включений (см. рис. 3з). Бытовавшее ранее мнение о том, что коррозионная стойкость углеродистых и низколегированных сталей не зависит от их химического состава и практически одинакова, было вызвано двумя факторами. Во-первых, достаточно высокая концентрация коррозионно-активных анионов в подавляющем большинстве природных и технологических сред не позволяет выявить различие в коррозионно-электрохимическом поведении рассматриваемых сталей (рис. 3а, кривая 4) — локальная коррозия протекает на фоне активного растворения, вклад тока от которого в суммарный процесс растворения металла превалирует. Во-вторых, обычно применяемые металлографические методы не выявляют кальцийсодержащие неметаллические включения. Здесь отметим, что в НИФХИ разработан метод металлографического определения коррозионно-опасных неметаллических включений в углеродистых и низколегированных сталях [35] и даны рекомендации по совершенствованию процесса выплавки стали повышенной коррозионной стойкости [42, 43]. Сульфидные включения являются основным видом неметаллических включений в сталях [44]. Они формируются вследствие низкой растворимости серы как в α -железе ($\sim 0,02\%$ при 900°C), так и в γ -железе ($\sim 0,001$ — $0,007\%$) [45—48]. На долю этих включений в углеродистых и нержавеющих сталях приходится соответственно до 90 и 80% [49, 50]. Начиная с 30-х годов прошлого столетия на протяжении нескольких десятилетий периодически появлялись сведения о локализации коррозионного процесса вокруг сульфидных включений, выделяющихся в сталях различных классов и марок [44, 50—57]. Однако закономерностей, связывающих присутствие в стали этих включений и стойкость сталей против локальной коррозии (питтинговой или язвенной), обнаружено не было.

Таблица 1

Шкала относительной коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных сталей

| Наличие неравномерного растравливания | Наличие очагов локальной коррозии | Центры очагов локальной коррозии | Группа стойкости стали | Балл стойкости |
|---------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------|
| Нет | Нет | — | I — Высокостойкая | 7 |
| Есть | Нет | — | II — Стойкая | 6 |
| Нет | Есть | SiO ₂ | III — Среднестойкая | 5 |
| Нет | Есть | MnS | III — Среднестойкая | 4 |
| Нет | Есть | (Ca,Mn)S | III — Среднестойкая | 3 |
| Есть | Есть | MnS | IV — Пониженно-стойкая | 2 |
| Есть | Есть | (Ca,Mg, Mn)S, алюминаты Ca | IV — Пониженно-стойкая | 1 |
| Не существенно* | Не существенно* | Не существенно* | V — Малостойкая | 0 |

* В структуре металла присутствуют дефекты типа микропор или микротрещин.

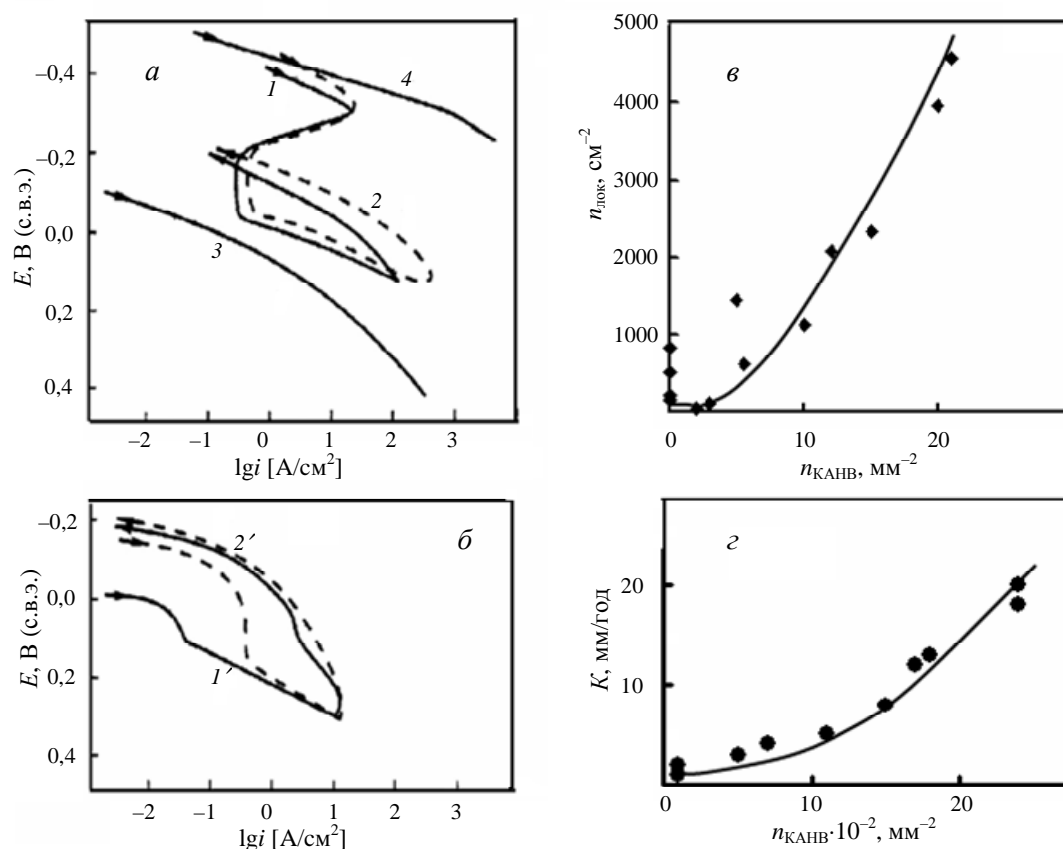


Рис. 3. Результаты изучения коррозионно-химического поведения углеродистых и низкоуглеродистых сталей.

a, б — анодные потенциодинамические поляризационные кривые: *I, I'* — железо, содержащее MnS; *3* — железо, чистое по MnS; *2, 2'* — сталь 17Г1С; *4* — стали марки Ст.3, Ст.20, 09Г2С, 17Г1С. Условия регистрации: для *I(I')*, *2, 3* — деаэрированный хлоридсодержащий (3 ммоль/л) боратный буферный раствор, 40 °С; pH = 7,5 (*a*); pH = 8,5 (*б*); для *4* — деаэрированный раствор 0,17 моль/л NaCl + 0,13 моль/л KCl + 8 ммоль/л NaHCO₃ + 0,8 ммоль/л Na₂SO₄ (модель пластовой воды).

v — зависимость плотности очагов локальной коррозии (*n_{лок}*), образовавшихся на поверхности стали марки Ст.20 за 334 ч коррозионных испытаний в естественно аэрированном растворе 0,17 моль/л NaCl + 0,13 моль/л KCl + 8 ммоль/л NaHCO₃ + 0,8 ммоль/л Na₂SO₄, от плотности коррозионно-активных неметаллических включений (*n_{канв}*).

z — зависимости скорости коррозии углеродистых и низколегированных трубных сталей при эксплуатации на промышленном нефтегазопроводе от плотности коррозионно-активных неметаллических включений

Общность эффекта влияния сульфидных неметаллических включений на локальную коррозию сталей различных классов (от углеродистых до высоколегированных) заключается в следующем. Тип сульфидных включений, выделяющихся в сталях, определяется энергией Гиббса их образования ΔG , значения которой располагаются в следующем порядке:

$$\Delta G_{CaS} < \Delta G_{MnS} < \Delta G_{CrS} < \Delta G_{NiS} < \Delta G_{FeS}.$$

Наиболее коррозионно-опасным неметаллическим включением является сульфид кальция, что вызвано его наиболее высокой среди сульфидных включений растворимостью в растворах электролитов. Сульфид марганца по коррозионной опасности следует за кальциевым, существенно превосходя все остальные сульфиды.

Углеродистые стали, подвергшиеся в процессе производства обработке кальцием, в первую очередь содержат включения сульфида кальция CaS. Как правило, это крупные (~60—100 мкм) включения сложного состава, ядро которых состоит из алюмината кальция или сульфида марганца, окруженного оболочкой сульфида кальция. В отсутствие кальция в структуру углеродистых, низколегированных и нержавеющей сталей, всегда имеющих то или иное количество марганца (примесного или вводимого в металл для придания ему определенных свойств), как правило, включены сульфиды марганца [32, 33] как в индивидуальном состоянии, так и в виде сложных окисульфидов, содержащих помимо MnS оксиды кремния или алюминия. Размеры этих включений в нержавеющей сталях не превышают ~10 мкм, а в углеродистых и низколегированных сталях это, как правило, строчечные сульфиды [58].

Коррозионная опасность включений обоих типов (CaS и MnS) определяется только их сульфидной составляющей. Соотношение концентраций металлических элементов в сульфидных включениях может изменяться в зависимости от химического состава стали и быть различным даже во включениях одной и той же плавки металла (табл. 2).

Как было впервые показано в [59], выделение фазы сульфида марганца в структуре металла происходит при достижении в нем критического произведения концентраций примесей серы и марганца $P_{кр} = [S][Mn]$, близкого к произведению растворимости сульфида марганца $L_{[Mn][S]}$. Для множества отечественных и зарубежных нержавеющей сталей различных классов и составов

Таблица 2

Химический состав сульфидных включений в нержавеющей сталях (в масс.%)

| Элемент | Аустенитные нестабилизированные стали | Ферритные хромистые стали |
|---------|---------------------------------------|---------------------------|
| Mn | 37—46 | 35—60 |
| Fe | 4—19 | — |
| Cr | 7—10 | 0—20 |
| S | 24—37 | 30—40 |

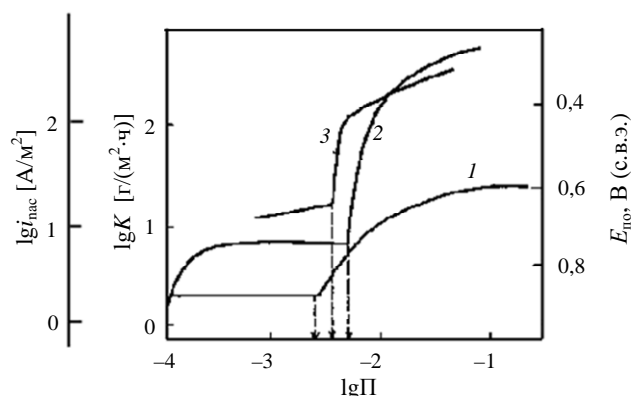


Рис. 4. Оценка величины $\Pi_{кр} \approx L_{[Mn][S]}$ для нержавеющей сталей по различным коррозионно-электрохимическим методам:

1 — сталь 03X18H11, по скорости питтинговой коррозии K (10% FeCl₃·6H₂O, 5 ч); 2 — сталь 01X17, по критическому току пассивации $i_{нас}$ (1 н. H₂SO₄); 3 — сталь AISI 316, по потенциалу питтингообразования $E_{пит}$ (0,1 н. раствор NaCl)

были экспериментально (с помощью микроанализа и коррозионно-электрохимических методов) определены величины $\Pi_{кр}$. Они оказались весьма близки друг к другу для различных сталей, практически не зависят от способа определения $(2,4—5) \cdot 10^{-3} (\%)^2$ (рис. 4) и хорошо согласуются с величиной $L_{[Mn][S]} = 2 \cdot 10^{-3} (\%)^2$, полученной радиоизотопным методом [60].

Облегчение питтингообразования при выделении в структуре сталей сульфида марганца может быть обусловлено несколькими причинами. Вследствие более высокого, чем у стали, коэффициента термического расширения сульфида марганца [61] при охлаждении металла между включением и металлической матрицей возможно образование микрощелей, объем которых может достигать 1/40—1/90 объема сульфида. Защитные свойства пассивирующей пленки над сульфидными включениями и границами металл-сульфид могут быть хуже, чем пленки на матрице.

Образование микрощели между металлом и включением при анодном окислении MnS и накопление сульфида в полости питтинга с подкисленным раствором сероводорода* (известного стимулятора коррозии стали) способствуют депассивации стали вокруг включений сульфида и увеличению скорости растворения металла в полости питтинга.

Определение произведения растворимости сульфида кальция в сталях не имеет смысла, поскольку кальций практически нерастворим в железе, и соединения кальция образуются при попадании его ничтожных количеств в металл. Механизм влияния включений сульфида кальция на стойкость углеродистых и низколегированных

* Сероводород образуется вследствие протекания при коррозии реакций $MnS + 4H_2O = Mn^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$; $MnS + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2S$.

ных сталей против локальной коррозии во многом аналогичен описанному для нержавеющей сталей.

Еще одним видом неметаллических включений, повышающим склонность углеродистых и низколегированных сталей к локальной коррозии, является алюминат кальция — относительно мелкие (~3—15 мкм) включения, в состав которых могут входить Mg, Si и некоторые другие элементы. Действие алюминатных включений, вероятно, связано с преимущественным растворением напряженной металлической матрицы металла, образовавшейся вблизи них. Известно, что скорость растворения деформированного металла может быть существенно выше, чем недеформированного. В результате более интенсивного растворения деформированного металла вокруг алюминатного неметаллического включения образуется сферическая прокорродированная область. Связь включения с металлической матрицей теряется, и на месте включения возникает локальное углубление. Из-за трудности диффузионного отвода продуктов коррозии из образовавшейся полости агрессивность в ней раствора повышается — происходит подкисление раствора и возрастает концентрация анионов раствора, что вызывает еще большее увеличение скорости коррозии металла.

Негативное действие на пассивируемость и в меньшей степени на стойкость против локальной коррозии ферритных углеродистых сталей оказывает также выделение цементита и перлита (карбидные фазы стали) [32, 38, 41]. Наиболее сильно действие карбидных фазовых составляющих углеродистых и низколегированных сталей проявляется в отсутствие в их структуре сульфидных неметаллических включений. Механизм влияния цементита подобен описанному для алюмината кальция. Влияние перлита на скорость коррозии и характер коррозионного процесса во многом определяется морфологией этой фазы (сферическая P_{cf} или пластинчатая P_n) и толщиной в ней цементитных слоев (табл. 3).

Наивысшая коррозионная стойкость сталей со сферической перлитной фазой P_{cf} может быть обусловлена наименьшей напряженностью структуры металла. Последнее связано с минимизацией протяженности межфазных границ (Φ/P_{cf} , Φ — феррит) и наиболее полной релаксацией напряжений. Поскольку размеры и количество глобулярных колоний перлита зависят от термической обработки стали, можно предположить, что и коррозионная стойкость сталей со структурой ($\Phi+P_{cf}$) должна различаться и быть наибольшей при максимально возможном размере глобул P_{cf} , однако такая структура не обеспечивает оптимальных механических свойств стали.

Свойства сталей, содержащих пластинчатую перлитную фазу P_n , могут очень сильно различаться, поскольку количество и дисперсность перлитных колоний зависят от режима термических обработок, провоцирующих их выделение. При общем неизменном соотношении толщин ферритной и цементитной пластинчатых фаз (7—8):1 сама толщина пластин может меняться в зависимости от условий термической обработки в ~10 раз, в частности, для феррита от 0,1 до 1,0 мкм, причем чем тоньше пластины, тем более они искривлены.

Механизм возникновения локальных коррозионных повреждений ферритно-перлитных сталей можно свести к следующему. В нейтральных средах феррит растворяется в 10—100 раз быстрее, чем цементит [62]. Электрохимическая активность ферритной составляющей перлитной фазы, по-видимому, выше активности феррита основного металла, поскольку она сильно диспергирована и напряжена. Это должно приводить к возникновению коррозионных щелей по границам цементита на участках выхода перлитной фазы на поверхность металла. В результате затруднения диффузионного отвода продуктов коррозии из щелей раствор в них будет подкисляться. Миграционный поток ионов SO_4^{2-} и Cl^- в щель приведет к насыщению ими внутрищелевого раствора.

Таблица 3

Характеристики коррозионного растворения железа и стали марки Ст.20 в модельной пластовой воде.

Состав пластовой воды 0,17 моль/л NaCl + 0,13 моль/л KCl + 0,8 ммоль/л Na_2SO_4 + 8 ммоль/л $NaHCO_3$, pH 8,5±0,1, продолжительность испытаний 90 сут.

| Материал | Структурно-фазовый состав стали | Скорость коррозии, г/(м ² ·сут) | Характеристика растворения |
|----------|---------------------------------|--|--|
| Fe | Феррит (Ф) | 0,75 | Равномерное растворение |
| Ст.20 | $\Phi+P_{cf}^1$ | 1,08 | То же |
| | $\Phi+P_{cf}^2$ | 2,44 | —”— |
| | $\Phi+P_n^1$ | 1,91 | Структурно-избирательное растворение крупнофрагментарное |
| | $\Phi+P_n^2$ | 2,00 | Структурно-избирательное растворение среднефрагментарное |
| | $\Phi+B_3$ | 1,86 | Структурно-избирательное растворение мелкофрагментарное |
| | $\Phi+B_0$ | 1,90 | Питтинговая коррозия на фоне мелкофрагментарного структурно-избирательного растворения |

¹ тонкая структура; ² грубая структура; B_3 — бейнит закалки; B_0 — бейнит отпуска.

Если потенциал коррозии $E_{кор}$ стали находится в области пассивности, растворение ферритной составляющей перлита будет самоускоряться вследствие депассивирующего действия анионов SO_4^{2-} и Cl^- и ионов гидроксония. Если же потенциал $E_{кор}$ соответствует активному растворению металла, понижение pH внутриселевого раствора, с одной стороны, должно привести к некоторому уменьшению скорости растворения, с другой стороны, указанный эффект вполне может быть нивелирован активирующим действием ионов SO_4^{2-} и Cl^- . В результате стали с феррито-перлитной структурой должны подвергаться локальной коррозии вне зависимости от того, в какой области располагается их потенциал коррозии.

Скорость развития язвенной коррозии будет определяться различием агрессивности «объемного» раствора и раствора, находящегося в образовавшейся щели. Другими словами, глубина коррозионных язв определяется свойствами «объемного» раствора (кислотностью и химическим составом), дисперсностью пластин перлитной фазы и продолжительностью эксплуатации конструкции. Например, если эксплуатационной средой является слабоконцентрированная по хлориду (0,003 М) близкая к нейтральной (pH = 6,5) водная среда, а в зазорах вследствие миграционных процессов концентрация аниона-активатора коррозии увеличится в 100 раз при одновременном подкислении указанной водной среды до pH = 4, различие скоростей растворения феррита в объеме раствора и зазоре составит 10 раз. При скоростях растворения фаз 1 и 0,1 мм/год (такие скорости реализуются при $E = -0,4$ В (с.в.э.), т.е. близки к наблюдающимся на металлических конструкциях в условиях свободной коррозии) разница в скорости продвижения фронта коррозии в глубь металла на различных его фазовых составляющих будет равна 0,9 мм/год. Через 10 лет после начала эксплуатации глубина коррозионных язв составит не менее 9 мм.

Если фазово-гетерогенный металл содержит сульфидные неметаллические включения, способствующие ускорению растворения прилегающего к ним металла вследствие накопления сероводорода в приэлектродном пространстве, глубина образовавшихся в течение эксплуатации коррозионных язв еще более увеличится.

Приведенный ориентировочный расчет показывает возможность оценки скорости развития коррозионных язв на металле с учетом состава эксплуатационной среды. Диаметр коррозионных язв и морфология прокорродировавшей поверхности определяются соотношением размеров структурно-фазовых составляющих. При регулярной фазовой гетерогенности прокорродировавшая поверхность не будет иметь остро локализованных участков. Чем меньше степень регулярности, тем более вероятен остро локализованный характер коррозионного процесса. В том случае, если фазовая составляющая, растворяющаяся с более высокой скоростью, обрамляет зерна труднорастворимой фазы, образуя в определенном объеме металла непрерывную сетку, характер растворения стали будет напоминать межкристаллитную

коррозию, сопровождающуюся выделением отдельных зерен, теряющих связь с основным металлом. В этом случае скорость продвижения фронта коррозии в глубь металла будет выше рассчитанной по результатам электрохимических экспериментов.

Если эксплуатационная среда кислая (pH = 3—4) и достаточно концентрированная, то растворение будет близко к равномерному, поскольку подкисление раствора за счет гидролиза ионов железа обеспечивает pH, не превышающих именно таких значений, т.е. скорость растворения металла на поверхности и в зазоре будет различаться незначительно. При электрохимической защите металла (катодной или гальванической) скорость развития язвенной коррозии будет низкой. В этом случае потенциал металла настолько отрицательный, что даже при многократном различии скоростей растворения фазовых составляющих их абсолютные скорости растворения будут столь низкими, что за реальный срок эксплуатации конструкций (не более нескольких десятилетий) развития видимых коррозионных язв не произойдет. Продвижение фронта коррозии на участках поверхности металла с выходом феррита и перлита будет слишком мало.

Если кроме различных структурно-фазовых составляющих металл содержит коррозионно-активные неметаллические включения, растворяющиеся с высокими скоростями даже при потенциалах, соответствующих защитным (по ГОСТ 51164-98), электрохимически защищенный металл может подвергаться локальной коррозии.

Таким образом, влияние неметаллических включений и избыточных фаз на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей гораздо более значимо, чем для нержавеющей сталей. Это обусловлено тем, что последние эксплуатируются только в пассивированном состоянии, и основной причиной влияния неметаллических включений и избыточных фаз является их локально депассивирующая активность. Углеродистые и низколегированные стали практически всегда эксплуатируются в активном состоянии, на фоне которого развивается наиболее опасный для них вид локальной коррозии — язвенная, скорость которой определяется особенностями структуры металла, а также эксплуатационными условиями.

Следует отметить еще одно из важнейших достижений работ в НИФХИ — это выявление совокупности критических составов сплавов в системе железо—хром (6,5; 12; 17; 25 и 27% Cr), отвечающих скачкообразным изменениям коррозионно-электрохимических характеристик пассивируемости и стойкости против локальных видов коррозии. В приближении статистически равномерного смешения атомов различного сорта в сплаве наличие указанных критических составов объясняется последовательным обязательным вхождением атома хрома в одну из следующих структурных составляющих объемноцентрированной кристаллической решетки — в каждую координационную сферу (~6,5% Cr), в элементарную ячейку (~11% Cr), ромбоэдрическую квазипору

(~17% Cr), тетраэдрическую пору — или образованием сверхструктурных соединений (~27% Cr) [64—69]. Выдвинуто предположение, что и для сплавов на основе металлов других групп периодической системы, способных образовывать непрерывный ряд твердых растворов, критическими будут составы, отвечающие неперемому вхождению легирующего компонента в последовательно разукрупняющиеся составляющие кристаллической решетки.

Исследования, выполненные на сплавах системы Fe—Cr (твердые растворы без каких-либо выделений избыточных фаз и неметаллических включений) с использованием электрохимического туннельного микроскопа, позволили впервые прямым методом доказать энергетическую неоднородность поверхности гомогенных материалов. Таким образом, современная электрохимическая теория коррозии металлов и сплавов, в окончательном виде сформулированная академиком Я.М. Колотыркиным, руководившим лабораторией коррозии и электрохимии металлов на протяжении почти 50-ти лет, получила прямое подтверждение.

ЛИТЕРАТУРА

- Колотыркин Я.М., Фрумкин А.Н. Ж. физ. химии, 1941, т. 15, № 1, с. 346—358.
- Колотыркин Я.М., Фрумкин А.Н. Докл. АН СССР, 1941, т. 33, № 7—8, с. 446—450.
- Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии. М.: Изд-во АН СССР, 1945, 414 с.
- Акимов Г.В. Основы теории коррозии металлов. М.: Металлургиздат., 1946, 463 с.
- Колотыркин Я.М. Защита металлов, 1983, т. 19, № 5, с. 675—685.
- Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985, 88 с.
- Теория металлургических процессов. Под ред. Д.И. Рыжонкова. М.: Металлургия, 1989, 391 с.
- Колотыркин Я.М., Княжева В.М. В сб.: Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1974, т. 3, с. 5—83.
- Княжева В.М. Чтения в память о Я.М. Колотыркине. 3-я юбилейная научная сессия. Т. 1. Сб. докл. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2000, с. 144—160.
- Котрелл А.Х. В сб.: Структура металлов и свойства. Под ред. М.Л. Бернштейна. М.: Металлургиздат, 1957, с. 134.
- Колотыркин Я.М., Каспарова О.В. В сб.: Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1978, т. 6, с. 180—217.
- Реформатская И.И., Фрейман Л.И., Колотыркин Я.М. и др. Защита металлов, 1986, т. 22, № 1, с. 3—10.
- Реформатская И.И., Фрейман Л.И., Коннов Ю.П. и др. Там же, 1984, т. 20, № 4, с. 552—560.
- Freiman L.I., Reformatskaya I.I., Kolotyркиn Ya.M. e. a. Proc. 3-st Soviet-Japanese Seminar on Corrosion and Protection of Metals. М.: Nauka, 1984, p. 132—155.
- Reformatskaya I.I., Freiman L.I., Kolotyркиn Ya.M., Konnov Yu.P., Volkov A.E. Proc. 10-th intern. Congr. on metallic corrosion. Madras, India, 1987, v.4, p.3919—3926.
- Фрейман Л.И., Реформатская И.И., Маркова Т.П. Там же, 1991, т. 27, № 4, с. 617—625.
- Фрейман Л.И., Реформатская И.И., Маркова Т.П. Химическое и нефтяное машиностроение, 1991, № 10, с. 20—22.
- Нгуен Тхе Донг, Фрейман Л.И., Волков А.Е. Защита металлов, 1987, т. 23, № 5, с. 851—857.
- Фрейман Л.И., Маркова Т.П., Пикус Е.А. Там же, 1989, т. 25, № 1, с. 22—28.
- Фрейман Л.И., Колотыркин Я.М., Реформатская И.И. и др. Там же, 1992, т. 28, № 2, с. 179—184.
- Реформатская И.И. Междунар. школа повышения квалификации «Инженерно-химическая наука для передовых технологий». Тр. Пятой сессии. Под ред. В.А. Махлина. Москва, 1999, т. 1, с. 185—205.
- Реформатская И.И. Чтения в память о Я.М. Колотыркине. 3-я юбилейная научная сессия. Т. 1. Сб. докл. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2000, с. 66—77.
- Реформатская И.И., Фрейман Л.И. Защита металлов, 2002, т. 37, № 5, с. 511—516.
- Маркова Т.П., Фрейман Л.И., Волков А.Е., Пикус Е.А., Пахомова Н.М. Там же, 1988, т. 24, № 9, с. 831—835.
- Фрейман Л.И., Волков А.Е., Маркова Т.П., Пикус Е.А. Там же, 1993, т. 29, № 1, с. 64—72.
- Фрейман Л.И., Колотыркин Я.М., Коннов Ю.П. и др. 4-ая междунар. научно-практ. конф. по проблеме СЭВ «Разработка мер защиты металлов от коррозии». 27—31 мая, 1985, Варна, НРБ. С. 196—199.
- Нгуен Тхе Донг, Фрейман Л.И., Коннов Ю.П., Волков Д.Е. Защита металлов, 1985, т. 21, № 5, с. 861—866.
- Фрейман Л.И., Нгуен Тхе Донг, Волков Д.Е., Коннов Ю.П. Там же, 1986, т. 22, № 5, с. 716—720.
- Колотыркин Я.М., Фрейман Л.И. В сб.: Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1978, т. 6, с. 5.
- Замалетдинов И.И. Дисс. ... канд. хим. наук. М., НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1985, 200 с.
- Pickering H.W., Frankenthal R.P. J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, № 10, p. 1297—1310.
- Реформатская И.И., Сульженко А.Н. Защита металлов, 1998, т. 34, № 5, с. 503—506.
- Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Флорианович Г.М., Ащеулова И.И. Там же, 1999, т. 35, № 1, с. 8—13.
- Реформатская И.И., Завьялов В.В., Подобаев А.Н. и др. Там же, 1999, т. 35, № 5, с. 472—480.
- Патент РФ № 2149400, бюл. № 14, 20.05.2000.
- Реформатская И.И., Липовских В.М., Родионова И.Г. и др. Практика противокоррозионной защиты, 2002, № 4 (26), с. 41—44.
- Реформатская И.И., Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А. Всерос. конф. по коррозии и электрохимии — Мемориал Я.М. Колотыркина. 4-я сессия. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2003, с. 164—177.

38. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Подобаев А.Н., Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Бегиев И.Р. Защита металлов, 2004, т. 40, № 5, с. 498—504.
39. Филиппов Г.А., Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Ламухин Е.Я., Зинченко Л.М., Реформатская И.И., Кузнецова С.Д. Технология металлов, 2004, № 2, с. 24—27.
40. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Родионова И.Г., Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Бегиев И.Р. Коррозия: материалы, защита, 2004, № 10, с. 8—10.
41. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Родионова И.Г., Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Бегиев И.Р. Там же, 2005, № 3, с. 13—17.
42. Патент РФ № 2184155, 2002.
43. Патент РФ № 2203342, 2003.
44. Portevin A.N., Perrin R. J. Iron and Steel Inst., 1933, v. 127, № 1, p. 153—187.
45. Шварцман Л.А., Петрова Е.Ф. Ж. физ. химии, 1979, № 7, с. 1633—1647.
46. Малиночка Я.Н. В сб.: Сталь и неметаллические включения. М.: Металлургия, 1980, № 4, с. 66—78.
47. Петрова Е.Ф., Рогов А.И. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 6, с. 1412—1418.
48. Молотилов Б.В., Петров А.К., Боровский В.М. и др. Сера в электротехнических сталях. М.: Металлургия, 1973, 175 с.
49. Scotto V., Ventura G., Traveso E. Corrosi. Sci., 1979, v. 19, № 4, p. 237—250.
50. Малиночка Я.Н. В сб.: Сталь и неметаллические включения. М.: Металлургия, 1980, № 4, с. 66—78.
51. Wranglen G. U.R. Evans Intern. Conf. on Localised Corrosion. Dec. 1971. USA, Williamsburg. Publ. by NACE. Houston. 1973, p. 462—477.
52. Stead J.E. J. Iron and Steel Inst., 1916, v. 94, p. 5—11.
53. Hoar T.P. Havenhand D. Ibid., 1936, v. 133, p. 239—265.
54. Streicher M.A. J. Electrochem. Soc., 1956, v. 7, p. 375—381.
55. Forhammer P., Engel H.J. Werkst. und Korros., 1969, Bd. 20, № 1, S. 1.
56. Szklarska-Smialowska Z., Szummer A., Janik-Czachor M. Br. Corros. J., 1970, v. 5, № 2, p. 159—161.
57. Wranglen G. Corrosion., 1974, v. 14, № 4, p. 331—349.
58. Червяков А.Н. Металлографическое определение включений в стали. М.: Металлургиздат, 1957, 116 с.
59. Фрейман Л.И., Реформатская И.И., Боголюбовский С.Д. Защита металлов, 1980, т. 16, № 6, с. 714—717.
60. Szummer A., Janik-Czachor M. Br. Corros. J., 1974, v. 9, № 4, p. 216—219.
61. Szklarska-Smialowska Z., Lunarska E. Werkst. und Korros., 1981, Bd. 32, № 4, S. 478—485.
62. Keller H. Archiv fur das Eisenhüttenwesen, 1974, Bd. 45, № 9, S. 569.
63. Флорианович Г.М., Реформатская И.И., Ащеулова И.И., Трофимова Е.В. Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. Вип., № 3, 2002, с. 17—21.
64. Трофимова Е.В., Реформатская И.И., Подобаев А.Н. Конденсированные среды и межфазные границы, 2003, т. 5, № 2, с. 129—132.
65. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Трофимова Е.В., Ащеулова И.И. Защита металлов, 2004, т. 40, № 3, с. 229—235.
66. Трофимова Е.В., Касаткин Э.В., Реформатская И.И. Конденсированные среды и межфазные границы, 2004, т. 6, № 4, с. 392—399.
67. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Трофимова Е.В. Защита металлов, 2006, т. 42, № 6, с. 591—597.
68. Подобаев А.Н., Реформатская И.И., Трофимова Е.В. Там же, 2005, т. 41, № 6, с. 579—584.
69. Трофимова Е.В., Касаткин Э.В., Реформатская И.И. Там же, 2006, т. 42, № 3, с. 245—255.