

анодной поляризации в условиях возможного возникновения анодной пассивности. При достижении плотности тока и потенциала электрода, соответствующего точке *C*, наступает явление анодной пассивности; при этом сила тока в цепи резко падает (точка *D*), и дальнейшая сильная поляризуемость соответствует анодной поляризации пассивной стали. Кривая *GFEDH* — обратный или повторный ход кривой анодной поляризации, указывающий на некоторую устойчивость раз возникшего пассивного состояния. *KBS* — кривая катодной поляризации за счет собственных катодов сплава без введения добавочных активных катодов. Эта кривая указывает на сравнительно высокую катодную поляризуемость. Пересечение кривой *KBS* и кривой анодной поляризации происходит на участке активного состояния электрода в точке *B*. Локальный ток, определяющий скорость коррозии электрода в отсутствие добавочных катодов, будет определяться отрезком *MB*. При возникновении на поверхности металла (например, путем легирования сплава) добавочных активных катодов катодная эффективность будет значительно повышена. Катодная кривая для этого случая (*KEPL*), имеющая значительно меньшую катодную поляризуемость, пересекается, как показано на рисунке, с анодной кривой *ABCDEF* уже на участке пассивного состояния (точка *E*). В этом случае коррозионный ток определяется отрезком *NE* и имеет заметно меньшую величину, чем коррозионный ток для сплава без добавочных катодных включений (отрезок *MB*).

Нетрудно заметить, что при недостаточном увеличении катодной эффективности или при неблагоприятных условиях наступления анодной пассивности, например при наличии хлор-иона в растворе, активный

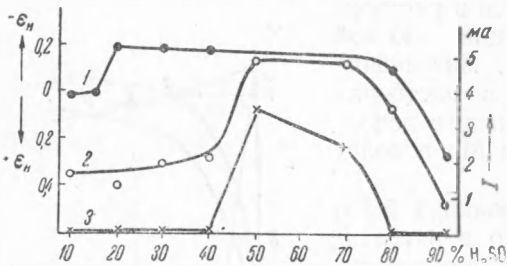


Рис. 2. Влияние контакта с Pt на устойчивость пассивного состояния нержавеющей стали 1X18H9 в H_2SO_4 при 25° . 1 — потенциал стали без контакта с Pt, 2 — в контакте с Pt, 3 — сила тока в паре сталь — Pt

участок анодной кривой простирается до очень больших плотностей тока (кривая *ABCP*). В этом случае с увеличением катодной поверхности будет происходить обычное увеличение локального тока (соответствующего точке *P*), а следовательно, и скорости коррозии. Из диаграммы также следует, что если благодаря наступлению анодной пассивности сплава имеет место повышенная устойчивость, то измеряемый потенциал (определяемый точкой *N*) будет значи-

тельно положительнее потенциала сплава, не имеющего добавочных эффективных катодов (точка *M*). Степень катодного контроля* при этом значительно уменьшится и может даже наступить превалирование анодного контроля (рис. 1).

На рис. 2 показано, как расширяется область устойчивости пассивного состояния нержавеющей стали 1X18H9 (около 18% Cr и 9% Ni) только от одного контакта образца стали (поверхность 2 см^2) с образцом платины (поверхность 10 см^2). Суждение о переходе стали из пассивного состояния в активное здесь производилось по изменению электродного потенциала. Для образца стали, находящегося в контакте с платиной, переход в активное состояние, кроме того, добавочно мог быть зафиксирован по резкому увеличению силы тока пары. Видно, что в исследуемых условиях в контакте с платиной нержавеющая сталь пере-

* Соотношения между степенью катодного и анодного контроля будут определяться отношением смещений потенциалов для катодного и анодного процессов, например для сплава без добавки катодных включений — соотношением отрезков *KM* и *MA* на рис. 1 (4, 6).

ходит в активное состояние в зоне концентраций серной кислоты от 50 до 70%, в то время как для той же нержавеющей стали без контакта с Pt зона концентраций серной кислоты, в которых сталь активна, гораздо шире — от 20 до 80%. Подобная же картина повышения устойчивости нержавеющей стали в контакте с платиной была также установлена и в горячих растворах серной кислоты.

На основе стали IX18H9, имеющей обычный, стандартный для этой марки стали состав, были выплавлены четыре новых экспериментальных добавки катодной составляющей. Помимо обычных для этой стали компонентов, эти сплавы содержали: сталь № 1 — 0,1% Pt; сталь № 2 — 0,1% Pd; сталь № 3 — 0,93% Pd; сталь № 4 — 1,24% Cu.

Исследование электрохимических и коррозионных характеристик легированных катодными присадками нержавеющей стали показало их значительно более легкую пассивируемость. На рис. 3 приведены кривые, показывающие величины плотностей анодного тока, необходимого для наступления пассивности сталей, легированных катодными присадками,

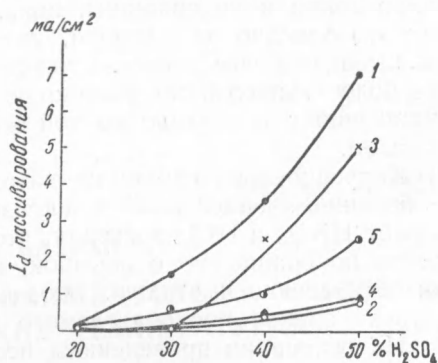


Рис. 3. Величина анодной плотности тока, необходимая для пассивирования нержавеющей сталей, легированных катодными присадками в зависимости от концентрации H_2SO_4 при 25°. 1 — нелегированная сталь IX18H9, 2 — та же сталь + 0,1% Pt, 3 — + 0,1% Pd, 4 — + 0,9% Pd, 5 — + 1,24% Cu

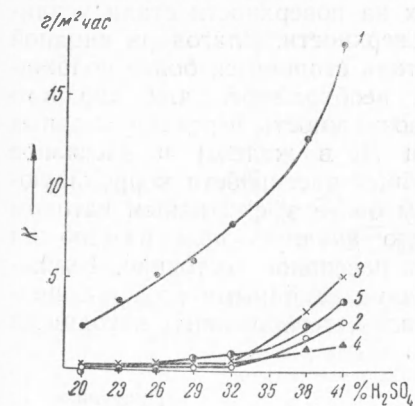


Рис. 4. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей с различными катодными присадками в зависимости от концентрации H_2SO_4 при комнатной температуре. 1 — сталь IX18H9, 2 — та же сталь + 0,1% Pt, 3 — + 0,1% Pd, 4 — + 0,9% Pd, 5 — + 1,24% Cu. Длительность испытаний — 15 суток

ми, по сравнению с обычной нержавеющей сталью. Эти данные были получены на основании анализа снятых для всех сплавов анодных поляризационных кривых для растворов H_2SO_4 различных концентраций.

На кривой рис. 3 видно, насколько большие плотности тока необходимо приложить к обычной нержавеющей стали по сравнению с той же сталью, легированной, например, 0,1% Pt и 0,9% Pd (кривые 2 и 4 на рис. 3), чтобы перевести электрод в пассивное состояние. До концентрации 30% серной кислоты стали, легированные Pt и Pd, вообще пассивируются только за счет внутреннего тока коррозии без приложения внешнего анодного тока.

На рис. 4 приведены результаты сравнительных коррозионных испытаний обычной и катодно-легированных нержавеющей сталей в растворах различной концентрации H_2SO_4 *. Оказалось, что все стали, легированные катодными присадками, и особенно стали, легированные присадками таких катодно-эффективных металлов, как Pt и Pd, показывают значительное повышение коррозионной устойчивости.

Были проведены также опыты по определению коррозионной устойчивости и изучению электрохимических характеристик для обычной нержа-

* Опыты коррозионных испытаний к рис. 4 были проведены Р. Д. Анашкиным.

веющей стали 1X18H9, на поверхность которой были высажены путем контактного осаждения тончайшие слои благородных металлов Ag, Pt, Pd. Обработанная подобным образом поверхность нержавеющей стали, несмотря на то, что высаженные слои благородного компонента чрезвычайно тонки и не сплошны, показала, тем не менее, аналогично тому, как это описано для сталей, легированных катодными компонентами, значительно более легкую и устойчивую пассивируемость и, следовательно, более высокую коррозионную устойчивость в растворах H_2SO_4 по сравнению с поверхностью той же стали, не обработанной подобным образом.

Коррозионные испытания катодно-легированных сталей в растворах с большой концентрацией активного хлор-иона, например, в смеси кислот HNO_3 и HCl , показали, что эти стали не имеют никаких преимуществ по сравнению с обычной, не легированной катодными присадками нержавеющей сталью. Это, как уже указывалось, вполне понятно с точки зрения предполагаемого механизма пассивирования.

На основании проведенных исследований можно следующим образом представить механизм повышенной устойчивости нержавеющей сталей, легированных катодными присадками в растворах H_2SO_4 . При погружении нержавеющей стали в растворы H_2SO_4 коррозия идет, главным образом, за счет катодных процессов водородной деполяризации, а так как при потенциалах выделения водорода Fe, Cr и Ni переходят в активное состояние, то сталь, не легированная катодной присадкой в серной кислоте достаточной концентрации и при обычных скоростях подвода кислорода, не может пассивироваться. На поверхности стали, легированной катодной присадкой, в процессе коррозии в начальной стадии происходит накопление этой катодной присадки. При достаточном увеличении площади катодных составляющих на поверхности стали усиливается анодная поляризация остальной поверхности. Благодаря анодной поляризации потенциал корродирующей стали становится более положительным, и при достижении потенциала, необходимого для анодного образования окисных пленок, наступает возможность перехода анодных участков стали (твердого раствора Cr и Ni в железе) в пассивное состояние, что приводит к наступлению общей пассивности корродирующей поверхности нержавеющей стали. Чем более эффективным катодом является материал присадки, тем большую анодную поляризацию он должен создать и тем быстрее наступает пассивное состояние. Высказанный механизм подтверждается как поляризационными исследованиями, так и коррозионными испытаниями сталей, легированных катодными присадками.

Поступило
28 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, 1945. ² Г. В. Акимов и сотр., Исследование в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, М., 1950. ³ Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, изд. АН СССР, 1947. ⁴ Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, 1952. ⁵ Н. Д. Томашов, Г. П. Синельщикова (Чернова), М. А. Веденеева, ЖФХ, 23, № 3, 289 (1949). ⁶ Н. Д. Томашов, ДАН, 88, № 4 (1953); 88, № 5 (1953). ⁷ G. C. Colagata, Metallurgia, 41, Nos. 243, 245, 246, 247 (1950). ⁸ Б. П. Артамонов, А. И. Шултин, Тр. 2-й конф. по коррозии металлов, 2, 1943.