

Член АН СССР

Михаил Николаевич ФОКИН

Институт физической химии АН СССР, Москва, СССР

ДОСТИЖЕНИЯ СОВЕТСКОЙ НАУКИ В ОБЛАСТИ ТЕОРИИ КОРРОЗИИ

Резюме. В работе представлены замыслы и достижения в области коррозии и защиты металлов в Советском Союзе и в странах-членах СЭВ. Проанализировано время до 2000 г.

Главные замыслы в этой области направлены на:

- выбор и разработку новых соответствующих антикоррозионных материалов;
- выбор и разработку новых антикоррозионных покрытий;
- разработку новых систем антикоррозионной защиты - электромеханической и ингибиторной;
- разработку указаний относительно рационального проектирования конструкций, т.е. указаний принимающих во внимание действие разрушающих процессов коррозии.

Все вышеуказанные направления исследований в настоящее время применяются.

В области проводимых в СССР исследований обращено внимание особенно на физико-химическую сторону процессов коррозии, а также на новые виды стали с повышенной коррозионной стойкостью, разработанные на основе собственных исследований.

В заключении автор обратил внимание на необходимость создания проблемных исследовательских групп, которые координировали бы научно-исследовательские работы в области коррозии и защиты металлов, и внедряли бы на практике результаты исследований.

Комплексной программой научно-технического прогресса на период до 2000 года предусматривается интенсивное участие стран-членов СЭВ в решении конкретных проблем электронизации и комплексной автоматизации, в ускорении развития атомной энергетики, в применении новых видов материалов и др.

Реализация этой программы открывает большие перспективы в строительстве развитого социалистического общества, позволяет определить научно-обоснованный перечень приоритетных направлений развития новой техники и программ технической реконструкции, модернизации важнейших отраслей промышленности.

По мере индустриализации стран социалистического содружества все отчетливее выявились место и роль проблемы защиты металлов от коррозии на современном этапе технологической истории. В результате быстрого развития энергетики, химической, нефтехимической, нефтяной, бумажно-целлюлозной промышленности, цветной металлургии, автомобильного и трубопроводного транспорта, авиации, морского и речного флота и других областей техники, где ме-

талл подвергается сильным агрессивным воздействиям, защита металлов от коррозии стала важнейшим элементом всей современной технологии, а учение о химическом сопротивлении материалов – важнейшей составной частью материаловедения.

По имеющимся оценкам только прямой ущерб, вызываемый коррозией, изделий и сооружений из металла, составляющих активную часть основных фондов нашей страны, к середине 70-х годов достиг 13–14 миллиардов рублей и стал сопоставим с вложениями государства в развитие наиболее крупных отраслей народного хозяйства.

Коррозия – это не только прямые, но и значительно превосходящие их косвенные потери, связанные с простоем производства, снижением мощности действующего оборудования, потерей или снижением качества выпускаемой продукции, ухудшением условий труда, а иногда и с авариями и человеческими жертвами. В химической промышленности, например, по имеющимся данным, до 60% всех случаев преждевременного выхода оборудования из строя и связанных с этим простоев производства, обусловлено коррозией металлов. Развитие промышленности и техники неуклонно идет по линии все более широкого использования высоких температур, давлений, скоростей потока, более агрессивных сред. Металл все чаще подвергается одновременному воздействию агрессивной среды и высоких механических напряжений. В этих условиях все более узким местом технического прогресса становится нерешенность коррозионных проблем.

Повышение требований к коррозионной науке обусловлено также тем, что с расширением ассортимента конструкционных сплавов и значительным ужесточением условий их использования наиболее опасными стали локальные, в частности структурные формы коррозии: коррозионное растрескивание, межкристаллитная, питтинговая, селективная и некоторые другие, для борьбы с которыми промышленность не располагала нужными методами и средствами.

Под влиянием всех этих требований происходили качественные изменения самой коррозионной науки как в Советском Союзе так и в странах социалистического содружества, проявляющиеся в значительном повышении экспериментального и теоретического уровня проводимых исследований, в узкой специализации применительно к решению отдельных проблем и координации согласованных действий сложившихся научных коллективов и отдельных ученых различного профиля, включившихся в решение проблем коррозии и защиты металлов.

Реализация ежегодных программ оовместных работ в рамках Соглашения от 28 апреля 1971 года способствовала объединению под эгидой Совета Уполномоченных и ее Координационного центра по проблеме практически всех крупных ученых и специалистов стран-членов СЭВ, работающих в области коррозии и защиты металлов. Мотивация заинтересованности ее участников в увеличении вносимого вклада обуславливается в конечном итоге достигаемыми преимуществами совместной деятельности, основанной в первую очередь на координации воплощаемых идей в рамках данной организационной структуры.

Несмотря на то, что в научно-техническом сотрудничестве социалистических стран по проблеме защиты от коррозии достигнуты крупные успехи, его уровень пока не отвечает потребностям и возможностям современного этапа. Сейчас пе-

ред нами со всей остротой стоит общая задача — намного более активного превратить в жизнь решения Экономического совещания стран-членов СЭВ на высшем уровне и директивы партийных съездов, создавать и развивать разнообразные эффективные формы сотрудничества.

В решении практических задач борьбы с коррозией в народном хозяйстве нашей страны много сделано благодаря плодотворной работе советской школы коррозионистов, труды которой получили широкое международное признание.

Коррозия металлов является процессом не только вызывающим заметное изменение состояния поверхности и потери металла, но и приводящим к коррозионному повреждению, т.е. к нарушению функциональной способности металлической детали, конструкции или системы в целом.

Совершенствование средств противокоррозионной защиты осуществляется по нескольким сложившимся направлениям с учетом удовлетворения ряда дополнительно предъявляемых требований и сравнительной оценки экономической эффективности:

- научно-обоснованный выбор или разработка нового материала (с учетом технологичности, прочностных, защитных и других свойств);
- выбор или разработка нового покрытия (с учетом адгезионной прочности, изоляционных, защитных и других свойств);
- разработка системы электрохимической защиты от общей коррозии (с учетом исключения водородного охрупчивания металла и др.);
- выбор или разработка нового ингибитора (с учетом исключения потенциально опасных загрязнений окружающей среды и др.);
- рациональное конструирование (с учетом корректировки некомплексно проработанных проектных решений и технологических регламентов и др.).

Степень необходимости в совершенствовании и первоочередном использовании имеющихся эффективных средств защиты от коррозии в экономическом плане определяется как долей первичных прямых затрат на антикоррозионное исполнение проекта в себестоимости готовой продукции, так и долей ремонтно-эксплуатационных прямых затрат на борьбу с коррозией, обеспечивающих гарантированное возрастание продолжительности безотказного срока службы готовых изделий или поддержания высокой чистоты выпускаемого готового продукта.

За прошедшие годы теоретически и экспериментально была обоснована применимость закономерностей электрохимической кинетики к коррозионным процессам и было показано, что любой доступный путь влияния на кинетику катодной и анодной реакций, составляющих процесс коррозии, может быть использован для регулирования скорости самой коррозии. Это стимулировало постановку широких исследований кинетики и механизма указанных реакций и поиск реальных возможностей регулирования их скорости как за счет модифицирования состава агрессивной среды, так и за счет регулирования состава и структуры самого металла.

При этом в центре внимания оказались механизм и кинетика анодной реакции, непосредственно характеризующей химическую стойкость или реакционную способность материала.

Существенным результатом проведенных исследований явилось развитие представлений о том, что электрохимические реакции ионизации атомов металлов, как правило, включают в себя чисто химические стадии. На этом основании удалось объяснить, почему химическая стойкость металлических материалов часто зависит от природы и концентрации компонентов агрессивной среды, не подвергающихся окислительно-восстановительным превращениям, составляющим процесс коррозии.

Сейчас уже не вызывает сомнений, что в большинстве случаев переходу атома металла в раствор в виде иона предшествует его адсорбционно-химическое взаимодействие с одним из компонентов среды с образованием поверхностного комплекса и что эта химическая стадия может существенно влиять на окорость последующей электрохимической стадии, а следовательно, и на скорость всего коррозионного процесса [1].

Поскольку адсорбируемые компоненты раствора могут не только стимулировать, но и ингибировать электродные реакции, развитие представления стимулировало использование электрохимических методов для поиска эффективных ингибиторов и разработку инженерных основ метода защиты металлов от коррозии при помощи искусственного модифицирования агрессивной среды, лакокрасочного покрытия, смазки или упаковочного материала [2], [3].

Одно из центральных мест в науке о коррозии занимает учение о пассивности металлов. Это обусловлено в первую очередь большим значением явления пассивности для практики.

Была установлена определяющая роль в процессах пассивации и депассивации металлов величины электродного потенциала, выявлены количественные параметры, характеризующие склонность металлов и сплавов к пассивации, и получены многочисленные данные, характеризующие зависимость этой склонности как от природы металла и состава сплава, так и от состава и природы агрессивной среды.

Результаты этих исследований, открыли реальные возможности сознательного использования явления пассивности в инженерной практике борьбы с коррозией металлов и могут служить наиболее ярким примером плодотворного влияния фундаментальных исследований на практику борьбы с коррозией. Стало очевидным, например, что найденная потенциостатическим методом зависимость скорости анодного растворения металла от потенциала — важнейшая характеристика коррозионной системы, определяющая область рационального применения материала. Открылась реальная возможность контроля скорости коррозии по величине электродного потенциала. Возник новый метод электрохимической защиты, получивший название "анодной защиты". Предложен метод защиты водоводяных атомных реакторов от коррозии, основанный на принудительном поддержании их внутренних поверхностей в пассивном состоянии за счет насыщения теплоносителя кислородом, т.е. при помощи повышения окислительного потенциала среды. Показана возможность повышения склонности некоторых металлов и сплавов к самопроиз-

вольной пассивации в кислых средах за счет дополнительного легирования их небольшими количествами металлов, характеризующихся низким перенапряжением разряда ионов водорода [4].

Результаты исследования пассивности и особенно закономерностей определяющих устойчивость пассивного состояния к воздействию агрессивных компонентов среды и других внешних факторов, оказались исключительно полезными для понимания механизма и изыскания методов борьбы с локальными видами коррозии.

Было установлено, что большинство локальных форм коррозии являются по своей природе электрохимическими, и следовательно, для выяснения их общих закономерностей также могут быть использованы электрохимические методы.

Однако при помощи одних этих методов оказалось невозможным решить такие вопросы, как определение характера и степени локализации процесса на поверхности, выяснение роли отдельных структурных составляющих материала в возникновении и развитии локальных видов коррозии, изменение состава поверхностного слоя корродирующего металла.

Для решения этих и многих других задач в последние годы электрохимические методы все шире сочетаются с другими физико-химическими и физическими методами. Так, для определения роли отдельных составляющих сплава в возникновении и развитии локальных форм коррозии с успехом используется γ -спектроскопический метод, при помощи которого удается определять скорости растворения не только сплава в целом, но и отдельных его компонентов, в том числе и присутствующих в виде технологических примесей.

Для исследования состава и состояния поверхностных слоев металлов успешно используются оптическая и электронная спектроскопия, рентгеновский и ядерный микроанализ, эллипсометрия и ряд других методов.

Сочетание этих методов позволило во многих случаях установить глубокие связи между составом и структурой конструкционных сплавов, с одной стороны, и их коррозионной стойкостью — с другой. На примере целого ряда систем впервые удалось по-настоящему понять роль, которую играют в коррозионном поведении сплава не только легирующие компоненты, но и технологические примеси и целый ряд фазовых структурных составляющих [5].

Из результатов проведенных исследований стало очевидным, что один из эффективных путей повышения химической стойкости конструкционных металлических материалов сводится к увеличению их склонности к пассивации и к повышению стабильности пассивного состояния. Собственно к этому в значительной мере и сводится эффект коррозионно-стойкого легирования. Во многих случаях легирование дает возможность так изменить критические параметры пассивации, что сплав приобретает способность самопроизвольно переходить в пассивное состояние при контакте с агрессивной средой.

На этом пути за последние годы достигнуты большие успехи. Разработан и выпускается промышленностью большой ассортимент сплавов, отличающихся высокой химической стойкостью в агрессивных средах.

Дополнительное легирование является хотя и важной, но не единственной возможностью повышения химической стойкости конструкционных сплавов. Иссле-

дование последних лет показали, что большие возможности таятся в регулировании состава сплавов по технологическим примесям.

В принципе примесные элементы делятся на две группы. В первую включают те из них, которые, как правило, остаются в твердом растворе, а во вторую — элементы, образующие самостоятельные фазы (сульфиды, карбиды, нитриды или оксиды).

Примеси первого типа могут оказывать заметное влияние на характеристики сталей, в том числе и на их химическую стойкость, благодаря их сегрегации на поверхности и по границам зерен твердых растворов. К таким примесям относятся, например, фосфор, кремний, бор. О характере их влияния можно судить по результатам, полученным при исследовании роли примеси фосфора в аустенитных сталях.

Было известно, что в сильно окислительных средах (кипящая азотная кислота в смеси с хроматами) аустенитные стали промышленной чистоты могут подвергаться МКК в закаленном состоянии, т.е. при отсутствии выделения избыточных фаз на границе зерен. Предполагалось, но не было доказано, что такое разрушение обусловлено сегрегацией примесей по границам зерен. Такое доказательство было получено [6].

Фосфор неуклонно повышает скорость коррозии стали. При содержании его выше 0,01% коррозия приобретает межкристаллитный характер. Кремний влияет немонокотонно: при повышении его концентрации с 0,1 до 1% скорость коррозии заметно возрастает, достигая максимума при 1%, но резко снижается при более высоких концентрациях. В интервале концентраций 0,1–3% разрушение носит межкристаллитный характер.

Бор, присутствующий в нержавеющей сталях в концентрациях порядка 0,001–0,003%, оказывает вполне очевидное отрицательное влияние на коррозионную стойкость уже при содержании 0,001%.

Существенно, что некоторые примеси первой группы, включая азот, молибден, мышьяк, фосфор и висмут, уже в количествах порядка 0,01%, а иногда и ниже могут вызывать один из опаснейших видов локальных разрушений — транскристаллитное коррозионное растрескивание. Для обеспечения устойчивости к транскристаллитному растрескиванию при содержании в металле 0,01% азота содержание фосфора не должно превышать 0,008%.

На основании аналогичных данных в высоконикелевой аустенитной стали Х20Н35В открытой выплавки суммарное содержание N и P не должно превышать 0,035%, а в стали вакуумной выплавки — 0,05%.

На пути регулирования содержания примесей этой группы уже достигнуты успехи, ставшие достоянием промышленности.

Известно, в частности, что именно этот путь привел к созданию и развитию весьма важного направления в производстве коррозионно-стойких сталей — производства так называемых суперферритных сталей.

Давно известна высокая коррозионная стойкость хромистых сталей X18, X25, X28. Эти стали обладают низкой склонностью к коррозионному растрескиванию в хлоридах и хорошей сопротивляемостью питтингу. Однако реализация этих свойств наталкивалась, казалось, на непреодолимые препятствия — высокую

склонность этих сталей к межкристаллитной коррозии и, что еще более существенно, на неустранимую хладоломкость металла в сварных соединениях.

Теперь установлено, что оба дефекта обусловлены присутствием в сталях некоторых технологических примесей и в первую очередь углерода и азота. Доведение суммарного содержания этих примесей до 0,01% позволило полностью устранить и склонность к МКК, и склонность к хладоломкости вследствие охрупчивания.

Как известно, к числу принятых способов повышения стойкости сталей против МКК относятся: а) стабилизация их присадками сильных карбидообразователей, такими, как титан и ниобий, и б) снижение содержания углерода в металле до уровня 0,03–0,04%.

Эксплуатация сталей, стабилизированных титаном, показала, однако, что кроме высокой устойчивости против МКК, в слабоокислительных средах, они отличаются от обычных сталей также повышенной способностью к самопассивации в кислых средах, заметно более низкой стойкостью в сильноокислительных средах и отчетливо проявляемой склонностью к ножевой коррозии.

Проведенные исследования показали что причины таких различий заключены в электрохимических свойствах карбида, титана.

В дальнейшем удалось установить, что электрохимическая неустойчивость при высоких потенциалах характерна не только для карбида титана, но и для целого ряда других карбидов – молибдена, хрома, хромомолибденовых, железо-хром-стых и др. Для сталей, в которых образуются цепочные структуры карбидов по границам зерен, этот эффект является одной из важнейших причин МКК в сильноокислительных средах. Он отсутствует в сталях с низким содержанием углерода. Из этого следует, что для эксплуатации в сильноокислительных средах желательно выбирать не стабилизированные титаном, а рафинированные (низкоуглеродистые) стали. Напротив, во многих, хотя и не во всех слабоокислительных средах, где карбиды химически устойчивы, стабилизированные стали более предпочтительны.

Выяснилось, что сульфиды, как и оксиды, являются наиболее предпочтительными центрами питтингообразования. При этом важнейшая характеристика устойчивости к питтингу, так называемый потенциал питтингообразования, может сдвигаться в отрицательную сторону на 100–200 мВ. Поэтому в некоторых случаях стали, загрязненные активными включениями, могут подвергаться сильной питтинговой коррозии в хлоридных растворах, тогда как незагрязненные сохраняют пассивное состояние и практически не координируют. Показано также, что уменьшение примесей серы и/или марганца до уровня, обеспечивающего отсутствие включений MnS не только уменьшает склонность стали к питтинговой коррозии, но и заметно улучшает их пассивируемость.

В последние годы установлены важные закономерности растворения твердых растворов. Наиболее простым является случай, когда сплав, состоящий из компонент, заметно различающихся по своему положению в электрохимическом ряду напряжений, растворяется сохраняя активное состояние поверхности. В этом случае равномерному растворению сплава предшествует период избирательного перехода в раствор электроотрицательной и обогащению поверхности электро-

положительными компонентами [7]. При этом наблюдается диффузия электроотрицательной компоненты из объема сплава к его поверхности, а вызываемое селективным растворением непрерывное генерирование вакансий в кристаллической решетке сплава создает благоприятное условие для указанной диффузии, обеспечивая высокие скорости растворения даже при обычных температурах.

При анодном растворении или коррозии сплава на процесс селективного растворения электроотрицательной компоненты накладывается непрерывное удаление поверхностных слоев сплава, в результате чего через некоторое время селективное растворение сменяется равномерным. В общем случае механизм растворения электроотрицательной компоненты зависит от общей скорости растворения сплава. При малых скоростях наиболее вероятно нестационарная диффузия этого компонента из объема сплава к его поверхности. Однако при больших скоростях лимитирующей стадией становится удаление поверхностных слоев сплава, определяющее скорость выхода атомов отрицательного компонента на поверхность.

Принципиально по-иному происходит растворение сплавов в пассивном состоянии. Проведенные исследования электрохимического поведения сплава Fe-28Cr показали, например, что, в отличие от области активного растворения, в пассивной области поверхностный слой обогащается не электроположительной компонентой, которой в нашем случае являлось железо, а компонентой, отличающейся более высоким сродством к кислороду и большей склонностью к пассивации, т.е. хромом, что приводит к значительному повышению ее химической стойкости.

При изучении природы массопереноса реагентов через крошечную пленку окисного типа (твердофазное окисление) было показано, что диффузионный массоперенос может рассматриваться как эквивалентное миграционное перемещение ионов и электронов при соблюдении условия электронейтральности. В условиях "сухой" газовой коррозии металлов и сплавов этот процесс не осложнен дополнительными переходами ионизированных атомов металла в водный раствор электролита. В этой связи применительно к решению проблемы повышения жаростойкости металлов получили развитие важные строго обоснованные представления, что система металл-окисная пленка-газ является своеобразным короткозамкнутым гальваническим элементом, внутренняя (ионная) и внешняя (электронная) цепь которого расположены в одной фазе - окисной пленке.

До последнего времени процесс твердофазного окисления рассматривался как процесс, протекающий с миграционно-омическим контролем, практически без учета поляризационных явлений и без контроля за долей ионной и электронной проводимости в окисной пленке. Известно, что поляризационное сопротивление, обусловленное затрудненностью переноса заряда через межфазную границу, склонно к уменьшению с ростом частоты пропускаемого переменного тока, тогда как омическое сопротивление от частоты переменного тока не зависит и его доля в общем сопротивлении поддается количественному определению.

Примечательно, что при "сухом" окислении окисные пленки (в частности на пассивирующихся металлах и сплавах) могут обладать повышенными защитными свойствами при высоких значениях их электропроводности (что кажется парадок-

ксальным, если исходить из миграционно-химического контроля роста окисной пленки). Для таких систем с высокой долей поляризационного сопротивления процесс изотермического окисления может быть заметно интенсифицирован при наложении переменного электрического поля определенных частот в частности при формировании толстослойных окисных защитных покрытий, например, на титане и цирконии.

Дальнейшее развитие проводимых фундаментальных исследований безусловно откроет новые возможности создания конкретных заделов для разработки более эффективных средств и методов противокоррозионной защиты, отвечающих требованиям технического прогресса. Для того, чтобы эти возможности были наилучшим образом реализованы, все наши устремления направлены на формирование проблемных устойчивых научно-организационных структур и эффективную координацию фундаментальных исследований и прикладных разработок, нацеленных на обеспечение требуемых практических выходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Я.М. Колотыркин, Защита металлов, 1980, 16, 6, 660 Успехи и задачи развития теории коррозии.
2. И.Л. Розенфельд, В.П. Персианцева "Ингибиторы атмосферной коррозии" "Наука", М., 1985.
3. К.Н. Михайловский и др. Защита металлов, 1985, 21, 5, 675. Рекомендуемые справочные данные о скорости атмосферной коррозии металлов в различных климатических районах СССР.
4. Н.Д. Томашов, Защита металлов, 1981, 17, 1, 16 "Коррозионностойкие сплавы и перспективы их развития".
5. М.Н. Фокин, Новые достижения в области теории и практики противокоррозионной защиты металлов "Наука", М., 1981, стр. 42.
6. Я.М. Колотыркин и др. Докл. АН СССР, 1979, 244, 1161.
7. И.К. Маршаков и др. Защита металлов, 1985, 21, 2, 181.

OSIĄGNIĘCIA RADZIECKIEJ NAUKI W DZIEDZINIE TEORII KOROZJI I OCHRONY METALI

S t r e s z c z e n i e

W pracy przedstawiono zamierzenia i dokonania w dziedzinie korozji i ochrony metali w Związku Radzieckim i na terenie państw - członków RWPG. Analizie poddano czasookres do roku 2000.

Główne zamierzenia w tym zakresie są skierowane m.in. na:

- wybór i opracowanie nowych, odpowiednich materiałów antykorozyjnych,
- wybór i opracowanie nowych pokryć antykorozyjnych,
- opracowanie nowych systemów ochrony antykorozyjnej, w tym elektrochemicznej i inhibitorowej,

- opracowanie wytycznych odnośnie racjonalnego projektowania konstrukcji, tj. wytycznych uwzględniających oddziaływanie niszczących procesów korozyjnych.

Wszystkie wyżej wymienione kierunki badawcze są już na bieżąco realizowane.

W zakresie prowadzonych badań w ZSRR zwrócono uwagę szczególnie na fizykochemię zachodzących procesów korozyjnych, a także na nowe gatunki stali o podwyższonej odporności korozyjnej - opracowane na podstawie badań własnych.

W zakończeniu opracowania jego autor zwrócił uwagę na konieczność utworzenia badawczych zespołów problemowych, koordynujących prace naukowo-badawcze w zakresie korozji i ochrony metali, wdrażających wyniki badań do praktyki przemysłowej.

ACHIEVEMENTS OF THE SOVIET SCIENCE IN A FIELD OF THEORY OF METAL CORROSION AND PROTECTION

S u m m a r y

Projects and achievements in the field of metal corrosion and protection in the Soviet Union and in member states of the Council for Mutual Economic Aid have been presented in the paper. Period of time till 2000 has been analysed.

The main projects in this field are directed to (among others):

- selection of suitable anticorrosion materials and development of the new ones,
- selection and development of new anticorrosion coatings,
- development of new systems of anticorrosion protection including electrochemical and inhibitory protections,
- elaboration of the instructions with reference to rational designing of the constructions i.e. instructions taking into account influence of the destructive corrosion processes.

All above mentioned research directions are being realized without delay.

Within the range of the research carried out in the USSR special attention has been paid to physical chemistry of the occurring corrosion processes and also to the new grades of steel of increased corrosion resistance - worked out on the basis of the author's investigations.

The author of the study has paid attention to necessity of forming problem research groups coordinating the research on metal corrosion and protection and implementing the research results into industrial practice.