

И. А. ЛЕВИН

## ОБ ОБЕДНЕНИИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН ХРОМОМ КАК ПРИЧИНЕ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 12 II 1952)

Наиболее распространенной теорией межкристаллитной коррозии нержавеющей стали является теория, связывающая последнюю с обеднением границ зерен стали хромом <sup>(1)</sup>. В настоящей статье приводятся некоторые данные, не согласующиеся с этой теорией. Экспериментальная часть работы была проведена в основном, на железо-хромистых сплавах, содержащих 0,04% С. Все стали, за исключением специально оговоренных случаев, имели равновесную структуру и не находились в состоянии, в котором они были бы подвержены межкристаллитной коррозии.

1. Высокохромистые стали подвержены межкристаллитной коррозии после сравнительно быстрого охлаждения с высоких температур <sup>(2-5)</sup>.

Такой характер коррозии, в частности, наблюдался нами в 4 М  $H_3PO_4$ . Из «теории обеднения» следует, что чем ниже содержание Сг в стали, тем отрицательнее ее стационарный потенциал в этой среде. Снятые нами анодные поляризационные кривые со сталей с различным содержанием хрома для этого раствора приводятся на рис. 1. Они показывают, что начальные участки кривых идут при тем более отрицательных потенциалах, чем больше содержание Сг в стали (до 19,6%). С другой стороны, с увеличением содержания хрома облегчается пассивирование стали при анодной поляризации. Кривые для сплавов с более высоким содержанием Сг на рис. 1 не указаны, так как даже без наложения внешнего тока их потенциалы в растворе  $H_3PO_4$  весьма положительны. Так, для сплава с 27,5% Сг стационарный потенциал равняется +405 мв и при анодной поляризации даже ничтожными токами сильно облагораживается. В то же время сталь с 17% Сг также подвержена межкристаллитной коррозии в этом растворе, что трудно согласовать с «теорией обеднения».

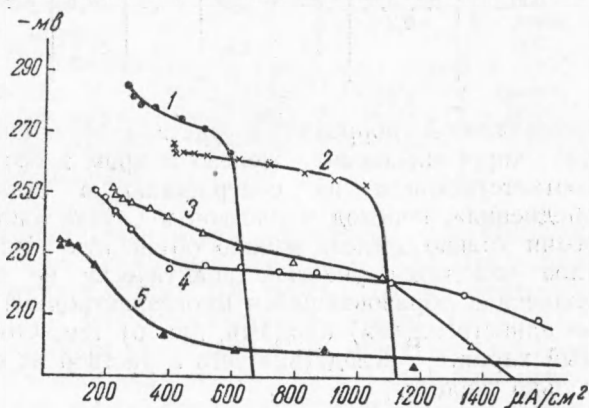


Рис. 1. Кривые анодной поляризации хромистых сталей. Содержание хрома: 1 — 19,62%, 2 — 13,82%, 3 — 9,64%, 4 — 6,48%, 5 — армко

2. Нами совместно с С. А. Гинцбергом была проведена работа по химическому исследованию продуктов, переходящих в коррозионную среду в случае межкристаллитной коррозии нержавеющей стали. Анализ растворов проводился полярографически. Работа эта, в основном, была проведена на стали с 27,5% Cr и 0,08% С в 4 М Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> (см. табл. 1). Чистая (или почти чистая) межкристаллитная коррозия наблюдалась после закалки этой стали с 1200° в воде.

Таблица 1

Соотношение  $\frac{Cr \cdot 100}{Cr + Fe}$  % в 4 М Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> после испытания в нем закаленной и отпущенной стали с 27,5% Cr

Т-ра отпуска в ° (после закали с 1200°)	Соотношение $\frac{Cr}{Cr + Fe} \cdot 100$ в коррозионной среде после испытания стали					
	время отпуска стали в мин.					
	0	5	15	30	60	360
600	0; 0; 0;	—	—	28	—	—
650	2,2; 4,8; 9,2	22	23	21,6	23,6	26
700		19	29	—	25	20

Для образцов, корродировавших только по границам зерен, были получены величины 0, 0, 0 и 2,2% Cr. Для образцов, корродировавших по границам зерен и частично по зернам, были получены значения 4,8 и 9,2%. В результате отпуска значительно корродирует также и зерно (5). Аналогичные данные были получены и для хромо-никелевой стали ЭЯ-2.

На основании данных табл. 1 можно сделать вывод, что в случае чистой меж-

кристаллитной коррозии в раствор переходит только железо, а в случае коррозии зерен — железо и хром в соотношении, приблизительно соответствующем их содержанию в стали. Исходя из «теории обеднения», переход в раствор в случае чистой межкристаллитной коррозии только железа можно объяснить или: а) тем, что в обедненном слое находятся участки, практически не содержащие хрома и являющиеся в образовавшейся многоэлектродной системе основными (если не единственными) анодами, или б) тем, что коррозия имеет экстрагивный характер, вследствие чего в раствор из обедненного слоя переходит только железо.

Однако коррозионные опыты, проведенные с железо-хромистыми сплавами (после такой обработки, когда они не подвержены межкристаллитной коррозии) с различным содержанием хрома в 4 М Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub>, показали, что коррозия их не имеет экстрагивного характера. Кривые анодной поляризации в 4 М Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> говорят о том, что в первую очередь должны растворяться участки обедненного слоя, содержащие хром. Поскольку же в раствор переходит практически чистое железо, то либо обедненные участки, содержащие все же значительные количества хрома, пассивируются, либо их поверхность по сравнению с поверхностью участков чистого железа ничтожна. Потенциал корродирующей межкристаллитно стали с 27,5% Cr и 0,08% С в 4 М Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> лежит в интервале от —240 до —250 мв. В этом интервале потенциалов участки, содержащие 9% Cr, еще не пассивируются. Плотность тока на этих участках выше, чем на железе. Поэтому единственно возможным вариантом «теории обеднения» является предположение, согласно которому обедненный слой, в основном, состоит из практически чистого железа.

3. Последнее предположение, однако, не подтверждается данными по поведению высокохромистых сталей в 30% ННО<sub>3</sub>. Межкристаллитная коррозия этих сталей в 30% ННО<sub>3</sub> не наблюдается. Мы опреде-

лили стационарные потенциалы железо-хромистых сплавов с различным содержанием хрома в этом растворе (рис. 2). Электродом сравнения служил платиновый электрод, принимавший окислительно-восстановительный потенциал раствора. Измерения для всех сплавов проводились одновременно.

Как видно из кривых, железо обладает наиболее отрицательным потенциалом. Зависимость потенциалов от содержания хрома следующая: с увеличением содержания хрома до 16,2% потенциал сплава облагораживается. Повышение же процента хрома до 24,1 и 27,5% приводит к некоторому снижению потенциала (такой же порядок расположения кривых наблюдался и в 6 и 60% растворах  $\text{HNO}_3$ ). Потенциал железа отличается от наиболее близко примыкающего к нему сплава на 600 мв. В этой среде железо находится в активном состоянии и бурно растворяется. Таким образом, железо в обедненном слое должно служить анодом по отношению к высокохромистому твердому раствору, и высокохромистые стали должны были бы в 30%  $\text{HNO}_3$  корродировать межкристаллитно. Однако фактически это не имеет места.

С точки зрения «теории обеднения» это можно пытаться объяснить пассивированием железа в образующейся системе.

Предположение о пассивации было нами проверено следующими опытами. а) Мы не смогли запассивировать железо в 30%  $\text{HNO}_3$  при анодных плотностях тока, превышающих 100 ма/см<sup>2</sup>. б) К электроду (металлографическому шлифу) из нержавеющей стали (27,5% Cr и 0,08% C) в состоянии, в котором она склонна к межкристаллитной коррозии в ряде растворов (в частности в 6%  $\text{HNO}_3$ ), был подключен электрод из железа. Оба электрода были погружены в 30%  $\text{HNO}_3$ . Установившийся потенциал был практически одинаков для обоих электродов и равнялся —132 мв по отношению к *N* каломельному электроду. Электрод из железа бурно растворялся. Установившийся потенциал поэтому соответствовал активной части анодной кривой для чистого железа. Таким образом, если участки чистого железа действительно находятся в обедненном слое на границе зерен, то должна была бы наблюдаться межкристаллитная коррозия. Просмотр шлифа показал, однако, что нигде границы зерен выявлены не были. в) При помощи фотоснимков было определено, что у стали с 27,5% Cr в состоянии, в котором она обнаруживает склонность к межкристаллитной коррозии, соотношение корродирующей поверхности к некорродирующей в среднем равнялось 1 : 25. Нами были поставлены опыты в 30%  $\text{HNO}_3$ , когда железо контактировалось с вышеупомянутой сталью при соотношении поверхностей 1 : 300 и 1 : 1200. Следовало полагать, что если при соотношении поверхностей 1 : 25 железо пассивируется, то при более благоприятном для пассивации соотношении поверхностей оно и подавно запассивируется. Но железо бурно растворялось. Таким образом, предположение о пассивировании опять-таки не нашло своего подтверждения.

4. Из современной «теории обеднения» следует, что возможность

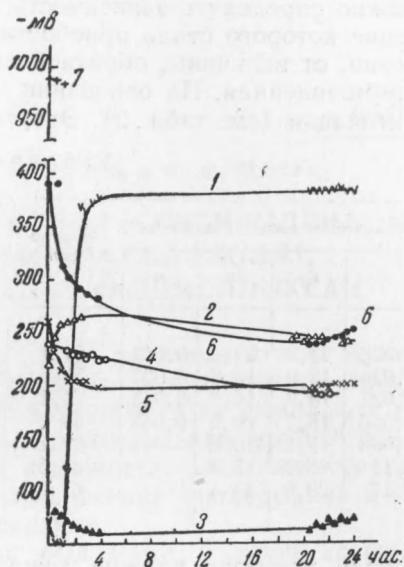


Рис. 2. Потенциалы сталей в 30%  $\text{HNO}_3$  при содержании хрома: 1 — 27,56%, 2 — 24,10%, 3 — 16,2%, 4 — 13,82%, 5 — 9,64%, 6 — 6,48%, 7 — армко

процесса обеднения определяется, в основном, медленностью диффузии хрома. Поэтому и энергия активации процесса, благодаря которому сталь приобретает склонность к межкристаллитной коррозии, должна на основе этой теории быть равна энергии активации диффузии хрома. Нами были обработаны все имеющиеся в литературе данные, из которых можно определить зависимость логарифма минимального времени, в течение которого сталь приобретает склонность к межкристаллитной коррозии, от величины, обратной абсолютной температуре; эта зависимость прямолинейная. На основании этих данных были вычислены энергии активации (см. табл. 2). Энергия активации диффузии хрома в  $Fe_{\gamma}$ , по

Таблица 2

Химический состав стали в %				Энергия активации, ккал/г·атом	Источник
C	Cr	Ni	N		
0,028	25,3	21,6	0,041	51,1	(6)
0,026	18,0	15,0	0,027	53,5	(6)
0,027	18,3	10,7	0,043	44,2	(6)
0,050	18,2	10,9	0,049	63,9	(6)
0,090	15,2	10,9		37,2	(7)
0,11	18,9	8,4		34,5	(7)
0,17	20,0	13,4		61,2	(8)

данным С. Г. Герциригена и И. Я. Дехтяр (9), равняется 112 ккал/г·атом, а углерода в  $Fe_{\gamma}$ , по последним данным (10), равняется 32 ккал/г·атом. Наличие 7% хрома в стали увеличивает энергию активации для процесса диффузии углерода в  $Fe_{\gamma}$  до 38,9 ккал/г·атом (10). Дальнейшее увеличение содержания хрома в стали должно еще больше повысить эту величину. Так как мы рассматриваем стали, содержащие от 15,2 до 25% хрома, то энергия активации процесса диф-

фузии углерода должна лежать в пределах 40—50 ккал/г·атом. Мы видим, что данные в таблице либо находятся в этом интервале значений, либо немногим отличаются от него. Если учесть точность определения по приведенным данным, а также то, что на эту величину могут влиять разные примеси в стали, то разброс в цифрах не должен удивлять. В то же время цифры, приведенные в таблице, резко отличаются от величины 117 ккал/г·атом (11), определяющей энергию активации для процесса диффузии хрома в сталях типа 18-8, к которым относится большинство данных в этой таблице.

Поступило  
9 II 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Bain, R. Aborn and J. Rutherford, Trans. Am. Soc. Steel Treat., 21, 481 (1933). <sup>2</sup> И. А. Левин, Сборн. Исследования по коррозии металлов, 1, изд. АН СССР, 1951, стр. 166. <sup>3</sup> И. А. Левин и М. А. Новицкая, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, 2, стр. 260. <sup>4</sup> И. А. Левин, А. А. Бабаков и З. В. Лютова, Вестн. инж. и техн., № 2, 66 (1950). <sup>5</sup> И. А. Левин и С. А. Гинцберг, Сборн. Исследования по коррозии металлов, 1, изд. АН СССР, 1951, стр. 195. <sup>6</sup> W. O. Binder, Trans. Am. Soc. for Metals, 41, 1301 (1949). <sup>7</sup> E. C. Rollason, Journ. Iron and Steel Inst., 127, 391 (1933). <sup>8</sup> В. И. Смирнов, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, 1, стр. 103. <sup>9</sup> С. Г. Герцириген и И. Я. Дехтяр, Тезисы докл. на совещ. по нержавеющим сталям, изд. АН СССР, 1949, стр. 56. <sup>10</sup> Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, 1949. <sup>11</sup> С. Г. Герцириген, И. Я. Дехтяр и А. Лесник, Тезисы докл. на совещ. по нержавеющим сталям, изд. АН СССР, 1949, стр. 58.