

УДК 620.194.2

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ КОНЦЕПЦИЯ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ПАССИВИРУЮЩИХ СЛОЕВ НА МЕТАЛЛЕ В ВЕРШИНЕ ТРЕЩИНЫ ПРИ КОРРОЗИОННОМ РАСТРЕСКИВАНИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Маричев В. А.

Рассмотрен общий теоретический и методический подход к определению роли локального анодного растворения и водородного охрупчивания при коррозионном растрескивании различных конструкционных материалов. Доказана возможность количественной оценки роли водородного охрупчивания при коррозионном растрескивании высокопрочных сталей, титановых, алюминиевых, магниевых и циркониевых сплавов. На основании нескольких постулатов развита количественная концепция водородопроницаемости пассивирующих слоев на металле в вершине трещины, позволившая впервые количественно определить связь критической концентрации водорода и коэффициента интенсивности напряжений при водородном охрупчивании сталей, титановых и алюминиевых сплавов. На основе этой концепции предложены два новых метода исследования адсорбции водорода и анионов в вершине трещины при коррозионном растрескивании.

Библиография — 47 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	732
II. Связь критической концентрации водорода и критического коэффициента интенсивности напряжений при водородном охрупчивании конструкционных материалов	734
III. Исследование водородопроницаемости пассивирующих пленок в вершине трещины при коррозионном растрескивании	738
IV. О степени заполнения адсорбированными атомами водорода поверхности пассивирующей пленки на металле в вершине трещины	746
V. Водородное охрупчивание в процессе коррозионного растрескивания при положительных потенциалах	748

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нет единого представления о механизме роста трещин при коррозионном растрескивании (КР) ни для одной конкретной частной системы сплав — электролит. Тем более отсутствует общепринятый теоретический и методический подход к определению механизма роста трещин, который был бы применим к любым конструкционным материалам вне зависимости от их состава и структурного состояния. Для большинства работ характерен односторонний подход к определению механизма КР — обосновывая ведущую роль одного из возможных механизмов, авторы не рассматривают или отвергают возможность роста трещин по другим конкурирующим механизмам. В работах [1—3] сделана попытка разработать общий электрохимический метод определения механизма КР с использованием следующих исходных предположений. В вершине трещины возможно одновременное протекание двух основных процессов — локального анодного растворения (ЛАР) и водородного охрупчивания (ВО), роль каждого из которых зависит от состава сплава и электролита, термической обработки сплава, потенциала и т. п., а также от скорости роста трещины (V) и коэффициента интенсивности напряжений (K). Величина V рассматривается как показатель степени приближения свойств металла в вершине трещины к свойствам свежееобразованной поверхности и определяет водородопроницаемость пассивирующих пленок.

Экспериментальной основой развиваемых в [1—3] представлений о механизме КР служит обнаруженная при исследовании высокопрочных мартенситных сталей неоднозначность влияния катодной поляризации на рост трещин [1]. Это явление состоит в том, что одна и та же катодная поляризация при прочих равных условиях замедляет рост трещин, если исходные V и K при потенциале коррозии ниже некоторых критических значений, и ускоряет рост трещин, если они выше критических. Физический смысл понятия «критическая скорость роста трещины» состоит в следующем. При увеличении V уменьшается время образования пассивирующих слоев на металле в вершине трещины, являющихся барьерами для проникновения водорода в металл. Катодная поляризация независимо от величины V повышает скорость электрохимического выделения водорода. Однако при значениях V ниже критического образующиеся на металле пленки препятствуют проникновению в него водорода, достижению критической концентрации водорода и началу ВО. В то же время катодная поляризация подавляет ЛАР и, как показывает эксперимент, снижает V . При достижении критического и более высоких значений V пассивирующие пленки уже не могут эффективно препятствовать проникновению водорода в металл, поэтому катодная поляризация, хотя она и снижает скорость локального растворения, ускоряет рост трещин по механизму ВО.

Критическая скорость роста трещины $V_{кр}$ и соответствующий ей критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{во}$ являются количественными показателями роли ЛАР и ВО при росте трещин; при $V < V_{кр}$ и $K < K_{во}$ основным механизмом КР является ЛАР; при $V > V_{кр}$ и $K > K_{во}$ таким механизмом становится ВО. Значения $V_{кр}$ и $K_{во}$ зависят от состава сплава и электролита, потенциала катодной поляризации и т. п. Изменения в системе сплав — электролит, снижающие устойчивость пассивирующих слоев в вершине трещины или критическую концентрацию водорода, должны уменьшать значения $V_{кр}$ и $K_{во}$, т. е. увеличивать роль водородного охрупчивания в коррозионном растрескивании. Это предположение было экспериментально подтверждено при определении зависимости $V_{кр}$ и $K_{во}$ при КР высокопрочных сталей от содержания в электролите хлоридов, промоторов наводороживания и окислителей, а также зависимости этих величин от термической обработки сталей [1, 2].

Хотя развиваемые нами в [1—3] представления о механизме КР не содержат ограничений, связанных с составом сплава или электролита, их нельзя механически переносить на все материалы, не доказав экспериментально, что для них, так же как для высокопрочных сталей, характерно неоднозначное влияние катодной поляризации на рост трещин при КР. По мере обобщения этих представлений они подвергались проверке. В частности, априори предполагалось, что если какой-либо сплав (или группа сплавов на определенной основе) склонен к ВО в отсутствие коррозионной среды, но при этом катодная поляризация однозначно влияет на его КР, можно изменить условия КР таким образом, что для этого сплава будет наблюдаться неоднозначное влияние катодной поляризации на V . Например, известно, что аустенитные стали, титановые, циркониевые, магниевые, алюминиевые сплавы склонны к внутреннему ВО, однако при КР в растворе 0,5 М NaCl катодная поляризация только замедляет рост трещин в этих материалах [2]. Это означает, что в растворе NaCl главным механизмом КР является ЛАР, а ВО хотя и возможно, но не играет заметной роли. В то же время для этих материалов можно предполагать существование таких условий, при которых ВО будет играть заметную или главную роль при КР. Действительно, были подобраны электролиты, в которых при КР указанных материалов катодная поляризация влияла на рост трещин неоднозначно; при V и K ниже критических значений катодная поляризация снижала, а после достижения этих значений увеличивала V [2—4].

Совпадение теоретического предсказания с экспериментальным фактом неоднозначного влияния катодной поляризации на рост трещин при КР аустенитных высокопрочных сталей, титановых, циркониевых, маг-

ниевых и алюминиевых сплавов [2—4] позволяет утверждать, что эта закономерность является общей для любых процессов КР и сформулировать общий теоретический и методический подход к определению роли ЛАР и ВО при КР конструкционных материалов вне зависимости от их основы и состава электролита. В соответствии с этим подходом однозначное влияние катодной поляризации (т. е. только замедление или только ускорение роста трещин независимо от значений V и K) следует рассматривать как частный случай ее неоднозначного влияния на V , отражающий независимость ведущего механизма КР от V и K . Более полно это положение аргументировано в работе [2].

Представления о механизме КР, развитые в работах [1—4], носят в основном качественный характер. В настоящем обзоре на основе обобщения и анализа этих представлений формулируется количественная концепция водородопроницаемости пассивирующих слоев на металле в вершине трещины, позволяющая установить связь между электрохимическими условиями КР, значениями $V_{кр}$ и $K_{во}$ и критической концентрацией водорода при водородном охрупчивании.

II. СВЯЗ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА И КРИТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ИНТЕНСИВНОСТИ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ВОДОРОДНОМ ОХРУПЧИВАНИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основополагающими понятиями теории ВО конструкционных материалов являются критическая концентрация водорода $c_{кр}$ и критический коэффициент интенсивности напряжений при водородном охрупчивании $K_{во}$. Величина $K_{во}$ может быть экспериментально определена как при ВО в газообразном водороде, так и в растворе электролита при КР. Однако ни один из методов физико-химического анализа и ни одна из теорий ВО в настоящее время не развиты настолько, чтобы обеспечить экспериментальное или расчетное определение абсолютных значений $c_{кр}$ (не существует общепринятой физической модели ВО; модели распределения напряжений перед вершиной трещины находятся в стадии разработки; неизвестна конфигурация вершины трещины и местонахождение зоны разрушения при ВО по отношению к вершине трещины и т. п. [2, 5]). Вопрос о взаимосвязи $c_{кр}$ и $K_{во}$ является весьма важным для теории ВО и неоднократно обсуждался ранее [2, 5—9]; однако сегодня можно считать установленной лишь качественную зависимость: чем выше $K_{во}$, тем ниже $c_{кр}$ и наоборот.

Метод исследования зависимости между $c_{кр}$ и $K_{во}$, предложенный в работе [10], вытекает из общих представлений о механизме КР [1—4] и основывается на возможности количественной оценки роли ВО при КР с помощью экспериментального определения значений $V_{кр}$ и соответствующих им критических значений коэффициента интенсивности напряжений $K_{во}$. Эти значения зависят от состава электролита, термической обработки, структуры и прочности сплава, pH среды, наличия промоторов наводороживания, температуры процесса, потенциала образца, а также от природы и соотношения концентраций агрессивных и пассивирующих ионов. Последнее особенно важно, поскольку это соотношение, как и величина V , определяет водородопроницаемость пленки на металле в вершине трещины.

Основной постулат теории ВО гласит (см. [2]), что трещина растет, когда перед ее вершиной создана критическая концентрация водорода $c_{кр}$ и достигнуто критическое значение коэффициента интенсивности напряжений $K_{во}$. Дополнив его условием снижения $c_{кр}$ при увеличении $K_{во}$, можно записать равенство:

$$c_{кр} K_{во}^n = \text{const} \quad (1)$$

Эта зависимость, предложенная в работе [11], является одной из возможных формулировок критерия разрушения при ВО и не основывается ни на какой конкретной физической модели ВО. Формально она близка

к степенной зависимости, рассмотренной в работе [9] в рамках декогезивной теории ВО [8].

Проникновение водорода в металл перед вершиной растущей при КР трещины включает несколько последовательных актов:

1) протекание электрохимической реакции, в результате которой на поверхности пассивирующей пленки создается определенная концентрация (степень заполнения) адсорбированных атомов водорода θ ;

2) проникновение адсорбированного на поверхности пленки водорода через пленку и образование некоторой концентрации $c_{\text{мп}}$ водорода в поверхностном слое металла в вершине трещины на границе металл — пленка. Эта концентрация определяется водородопроницаемостью α пленки: $c_{\text{мп}} = 0\alpha$. Безразмерная величина α показывает, какая часть адсорбированного на пассивирующей пленке водорода проникает через нее и обуславливает ВО;

3) достижение критической концентрации водорода $c_{\text{кр}} = c_{\text{мп}} \xi = 0\alpha \xi$ непосредственно в вершине трещины ($\xi = 1$) или на определенном расстоянии перед ней ($\xi < 1$), что несущественно, так как данное формальное рассмотрение не связано с какой-либо определенной физической моделью ВО. Существенным являются требования неизменности механизма ВО при изменении условий эксперимента (например, при изменении потенциала катодной поляризации или концентрации хлор-ионов) и постоянства значения транспортного коэффициента ξ .

Механизм ВО определяется свойствами системы металл — водород и не зависит от электрохимических условий в вершине трещины, которые влияют на кинетику ВО при КР. Коэффициент ξ зависит от коэффициента диффузии водорода в металле, расстояния зоны разрушения от вершины трещины и от времени диффузии, т. е. продолжительности катодной поляризации при определении значений $K_{\text{во}}$. При постоянном времени катодной поляризации для данного сплава $\xi = \text{const}$.

Постоянство времени катодной поляризации обеспечивается методикой определения значений $K_{\text{во}}$ [10], которая состоит в следующем. Образец в электролите при некотором исходном потенциале $E_{\text{и}}$ (например, при потенциале коррозии $E_{\text{кр}}$) нагружают до произвольно выбранного значения K , выдерживают в течение 300 с и затем катодно поляризуют образец до потенциала $E_{\text{кп}}$. Если за 150 с катодная поляризация вызывает ускорение роста трещины, образец вновь поляризуют до $E_{\text{и}}$, понижают K на 3—5% и после выдержки при $E_{\text{и}}$ поляризуют до $E_{\text{кп}}$. Если катодная поляризация не ускоряет роста трещины в течение 150 с, то K повышают на 3—5% и повторяют указанные выше операции. Таким образом, используя метод последовательных приближений, значение $K_{\text{во}}$ определяют как минимальное значение K , при котором катодная поляризация до $E_{\text{кп}}$ вызывает ускорение роста трещины за 150 с. Относительная ошибка при определении $K_{\text{во}}$ и $V_{\text{кр}}$ составляет 4 и 10% соответственно [10].

Величины θ и α зависят от составов сплава и электролита, pH, температуры, потенциалов $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{кп}}$ и т. п. При прочих равных условиях водородопроницаемость пропорциональна скорости роста трещины и концентрации агрессивного аниона, например, хлор-иона $[\text{Cl}^-]$, адсорбированного на пленке в вершине трещины. Предполагается, что адсорбция ионов хлора из раствора описывается изотермой Ленгмюра для малых степеней заполнения: $[\text{Cl}^-] = \beta(\text{Cl}^-)$, где β — коэффициент адсорбции, (Cl^-) и $[\text{Cl}^-]$ — концентрации ионов хлора в растворе и адсорбированных на пленке соответственно. Предполагается также, что при $V \leq 0,01$ мм/ч водородопроницаемость пленки не зависит от скорости роста трещины, а при $V > 0,01$ мм/ч величина α пропорциональна V [10].

Основанием для таких представлений о водородопроницаемости пассивирующих пленок на металле в вершине растущей при КР трещины служат данные работ [2, 3]; в отсутствие галогенид-ионов ВО при КР алюминиевых, титановых и циркониевых сплавов оказалось невозможно вызвать даже при $K \approx K_{\text{ic}}$ (где K_{ic} — критический коэффициент интенсивности напряжений в отсутствие коррозионной среды) и потенциале ка-

тодной поляризации $E_{\text{кп}}$ до -4 В (отн. н. в. э.¹), тогда как при определенных оптимальных для каждого материала соотношениях концентраций ионов пассиваторов и депассиваторов ускорение роста трещин при катодной поляризации (т. е. ВО при КР) наблюдается при $K_{\text{во}} \leq 0,3$, $K_{\text{ис}}$ и $E = -0,7$ В. Для изученных в [2, 3] материалов величиной α в отсутствие агрессивных ионов можно пренебречь, но для высокопрочных сталей в общем случае этого делать нельзя, так как их КР по механизму ВО может происходить, например, в дистиллированной воде. Однако и для высокопрочных сталей можно создать (подбором состава электролита и потенциала катодной поляризации) условия, при которых водородопроницаемость пленки и в вершине трещины будет определяться концентрацией агрессивных ионов в электролите. В данной главе только такие условия и рассматриваются; более подробно водородопроницаемость сталей обсуждена в гл. III.

С учетом сделанных выше допущений, касающихся критических параметров, которые количественно описывают роль ВО при КР ($V_{\text{кр}}$ и $K_{\text{во}}$), критерий водородного охрупчивания в системе сплав — водород (1) можно использовать и как критерий ВО при КР, записав его в виде:

$$\theta \alpha \xi K_{\text{во}}^n = \text{const} \quad (2)$$

$$\theta \xi \beta (\text{Cl}^-) V_{\text{кр}} K_{\text{во}}^n = \text{const} \quad (3)$$

$$\lg [(\text{Cl}^-) V_{\text{кр}}] = \text{const} - n \lg K_{\text{во}}. \quad (4)$$

Постоянные коэффициенты ξ и β в выражении (3) неизвестны, поэтому невозможно определить водородопроницаемость пленки в абсолютных единицах. Однако по тангенсу угла наклона прямой в координатах уравнения (4) можно определить показатель n степенной зависимости (1), которая связывает критическую концентрацию водорода с коэффициентом интенсивности напряжений.

В соответствии с принятыми допущениями показатель степени n в выражениях (1) — (4) характеризует ВО в системе сплав — водород и никак не связан с коррозионной стойкостью сплава в том или ином электролите. Отсюда следует, что n может зависеть от состава, структуры и условий термической обработки сплава и от температуры, но не должен зависеть ни от каких электрохимических параметров электролита [10]. Экспериментальная проверка этих выводов позволит сделать заключение о справедливости принятых при получении выражений (1) — (4) допущений. В частности, наблюдаемое значение n не должно зависеть от способа введения водорода в образец: для одного и того же материала показатель n должен быть одинаковым при ВО в условиях КР и в атмосфере газообразного водорода. При ВО в процессе КР на показатель степени n не должны оказывать влияние природа растворителя, концентрация ионов пассиваторов и депассиваторов, рН, потенциал катодной поляризации и т. п. факторы, хотя изменение этих параметров существенно влияет на значения $V_{\text{кр}}$, $K_{\text{во}}$, θ и других членов выражений (2) — (4).

Поскольку n не зависит от электрохимических параметров раствора, все данные, полученные для одного материала в различных растворах, можно нанести на одну кривую. В каждой серии экспериментов, в которой изменяется только концентрация (Cl^-) , в качестве стандартного выбирают раствор с максимальной величиной (Cl^-) [10]. Тогда для этой серии выражение (4) преобразуется к виду:

$$\lg \frac{[V_{\text{кр}} (\text{Cl}^-)]_x}{[V_{\text{кр}} (\text{Cl}^-)]_{\text{ст}}} = \lg \frac{\alpha_x}{\alpha_{\text{ст}}} = -n \lg \frac{K_{\text{во},x}}{K_{\text{во},\text{ст}}} \quad (5)$$

где подстрочные индексы «ст» и «х» соответствуют стандартной и переменной концентрациям (Cl^-) .

Проверка справедливости выражения (5) проведена в работе [10], в которой получены зависимости $K_{\text{во}}$ и $V_{\text{кр}}$ от концентрации хлор-, бром-

¹ Здесь и далее везде потенциалы даны по отношению к нормальному водородному электроду (н. в. э.).

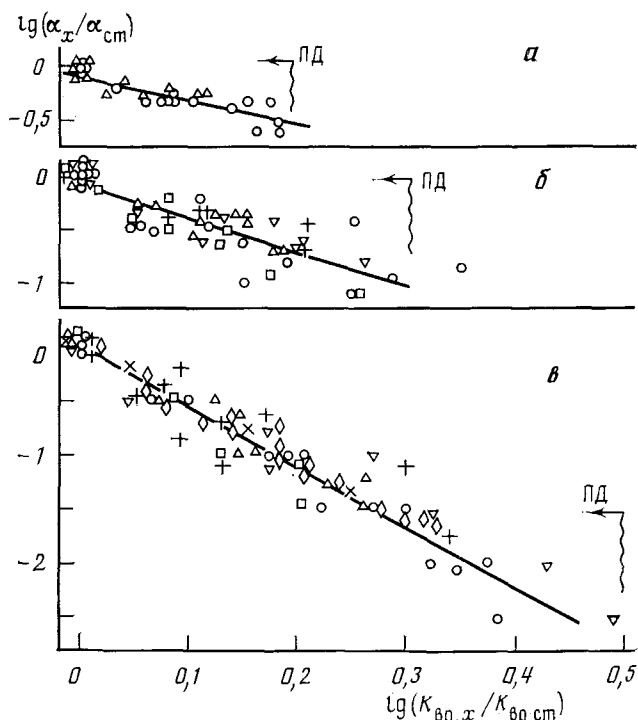


Рис. 1. Зависимость $K_{нo}$ при коррозионном растрескивании алюминиевых (а) и титановых (б) сплавов и высокопрочных сталей (в) от водородопроницаемости пассивирующих пленок в вершине трещины; ПД — граница плоской деформации. Разные точки соответствуют различным сплавам, разным условиям термической обработки и различным составам электролитов [10]

и сульфат-ионов в различных буферных растворах при КР алюминиевого и титановых сплавов и четырех высокопрочных мартенситных сталей. Эти данные, обработанные в соответствии с выражением (5), представлены на рис. 1; видно, что, несмотря на значительный разброс, экспериментальные точки для каждого материала действительно ложатся на прямую. Тангенсы углов наклона прямых (т. е. показатели степени n) для алюминиевого сплава, титановых сплавов и высокопрочных сталей равны соответственно 2,1; 3,0 и 5,5. Как и предполагалось, для каждого материала величина n не зависит от электрохимических параметров, связанных с электролитом; однако в пределах ошибки эксперимента не удалось обнаружить зависимости n не только от условий термической обработки стали, но и от состава, структуры и прочности титановых α -сплавов и высокопрочных мартенситных и мартенситно-старееющих сталей.

По-видимому, можно заключить, что показатель степени n в выражении (1) является характеристическим параметром процесса ВО сплавов и зависит только от природы металла, на основе которого сделан сплав. Не исключено, что разные значения n для алюминиевых и титановых сплавов и высокопрочных сталей отражают различные механизмы ВО этих материалов. Можно отметить, что с увеличением склонности материалов к ВО в ряду алюминиевые сплавы — титановые сплавы — высокопрочные стали показатель степени n возрастает. К сожалению, отсутствуют данные о влиянии типа решетки на величину n ; такие данные могут быть получены при исследовании с помощью описанной методики титановых β -сплавов и высокопрочных аустенитных сталей.

Как указано выше, в рассматриваемой модели на значение n не должен влиять способ введения водорода в сплав. Справедливость этого положения можно проверить, сопоставив полученное в работе [10] зна-

чение $n=5,5$ для высокопрочных сталей (в условиях ВО при КР) со значением n в условиях газового водородного охрупчивания. Данных по зависимости $K_{\text{во}}$ высокопрочных сталей от давления водорода в литературе достаточно много, однако они непригодны для определения n , поскольку относятся в основном к области высоких (более 1 атм) давлений, при которых можно предполагать максимальную степень заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода. Практически единственным исследованием, в котором определена зависимость $K_{\text{во}}$ (для высокопрочной мартенситной стали 4340) от давления водорода (в интервале 0,1—1000 мм рт. ст.) является работа [8]. Данные этой работы, обработанные по выражению (5), обозначены на рис. 1, в ромбам; они попадают в полосу разброса данных по ВО при КР других высокопрочных сталей. Показатель n , определенный независимо по данным работы [8], равен 5,1 и практически совпадает со значением $n=5,5 \pm \pm 0,5$, найденным для ВО при КР [10].

Несмотря на то, что выражения (1)—(5) носят эмпирический характер и не опираются на какую-либо конкретную физическую модель ВО, полученные в работе [10] значения n могут быть полезны при разработке физических представлений о механизме ВО различных материалов. В частности, совпадение значений n для ВО при КР высокопрочных сталей и для их ВО в газовой среде позволяет высказать предположение о едином механизме ВО этих материалов.

Вывод выражений (1)—(5) основан на нескольких постулатах (применимость предложенного критерия разрушения при ВО, прямо пропорциональная зависимость водородопроницаемости от скорости роста трещины и от концентрации адсорбированных на пленке хлор-ионов, независимость θ от $[\text{Cl}^-]$), которые не противоречат известным теоретическим представлениям, однако не могут быть обоснованы аналитически или проверены экспериментально. Так, например, не представляется возможным независимым способом проверить полученные в работе [10] значения n , поскольку в теории ВО развиты лишь качественные представления о зависимости между $c_{\text{кр}}$ и $K_{\text{во}}$. Тем не менее развитая в [10] концепция водородопроницаемости пассивирующих слоев на металле в вершине трещины позволяет при известных значениях n сделать определенные предсказания, которые могут быть проверены экспериментально (см. гл. III и IV).

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ПАССИВИРУЮЩИХ СЛОЕВ НА МЕТАЛЛЕ В ВЕРШИНЕ ТРЕЩИНЫ ПРИ КОРРОЗИОННОМ РАСТРЕСКИВАНИИ

Водородопроницаемость α формально введена выше как безразмерная величина, показывающая, какая часть адсорбированного на пассивирующей пленке водорода проникает через нее на поверхность раздела металл — пленка и обуславливает протекание ВО. Механизм водородопроницаемости в настоящее время еще не выяснен полностью, однако можно предполагать, что диффузионный перенос водорода через пассивирующую пленку не играет главной роли. Так, в процессе КР алюминиевых и титановых сплавов при $K > K_{\text{во}}$ ускорение роста трещин после включения катодной поляризации происходит через 1 с, а при $K < K_{\text{во}}$ в тех же условиях КР ускорения не наблюдалось и спустя более 10^4 с. Кроме того, протекание КР этих сплавов по механизму ВО, например, в 1 М CrO_3 не наблюдают даже при $K \approx K_{\text{IC}}$, а при введении 0,01 М NaCl процесс ВО протекает с большой скоростью при низких значениях K . Представляется маловероятным, чтобы столь незначительные добавки хлор-иона, не вызывающие существенного изменения потенциала коррозии и не нарушающие пассивного состояния сплавов в растворах 1 М CrO_3 , на несколько порядков увеличивали коэффициент диффузии водорода в пассивирующей пленке.

Поскольку θ и постоянные коэффициенты (исключая n) в выражениях (2) и (3) неизвестны, абсолютные значения водородопроницаемости

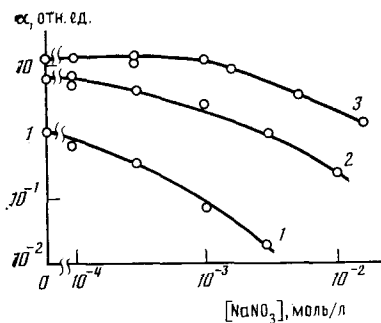


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость водородопроницаемости α пассивирующих слоев на металле в вершине трещины от концентрации добавок NaNO_3 при КР стали 33ХЗНМФА в растворах с рН 10: 1 — NaOH , 2 — $\text{NaOH} + 0,03 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$, 3 — $\text{NaOH} + 0,03 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 + 0,01 \text{ M NaCl}$. За единицу принята водородопроницаемость в растворе NaOH , $E_{\text{кп}} = -0,8 \text{ В}$ [13]

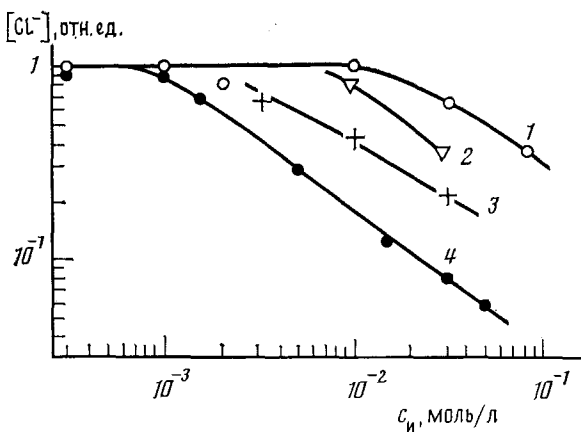


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость концентрации хлор-ионов, адсорбированных на пассивирующей пленке в вершине трещины при КР стали 33ХЗНМФА в растворе состава $0,03 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 + 0,01 \text{ M NaCl}$, от концентрации ингибиторов: 1 — Na_2CrO_4 , 2 — 3,5-динитробензоат гексаметиленамин (Г-4), 3 — NaNO_2 , 4 — NaNO_3 ($[\text{Cl}^-] = 1$ в растворе в отсутствие ингибиторов; $E_{\text{кп}} = -0,8 \text{ В}$) [15]

по данным испытаний на КР (т. е. величинам $V_{\text{кр}}$ и $K_{\text{во}}$) определить нельзя. Однако, приняв $\alpha = 1$ для некоторых произвольно выбранных стандартных условий опыта, можно определить относительные изменения α_x при изменении, например, концентрации хлор-ионов в электролите:

$$\alpha_x = \frac{V_{\text{ст}}}{V_x} \left(\frac{K_{\text{во, ст}}}{K_{\text{во, x}}} \right)^n \quad (6)$$

Предполагается, что небольшие изменения состава электролита (как правило, не более $0,05 \text{ моль/л}$ ионов активаторов или пассиваторов) не влияют на степень заполнения адсорбированным водородом поверхности пленки θ , которая зависит в основном от потенциала образца и рН электролита [12].

Наиболее полную информацию о зависимости водородопроницаемости пассивирующих слоев на металле в вершине трещины (α) от состава электролита можно получить для высокопрочных сталей, так как при их КР рост трещин по механизму ВО при достаточно отрицательных потенциалах катодной поляризации протекает в воде и растворах NaOH , не содержащих ионов-активаторов [2]. В работе [13] для высокопрочных сталей были выбраны следующие стандартные условия опытов: раствор NaOH с рН 10, потенциал катодной поляризации при определении $V_{\text{кр}}$ и $K_{\text{во}}$ равен $E_{\text{кп}} = -0,8 \text{ В}$, время от включения катодной поляризации до момента ускорения роста трещин по механизму ВО составило 150 с . Такой выбор обусловлен необходимостью сохранять неизменным рН электролита при изменении его состава (например, раствор $0,03 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ имеет рН 9,9), незначительной коррозией исследуемых сталей, а также тем, что в этом электролите критический коэффициент интенсивности напряжений ВО при $E_{\text{кп}} = -0,8 \text{ В}$ имеет невысокие значения. Последнее существенно расширяет возможные пределы изменения состава электролита, особенно при введении пассиваторов, так как вызываемое ими увеличение $K_{\text{во}}$ не должно приводить к нарушению состояния плоской деформации образцов [14]. Потенциал коррозии исследуемых сталей был приблизительно равен $-0,2 \text{ В}$ в растворе NaOH с рН 10, $-0,15 \text{ В}$ в $0,03 \text{ M}$ растворе Na_2HPO_4 и незначительно (на $\pm 0,05 \text{ В}$) изменялся при введении в эти электролиты $0,05 \text{ моль/л}$ ионов активаторов или пассиваторов.

Как видно из рис. 2, введение в стандартный раствор NaOH добавки 0,03 моль/л NaOH повышает водородопроницаемость пассивирующих пленок в вершине трещины в шесть раз, а дополнительное введение 0,01 моль/л NaCl — еще в два раза. Добавление к этим растворам нитрат-ионов резко снижает водородопроницаемость, причем это снижение тем более ярко выражено, чем ниже исходное значение водородопроницаемости. Так, при введении 0,001 моль/л NaNO_3 в стандартный раствор водородопроницаемость уменьшается в 15 раз (кривая 1), но она практически не изменяется, если в растворе присутствует также 0,01 моль/л NaCl (кривая 3).

Следует подчеркнуть, что не только нитраты, но и другие анионы — главным образом окислители (хроматы, нитриты, нитробензоаты и т. п.) способны понижать α , однако корреляции между силой окислителя и степенью его воздействия на водородопроницаемость нет. Например, наиболее сильные окислители, исследованные в работе [13], H_2O_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при концентрациях до 0,1 М не снижают α при КР стали в присутствии 0,03 М Na_2HPO_4 (последний даже существенно повышает α , так как при его восстановлении образуется сульфат, который, как и хлор-ион, увеличивает водородопроницаемость). Введение в тот же раствор 0,05 М NaNO_3 окислителя значительно менее сильного, но эффективно вытесняющего хлор-ионы с поверхности стали в результате конкурентной адсорбции [13, 15], снижает α на три порядка.

Интересно сравнить роль фосфатов и нитратов. Фосфаты считаются ингибиторами коррозии; действительно в присутствии 0,03 М Na_2HPO_4 потенциал коррозии повышается на 0,05 В по сравнению с потенциалом в NaOH и коррозия образцов практически полностью подавляется, однако водородопроницаемость пассивирующих слоев в вершине трещины увеличивается в 5—6 раз. Нитраты же, как известно, считаются активаторами коррозии (хотя имеются работы [16, 17], показывающие их ингибирующее действие на процесс КР и коррозионной усталости), однако они очень сильно понижают α в растворах, содержащих хлориды и сульфаты, и полностью подавляют ВО высокопрочных сталей в стандартном растворе NaOH. В серии длительных (до 1 месяца) экспериментов было показано, что не только $K_{\text{во}}$, но и $K_{\text{исcc}}$ (критический коэффициент интенсивности напряжений при КР) значительно увеличивается в присутствии нитратов [13].

В дальнейшем было установлено [15], что, если в качестве стандартных условий избрать условия ВО в дистиллированной воде, то все исследованные анионы — фосфаты, ацетаты, бораты, нитраты, гидроксил-ионы и особенно хлориды и сульфаты повышают водородопроницаемость пассивирующих пленок, т. е. являются активаторами ВО высокопрочных сталей. Активирующее действие анионов на процесс ВО существенно зависит от состава стали. Нитраты и другие окислители снижают водородопроницаемость, повышают $K_{\text{во}}$ и, таким образом, являются ингибиторами процесса ВО только при введении в растворы, содержащие другие анионы, например хлор- или сульфат-ионы, которые сильнее активируют ВО стали, чем нитрат-ионы.

Одним из следствий концепции водородопроницаемости пассивирующих пленок является метод исследования *in situ* адсорбции хлор-ионов (или других ионов-активаторов) на пленке в вершине трещины при КР конструкционных материалов [15]. Метод состоит в экспериментальном определении $K_{\text{во}}$ и $V_{\text{тр}}$ в стандартных и реальных условиях и в расчете относительных изменений концентрации хлор-ионов $[\text{Cl}^-]$ в вершине трещины. Для стандартных условий принимается $[\text{Cl}^-]_{\text{ст}}=1$. Реальные условия отличаются концентрацией хлор- или нитрат-ионов в растворе. Предполагается, что постоянные коэффициенты, входящие в выражения (2) и (3), одинаковы для стандартных и реальных условий. Из выражения (2) и (3) следует:

$$[\text{Cl}^-]_x = \frac{V_{\text{ст}}}{V_x} \left(\frac{K_{\text{во,ст}}}{K_{\text{во,x}}} \right)^n \quad (7)$$

Выражение (7) позволяет в рамках сделанных выше допущений считать изотермы адсорбции хлор-ионов на поверхности пассивирующей пленки в вершине растущей при КР трещины, а также понижение $[Cl^-]$ в результате конкурентной адсорбции при введении в стандартные растворы различных посторонних анионов, в частности ингибиторов коррозии [15]. Этот метод может быть использован для исследования адсорбции не только хлор-ионов, но и других анионов, в присутствии которых коррозионное растрескивание сплава протекает по механизму водородного охрупчивания. При КР высокопрочных сталей этим методом можно исследовать, например, адсорбцию сульфата, фосфата и других ионов и влияние на нее ингибиторов. Для различных конструкционных материалов метод исследований одинаков, однако показатель степени в выражении (7) изменяется (см. с. 737). Различны и стандартные условия (т. е. материал, состав электролита и потенциал катодной поляризации) при определении критических параметров ВО.

На рис. 3 приведены некоторые результаты исследования конкурентной адсорбции хлор-иона в области вершины трещины в присутствии ингибиторов при КР различных материалов [15, 19]. Как видно из рис. 3, введение анионов-окислителей в стандартный раствор затрудняет адсорбцию хлор-ионов, причем наиболее эффективен нитрат-ион, который принято считать скорее активатором, чем ингибитором коррозии. Этот анион в условиях КР значительно сильнее вытесняет хлор-ион с поверхности пассивирующей пленки в вершине трещины, чем известные ингибиторы общей коррозии, такие как хроматы, нитриты и органический ингибитор Г-4. Такое влияние нитрата характерно для КР не только высокопрочных сталей, но и титановых и алюминиевых сплавов [19].

В этой связи следует упомянуть работу [17], в которой исследовали КР высокопрочной стали в дистиллированной воде и показали, что при высоких скоростях роста трещин нитраты более эффективны как ингибиторы КР, чем нитриты, а хроматы не обладают ингибирующим действием (при концентрациях 0,01 М). Отметим также работу [16], в которой показана возможность ингибирования нитратом коррозионной усталости высокопрочного алюминиевого сплава 7075 в растворе хлоридов. Возможно, адсорбционные процессы при КР имеют определенную специфику, которая и предопределяет наибольшую адсорбционную способность нитрат-иона и наиболее эффективное вытеснение им хлор-иона с поверхности пассивирующей пленки в вершине трещины. Как указано выше, это не связано ни с зарядами анионов, ни с их окислительной способностью.

Повидимому, указанная специфика не имеет прямой связи и с процессами восстановления оксо-ионов, поскольку хромат-ион, хотя он не только восстанавливается на поверхности железа, но и входит в виде Cr^{3+} в состав пассивирующей пленки [18], влияет на водородопроницаемость слабее, чем нитрат. При КР алюминиевых сплавов эффективность хромата тоже ниже, чем нитрата, ванадата и молибдата [19], хотя (как установлено методом рентген-электронной спектроскопии (РЭСХА), он также входит в состав пленки. Специфика процессов адсорбции при КР сказывается и на поведении фосфата: являясь ингибитором общей коррозии, он увеличивает водородопроницаемость пассивирующих пленок в вершине трещины (рис. 2). Рассмотренный выше метод исследования адсорбции в вершине трещины позволяет выявить подобные отличия поведения оксо-ионов при КР и общей коррозии; однако формальных представлений о водородопроницаемости, лежащих в его основе, оказалось недостаточно для объяснения специфики адсорбции при КР. Для этого необходима разработка физической модели водородопроницаемости.

Конкурентная адсорбция хлор- и нитрат-ионов при КР стали А в растворах состава $(0,001-0,01)NaCl + (0-0,01)MNaNO_3$ подробно изучалась в работе [15], данные которой представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, а, увеличение концентрации хлор-ионов в растворе резко понижает, а повышение концентрации нитрат-ионов увеличивает $K_{во}$. Чем выше концентрация активатора ВО (хлор-иона), тем выше концентрация

ингибитора ВО (нитрат-иона), вызывающая повышение $K_{\text{во}}$. Для стандартных условий 0,01 М NaCl при $[\text{Cl}^-]=1$ по данным рис. 4, а с помощью выражения (7) были рассчитаны относительные изменения $[\text{Cl}^-]_x$ в реальных условиях опытов при изменении концентраций хлор- и нитрат-ионов в растворе. Результаты расчетов представлены на рис. 4, б (кривые 2—6): видно, что в отсутствие нитрат-ионов адсорбция хлор-ионов увеличивается прямо пропорционально их концентрации в растворе, т. е. в исследованном интервале концентраций адсорбционного насыщения поверхности пассивирующей пленки в вершине трещины не достигается (кривая 1).

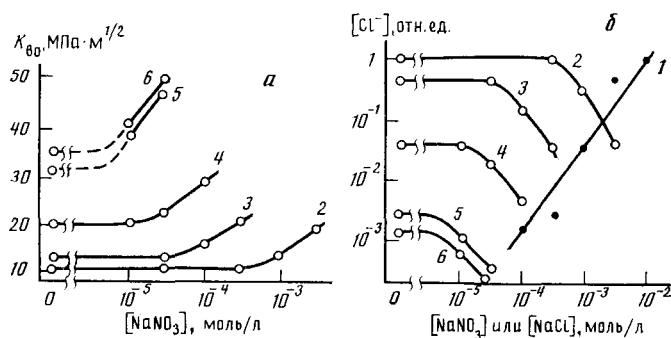


Рис. 4. а — Зависимость $K_{\text{во}}$ стали 02Н18К9М5Т от концентрации NaNO_3 в растворах NaCl: 2—0,01, 3—0,003, 4—0,001, 5—0,0003, 6—0,0001 моль/л; б — расчетная зависимость концентрации ионов хлора, адсорбированных на поверхности пленки в вершине трещины, от концентрации NaNO_3 в растворах NaCl: 1 — чистые растворы NaCl, кривые 2—6 — см. выше, подпись к рис. 4, а [15]

Допуская, как это делалось выше при выводе выражений (2) и (7), что адсорбция хлор- и нитрат-ионов описывается изотермой Ленгмюра, по кривым 2—6 на рис. 4, б можно рассчитать отношение R коэффициента адсорбции β хлор-ионов к коэффициенту адсорбции γ нитрат-ионов. Если при введении в хлоридный раствор при некоторой концентрации (Cl^-) определенного количества нитрат-ионов до концентрации (NO_3^-) исходная концентрация адсорбированных ионов $[\text{Cl}^-]=1$ уменьшается в m раз, то из формальных представлений о конкурентной адсорбции [21] следует:

$$[\text{Cl}^-]_x = \frac{1}{m} = \frac{\beta (\text{Cl}^-)}{1 + \beta (\text{Cl}^-) + \gamma (\text{NO}_3^-)} \quad (8)$$

$$[\text{NO}_3^-]_x = 1 - \frac{1}{m} = \frac{\gamma (\text{NO}_3^-)}{1 + \beta (\text{Cl}^-) + \gamma (\text{NO}_3^-)}$$

$$R = \beta/\gamma = \frac{(\text{NO}_3^-)}{(m-1) (\text{Cl}^-)}$$

Следует подчеркнуть, что в рамках принятых допущений по выражению (8) определяется абсолютное значение отношения коэффициентов адсорбции ионов активаторов и ингибиторов ВО, хотя изменение концентрации адсорбированных ионов-активаторов ВО по выражению (7) можно определить только в относительных единицах. Из данных рис. 4, б по выражению (8) были рассчитаны [15] следующие значения отношения коэффициентов адсорбции хлор- и нитрат-ионов на пассивирующей пленке в вершине трещины при КР стали в нейтральных растворах (в порядке возрастания исходных концентраций NaCl): 0,06, 0,03, 0,03, 0,03, 0,07, т. е. $R=0,04 \pm 0,01$. Подобные расчеты были проведены для всех исследованных в работе [15] систем сталь — электролит; было установлено, что наиболее сильным ингибитором ВО при КР сталей является нитрат-ион и что отношения коэффициентов адсорбции зависят не только от природы соадсорбирующихся анионов, но и от состава стали.

Рассмотренный выше метод может быть использован для изучения важного теоретически и практически вопроса о зависимости адсорбции анионов от потенциала. Этот вопрос всесторонне рассмотрен в теоретической электрохимии, однако в теории коррозии он далеко не ясен. Дело в том, что электрохимические исследования проводят на объектах, не подвергающихся коррозии в процессе опыта и не образующих пассивирующих пленок — на благородных металлах, ртути и амальгамах. Зависимость адсорбции от потенциала в таких условиях определяется ф-потенциалом (в приведенной шкале), который характеризует заряд электрода по отношению к раствору и структуру двойного электрического слоя [22].

Представления об адсорбции анионов на благородных металлах иногда используются при рассмотрении роли анионов в коррозионных процессах, протекающих на реальных конструкционных материалах. По-видимому, это недостаточно обосновано, так как не учитывается специфика взаимодействия анионов с пассивирующими пленками, неизбежно присутствующими на поверхности реальных сплавов в слабокислых, нейтральных и щелочных электролитах при растворении из пассивного и активного состояния, а также при питтингообразовании, росте трещин при коррозионном растрескивании и водородном охрупчивании и т. д. Как правило, повышение поверхностной активности анионов в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, которое наблюдается при адсорбции на ртути [22], не соблюдается при коррозии железных, титановых и алюминиевых сплавов. Например, активирующая способность анионов при питтингообразовании на железе возрастает в ряду $F^- < I^- < Br^- < Cl^-$ [23], причем анионы не только адсорбируются на пассивирующей пленке, но и внедряются в нее [24]. Фтор-ион, не обладающий поверхностной активностью на границе ртуть — водный раствор, наиболее сильно депассивирует алюминиевые сплавы, входя в состав пленки [25].

В литературе данных по специфической адсорбции (в особенности по зависимости адсорбции от потенциала) на практически важных металлах очень мало из-за отсутствия методов исследования *in situ* адсорбции из электролитов. Развиваемый в последние годы метод усиленного адсорбцией комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопия) с успехом используется для исследования адсорбции на благородных металлах [26]. Данные, полученные этим методом для железа, были подвергнуты критике в работе [27].

Как указано выше (см. гл. I), для каждой системы сплав — электролит значения $K_{во}$ существенно зависят от длительности и от потенциала катодной поляризации $E_{кп}$ при определении $K_{во}$, а также от исходного потенциала $E_{нп}$, при котором образуются пассивирующие слои в вершине трещины. В связи с этим при определении зависимости $K_{во}$ от состава электролита эти значения были постоянными. Авторы работы [28] изучали влияние $E_{кп}$ и $E_{нп}$ на конкурентную адсорбцию анионов при КР марганцено-стареей стали. Экспериментально определяли зависимость $K_{во}$ от значений $E_{кп}$ при $E_{нп} = \text{const}$ и зависимость $K_{во}$ от $E_{нп}$ при $E_{кп} = \text{const}$ для нескольких растворов, в которых при постоянной концентрации ионов активаторов ВО изменяли концентрацию ионов ингибиторов ВО. Как видно из рис. 5, повышение как концентрации нитрат-ионов, так и потенциала $E_{кп}$ приводит к увеличению $K_{во}$ (кривые 1—4). Влияние повышения концентрации $NaNO_3$ обусловлено снижением адсорбции активатора ВО (хлор-иона) в результате конкурентной адсорбции, влияние роста $E_{кп}$ связано с уменьшением степени заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода в вершине трещины. Для каждого значения потенциала $E_{кп}$ по выражению (7) были рассчитаны зависимости концентрации адсорбированных в области вершины трещины ионов хлора $[Cl^-]$ от концентрации нитрат-ионов в растворе; показано, что $E_{кп}$ в интервале от $-0,4$ до $1,0$ В не влияет на адсорбцию анионов. Падение $[Cl^-]$ при увеличении (NO_3^-) для различных значений $E_{кп}$ описывается одной и той же кривой 5, по которой с помощью выражения (8) было определено отношение коэффициентов адсорбции хлор- и нитрат-ионов

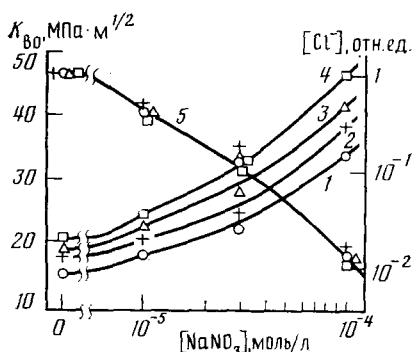


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $K_{\text{во}}$ стали 02Н18К9М5Т в растворе 0,0003 М NaCl (кривые 1—4) и концентрации адсорбированных на пленке в вершине трещины ионов хлора (5) от концентрации NaNO_3 в растворе при разных значениях потенциала катодной поляризации $E_{\text{кп}}$: 1 — (—0,4), 2 — (—0,6), 3 — (—0,8), 4 — (—1,0) В [28]

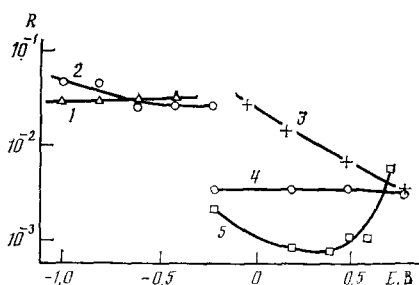


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость отношения R коэффициентов адсорбции ионов от $E_{\text{кп}}$ (кривые 1, 2) и $E_{\text{п}}$ (кривые 3—5): 1 — пара $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$, 2 и 3 — пара $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}/\text{NO}_3^-$, 4 — пара $\text{OH}^-/\text{C}_6\text{O}_4^{2-}$, 5 — пара $\text{OH}^-/\text{NO}_3^-$ [28]

$R=0,04$, не зависящее от $E_{\text{кп}}$. Аналогичный вывод можно сделать на основании изучения адсорбции $[\text{B}_4\text{O}_7^{2-}]$, а именно, при изменении $E_{\text{кп}}$ в интервале от —0,2 до —1,0 В и постоянном значении $E_{\text{п}}=E_{\text{кор}}$ величина R практически не изменяется.

Наличие зависимости $K_{\text{во}}$ и отсутствие зависимости R от потенциала катодной поляризации $E_{\text{кп}}$ не противоречат друг другу, поскольку при расчете R для различных значений $E_{\text{кп}}$ используются разные стандартные значения $K_{\text{во}}$ при данном $E_{\text{кп}}$ для раствора, не содержащего анионингибиторов ВО. Кратковременная катодная поляризация, по-видимому, не изменяет состава и свойств пассивирующей пленки, образованной при потенциале коррозии.

Существенное влияние на конкурентную адсорбцию анионов оказывает величина исходного потенциала $E_{\text{п}}$, при котором формируется пассивирующая пленка в вершине трещины. При постоянном потенциале $E_{\text{кп}}=-0,6$ В увеличение $E_{\text{п}}$ от 0 до +0,8 В приводит к сильному снижению адсорбции $[\text{B}_4\text{O}_7^{2-}]$ из растворов с одинаковыми концентрациями тетраборат- и нитрат-ионов: значения отношения коэффициентов адсорбции этих анионов R уменьшаются от 0,03 до 0,003 [28]. На рис. 6 представлена зависимость R от потенциалов $E_{\text{кп}}$ и $E_{\text{п}}$ для всех исследованных в работе [28] электролитов. Видно, что $E_{\text{кп}}$ при постоянных значениях $E_{\text{п}}$ (кривые 1, 2) практически не влияет на величину R , которая зависит главным образом от $E_{\text{п}}$. Эта зависимость неодинакова для различных пар конкурирующих анионов. С увеличением $E_{\text{п}}$ отношение R пары $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}/\text{NO}_3^-$ уменьшается (кривая 3), для пары $\text{OH}^-/\text{C}_6\text{O}_4^{2-}$ практически не изменяется, а для пары $\text{OH}^-/\text{NO}_3^-$ — падает в интервале —0,2 ÷ +0,4 В и возрастает при увеличении $E_{\text{п}}$ до +0,7 В.

Изложенный выше метод позволяет вычислить отношение коэффициентов адсорбции двух анионов при их одновременном присутствии в растворе, однако он не позволяет рассчитывать абсолютные значения коэффициентов адсорбции отдельных анионов. Тем не менее по данным о зависимости $K_{\text{во}}$ для одной и той же стали в растворах с одинаковой концентрацией различных анионов можно качественно судить об их активирующей или ингибирующей способности по отношению к процессу водородного охрупчивания при разных значениях потенциала $E_{\text{п}}$, при котором образована пассивирующая пленка. Так, из рис. 7 видно, что во всей исследованной области потенциалов анион $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, не активирующий общую и питтинговую коррозию сталей, так же сильно повышает водородопроницаемость пассивирующих пленок, как и хлор-ион — наиболее активный из галогенид-ионов. Совместная адсорбция $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ и галогенид-ионов усиливает их активирующее действие на процесс ВО, при-

чем различия в активирующем действии разных галогенид-ионов практически нивелируются. Активирующий процесс водородного охрупчивания способность анионов при потенциалах от $-0,8$ до $+0,1$ В увеличивается в ряду: $F^- \ll I^- \approx Br^- < Cl^- \approx B_4O_7^{2-}$, а при потенциале $+0,5$ В в ряду $F^- \ll I^- \ll Br^- < B_4O_7^{2-} < Cl^-$ (рис. 7, кривые 1—5), т. е. галогенид-ионы повышают водородопроницаемость пассивирующих пленок в той же последовательности, в которой они активируют питтингообразование на железе и которая не совпадает с рядом увеличения их поверхностной активности и адсорбционной способности на ртути.

Обращают на себя внимание следующие факты. Зависимость адсорбции различных анионов на стали от потенциала E_n (см. рис. 6 и 7) не имеет никаких аномалий при потенциале нулевого заряда железа ($-0,4$ В). Неактивные или слабоактивные на поверхности ртути — водный раствор анионы F^- , SO_4^{2-} и NO_3^- являются сильными активаторами коррозии железа и сталей. Ряд адсорбционной способности галогенид-ионов на ртути, который заметно нарушается при коррозии, питтингообразовании, КР и ВО конструкционных материалов в нейтральных растворах [15, 23], соблюдается в случае коррозии никеля в сильноокислых растворах при высокой скорости растворения [29], когда на поверхности электрода, по-видимому, не образуются фазовые пассивирующие пленки. Эти факты приводят к заключению, что понятия о нулевых потенциалах металлов и ф-потенциалах в приведенной шкале (в том виде, в котором они сформулированы в теоретической электрохимии [22]) не применимы для коррозионных процессов, протекающих на поверхности пассивирующих пленок. Действительно, потенциал нулевого заряда характеризует чистую поверхность металла в отсутствие специфически адсорбирующихся ионов, а не поверхность со слоем оксидов или гидроксидов, которые всегда образуются при коррозии технических металлов и сплавов в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах.

Автор работы [30] подчеркивает несовпадение потенциалов нулевого заряда поверхностей чистых и окисленных металлов в водных растворах и высказывает предположение, что потенциал нулевого заряда окисленного металла близок к потенциалу питтингообразования. При исследовании адсорбции на оксидных и металлических окисленных электродах используется понятие «рН нулевого заряда окисла (pH_0)». Показано, что анионы адсорбируются на поверхности оксидов при $pH < pH_0$, причем их адсорбция не зависит от поляризации электрода в широкой области потенциалов [31]. В последнее время намечается тенденция использовать понятие pH_0 в коррозионных исследованиях. Например, в работе [32] показано, что в хлоридном растворе снижение pH_0 алюминия ($pH_0=9,1$) при легировании его молибденом ($pH_0=1,95$) вызывает повышение потенциала питтингообразования с $-0,7$ до $-0,5$ В.

Предложенный в работах [15, 28] метод исследования адсорбции на пассивирующей пленке позволяет получить информацию *in situ* о процессах адсорбции в вершине трещины при коррозионном растрескивании при различных потенциалах и обладает довольно высокой чувствительностью (до 10^{-5} г-ион/л для хлор- и нитрат-ионов). Его можно использовать для изучения любого конструкционного материала, при КР которого важную роль играет ВО. Некоторые из результатов расчетов

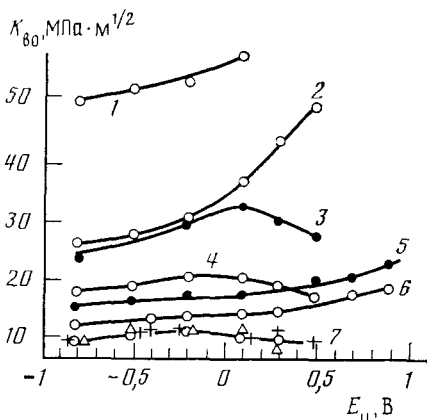


Рис. 7. Зависимость $K_{во}$ стали А от потенциала образования пассивирующей пленки в растворах (концентрации 0,001 М): 1 — NaF, 2 — NaI, 3 — NaBr, 4 — NaCl, 5 — $Na_2B_4O_7$, 6 — $Na_2B_4O_7 + NaF$, 7 — $Na_2B_4O_7 + NaCl$ (или NaBr, или NaI); $E_{нн} = -0,8$ В [28]

по этому методу, например данные по адсорбции хлор-ионов на поверхности пассивирующей пленки в вершине трещины при КР алюминиевого сплава АЛ27-1, проверены с помощью метода РЭСХА. Из расчетных данных [19] следует, что при введении 0,01 М NaNO_3 в раствор 0,5 М $\text{CrO}_3 + 0,01$ М NaCl концентрация адсорбированных на пассивирующей пленке хлор-ионов понижается в пять раз. Методом РЭСХА установлено, что значение $[\text{Cl}^-]$ составляет в исходном растворе 1,5 ат.%, а при введении 0,01 М NaNO_3 — не более 0,5 ат.%. Это подтверждает более общий вывод работы [19] о том, что при одновременном присутствии в равных концентрациях (в интервале 0,01—0,1 моль/л) хлор- и нитрат-ионов в 0,5 М растворах CrO_3 адсорбция хлор-ионов на пассивирующей пленке практически полностью подавляется.

Конкурентная адсорбция анионов при КР алюминиевого сплава АЛ27-1 и исследование адсорбции методом РЭСХА подробно описаны в работах [19, 20], в которых, в частности показано, что изотерма адсорбции хлор-ионов, рассчитанная по выражению (7), весьма близка к экспериментальной изотерме, полученной методом РЭСХА. Хорошие возможности для проверочных экспериментов (путем изучения адсорбции, наводороживания, водородопроницаемости тонких мембран и т. д.) открывают исследования высокопрочных сталей, поскольку для этих материалов можно подобрать условия определения $K_{\text{во}}$ в отсутствие роста трещины, т. е. при $K_{\text{во}} < K_{\text{Isc}}$. Состояние поверхности модельных образцов, исследуемых, например, методом РЭСХА, ближе к состоянию реальной поверхности в вершине неподвижной трещины, чем в условиях ее роста.

IV. О СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ АДСОРБИРОВАННЫМИ АТОМАМИ ВОДОРОДА ПОВЕРХНОСТИ ПАССИВИРУЮЩЕЙ ПЛЕНКИ НА МЕТАЛЛЕ В ВЕРШИНЕ ТРЕЩИНЫ

Две первые стадии процесса ВО (разряд ионов водорода и адсорбция атомов водорода на поверхности пассивирующей пленки в вершине трещины вплоть до достижения некоторой степени заполнения θ с последующим транспортом водорода через пленку к поверхности раздела пленка — металл) особенно важны, поскольку каждая из них в определенных условиях может стать лимитирующей стадией ВО при КР. Следует особо подчеркнуть, что степень заполнения адсорбированными атомами водорода поверхности раздела пленка — раствор может существенно превосходить степень заполнения поверхности раздела пленка — металл, поскольку пассивирующие пленки являются барьерами для проникновения водорода в металл как при КР, так и при газовом ВО, так что граничные условия диффузии водорода в металле в значительной степени определяются водородопроницаемостью пленки. Например, наличие 2—3 монослоев окисла на поверхности тантала в 10^{10} раз снижает скорость адсорбции водорода [33]. Роль пассивирующих пленок как барьеров для проникновения водорода в металл — один из немногих вопросов в теории КР, по которому (в его качественной трактовке) практически нет разногласий, однако в тех немногочисленных работах [12, 34, 35], которые посвящены определению θ при адсорбции на железе, стали и никеле, роль пленок, как правило, не рассматривается.

Метод определения степени заполнения θ адсорбированными атомами водорода поверхности пленки в вершине трещины при КР [36] основан на количественной концепции водородопроницаемости пассивирующих пленок. При исследовании зависимости $K_{\text{во}}$ и $V_{\text{кр}}$ от потенциала катодной поляризации $E_{\text{кп}}$ для одной и той же системы сплав — электролит коэффициенты, входящие в выражения (2) и (3), а именно ξ , α и β , можно считать постоянными; тогда эта зависимость определяется только зависимостью θ от потенциала. Поскольку значения указанных постоянных коэффициентов в выражениях (2) и (3) неизвестны, определение абсолютных значений θ по данным коррозионно-механических испытаний невозможно. Однако приняв $\theta=1$ для некоторых стандартных условий (составы сплава и электролита, потенциал $E_{\text{кп}}$), можно определить относи-

тельные изменения θ_x при изменении потенциала. Из выражений (2) и (3) следует:

$$\theta_x = \frac{V_{кр,ст}}{V_{кр,x}} \left(\frac{K_{во,ст}}{K_{во,x}} \right)^n \quad (9)$$

Стандартный потенциал для каждой системы сплав — электролит выбирается произвольно (как правило, это наиболее отрицательный потенциал в каждой серии экспериментов).

В работе [36] исследована зависимость от потенциала $E_{кп}$ степени заполнения θ атомами водорода поверхности пассивирующих пленок на металле в вершине трещины при КР высокопрочных сталей Н18К9М5Т, 40Х13 и 38Н4МФА и титанового сплава ВТ20. Все стальные и большую часть титановых образцов испытывали в состоянии плоской деформации (исключения, когда толщина титановых образцов не удовлетворяла формальным требованиям [14], будут отмечены ниже). Относительная ошиб-

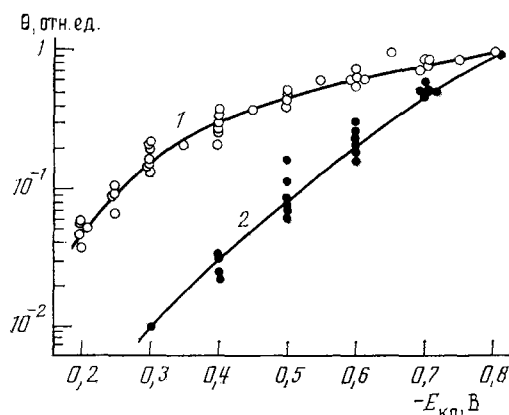


Рис. 8. Зависимость от потенциала катодной поляризации степени заполнения адсорбированными атомами водорода поверхности пассивирующей пленки в вершине трещины в условиях КР стали 02Н18К9М5Т в растворах с pH 10 состава: 1 — 0,03 М Na_2HPO_4 + 0,1 М NaCl, 2 — NaOH (или 0,03 М Na_2HPO_4 , или 0,03 М Na_2HPO_4 + 0,05 М NaNO_3 + 0,1 М NaCl [36])

ка экспериментального определения $K_{во}$ составила 4%, а ошибка расчетного определения θ по выражению (9) — около 40%.

На рис. 8 приведена зависимость степени заполнения атомами водорода пассивирующей пленки в вершине трещины от $E_{кп}$ при КР стали 02Н18К9М5Т в различных растворах с pH 10. Эта сталь ввиду ее большой склонности к ВО особенно удобна для исследования такой зависимости, так как ее водородное охрупчивание в условиях КР в щелочных растворах при $E_{кп} = -(0,2 \div 0,8)$ В можно вызвать при $K \leq K_{исcc}$, т. е. в отсутствии роста трещин при потенциале коррозии. Это расширяет интервал исследуемых потенциалов и существенно снижает разброс значений θ , поскольку при расчете θ можно не учитывать критические скорости роста трещин, а значит, и ошибки при их измерении. В качестве стандартного для всех электролитов выбран потенциал катодной поляризации $E_{кп} = -0,8$ В. Следует подчеркнуть, что постулирование $\theta = 1$ для стандартных условий не означает принятие предположения о полном заполнении поверхности пленки адсорбированным водородом, так как используемый метод не позволяет определять абсолютные значения θ . Можно предполагать, что при $E_{кп} = -0,8$ В заполнение близко к максимальному, поскольку при более отрицательных потенциалах (до -1 В) оно практически не изменяется во всех исследованных электролитах. Для раствора 0,03 М Na_2HPO_4 + 0,1 М NaCl (см. рис. 8, кривая 1) область слабой зависимости θ от потенциала составляет от $-0,4$ до $-0,8$ В. Для электролитов, не содержащих хлор-ионов, и для раствора состава

0,03 М Na_2HPO_4 + 0,05 М NaNO_3 + 0,1 М NaCl , в котором адсорбция хлор-ионов существенно подавлена нитрат-ионами, снижение θ при увеличении потенциала может быть описано общей кривой 2, для которой значение $\Delta E/\Delta \lg \theta$ в интервале от $-0,3$ до $-0,8$ В составляет 0,25 В. В растворе 0,03 М Na_2HPO_4 + 0,1 М NaCl снижение θ с увеличением потенциала от $-0,8$ до $-0,4$ В протекает не так интенсивно (кривая 1), однако в интервале от $-0,4$ до $-0,2$ В темп падения θ ускоряется и кривые 1 и 2 имеют приблизительно равный наклон.

В работе [34], посвященной определению θ методом импульсной анодной поляризации железного электрода в растворе 0,0001 М NaOH + 0,1 М Na_2SO_4 (рН 9,5), т. е. в условиях, наиболее близких к условиям работы [36] (см. рис. 8, кривая 1), показано, что в интервале потенциалов от $-0,3$ до $-0,4$ В величина θ меняется от 0,05 до 0,12, а значение $\Delta E/\Delta \lg \theta$ составляет 0,27 В. Для никеля (основного легирующего компонента стали 02Н18К9М5Т) в щелочном растворе в области малых (до 0,3) заполнений этот коэффициент равен 0,20 В [35]. Близость значений $\Delta E/\Delta \lg \theta$, полученных в сходных условиях прямыми электрохимическими методами [34, 35] и приведенным в настоящей работе косвенным расчетным методом, можно рассматривать как доказательство справедливости лежащих в основе расчетного метода допущений.

Концепция водородопроницаемости пассивирующих слоев на металле в вершине трещины при КР и вытекающий из нее как следствие метод определения θ не имеют принципиальных ограничений, связанных с природой материала. Они могут быть использованы для любой системы сплав — электролит, в которой возможен рост трещин по механизму ВО при КР и для которой характерно неоднозначное влияние катодной поляризации на рост трещин, являющееся экспериментальной основой определения $K_{\text{во}}$ и $V_{\text{кр}}$. Этим условиям при КР в большинстве водных растворов удовлетворяют только высокопрочные стали, однако путем целенаправленного подбора состава электролитов можно существенно расширить круг таких материалов и включить в него аустенитные нержавеющие высокопрочные стали, титановые, циркониевые и алюминиевые сплавы (см. гл. I). Подбор заключается в поисках оптимального сочетания концентраций и природы компонентов электролита — пассиваторов и активаторов. Роль пассиваторов состоит в затруднении или полном подавлении роста трещин по механизму локального растворения, что приводит к повышению K_{Isc} , а роль активаторов — в обеспечении водородопроницаемости пассивирующих слоев в вершине трещины, достаточной для ВО. Путем такого подбора установлено, что растворы на основе хромового ангидрида являются универсальными для выявления роли ВО при КР различных конструкционных материалов. Так например, в растворе 1 М CrO_3 + 0,1 М NaCl можно наблюдать неоднозначное влияние катодной поляризации на рост трещин при КР высокопрочных сталей, титановых и алюминиевых сплавов [3, 15, 36].

V. ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПРИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

Исследования ВО (в частности, зависимости θ от $E_{\text{кат}}$) в растворах на основе хромового ангидрида представляют особый интерес, поскольку дают возможность наблюдать ВО при потенциалах $E_{\text{кат}} > 0$ (отн. н. в. э.). В этих растворах значения потенциала коррозии сталей и титановых сплавов составляют + (0,5 ÷ 0,8) В, что дает возможность определять $K_{\text{во}}$ и $V_{\text{кр}}$ в широкой области потенциалов катодной поляризации, включая весьма положительные.

Принято считать, что при положительных потенциалах водородное охрупчивание невозможно [37], поскольку термодинамически невозможно протекание электрохимического выделения водорода. Однако, хотя в большинстве систем сплав — электролит ВО в условиях КР действительно наблюдается при отрицательных потенциалах, такая точка зрения не является бесспорной. Появились сведения о ВО при КР сталей [38] и

титановых сплавов [8] при потенциалах $+ (0,1 \div 0,15)$ В в кислых буферных растворах с pH $0 \div 1$, т. е. в условиях, исключающих дополнительное подкисление электролита в трещине за счет гидролиза продуктов коррозии.

Теория водородного электрода рассматривает две электрохимические последовательные реакции: разряд ионов водорода и соединение атомов в молекулы с выделением газообразного водорода по нескольким возможным механизмам. В результате первой реакции на поверхности электрода образуются адсорбированные атомы водорода, способные проникать в металл через пассивирующие слои и в конечном итоге вызывать ВО. Эта реакция является первичной и поэтому наиболее важной для процесса ВО. На металлах, хорошо адсорбирующих и абсорбирующих водород, она может приводить к высоким степеням заполнения поверхности атомами водорода при довольно больших положительных потенциалах (до $+0,4$; $0,3$; $0,27$ и $0,21$ В на платине, палладии, родии и никеле соответственно [39]); при нулевом потенциале отн. н. в. э. степень заполнения поверхности этих металлов в $0,5$ М растворе H_2SO_4 близка к единице [39—41]. Реакция выделения водорода при отрицательных потенциалах влияет на процесс ВО при КР постольку, поскольку от соотношения констант скоростей реакций разряда и выделения водорода зависит степень заполнения поверхности пассивирующей пленки на металле в вершине трещины адсорбированными атомами водорода.

В теории водородного электрода не учитывается энергия адсорбции атомов водорода на поверхности электрода, хотя в литературе имеются указания [40, 42] на зависимость перенапряжения реакции выделения водорода и степени заполнения от энергии адсорбции и от наличия окисных слоев на поверхности металлов. Например, свободные энергии образования TiH_2 и TiH составляют -87 и -63 кДж/моль соответственно, что указывает на термодинамическую возможность образования соответствующих гидридов (а значит, и адсорбции атомов водорода как первой стадии гидридообразования) при потенциалах $+0,45$ и $+0,65$ В соответственно [43]. Энтальпия адсорбции водорода на чистой поверхности железа по различным данным [6, 9, 44] составляет от -52 до -120 кДж/моль, т. е. образование адсорбированных атомов водорода на поверхности железа при его разряде из кислых электролитов возможно при потенциалах до $+ (0,27 \div 0,61)$ В (без учета перенапряжения реакции разряда и влияния пассивирующих слоев).

В связи с обсуждающимся вопросом о возможности ВО при положительных потенциалах следует упомянуть об увеличении потенциала выделения натрия из нейтральных и щелочных растворов на ртути [45]: обратимый потенциал выделения натрия равен $-2,71$ В, однако заметное выделение ионов натрия с образованием амальгамы начинается уже при $-1,2$ В, т. е. при потенциале на $1,5$ В более положительном, чем стандартный. Это явление, вызванное понижением свободной энергии натрия при образовании амальгамы, имеет, по-видимому, ту же природу, что разряд ионов водорода при положительных потенциалах на платине, палладии и никеле и других металлах с высокой энергией адсорбции водорода.

При исследовании ВО в растворах на основе хромового ангидрида для каждого сплава состав и концентрации компонентов раствора эмпирически подбирали, исходя из следующих взаимозависимых требований [15, 36]: 1) отношение концентрации активаторов ($NaCl$, Na_2SO_4) к концентрации пассиватора (CrO_3) должно быть максимальным из возможных; 2) при потенциале коррозии $E_{корр} = + (0,5 \div 0,8)$ В сплав должен находиться в устойчивом пассивном состоянии; 3) плотность тока при наиболее отрицательном (стандартном) потенциале катодной поляризации не должна превышать $0,3$ мА/см². Выполнение этих требований обеспечивает высокую водородопроницаемость пассивирующих слоев в вершине трещины, низкие (или нулевые) скорости роста трещин по механизму локального анодного растворения при потенциале коррозии и высоких значениях K , а также незначительные изменения состава электролита

при кратковременной катодной поляризации. Так например, испытания титанового сплава BT20 проводили в растворах $(0,5 \div 2)$ М $\text{CrO}_3 + 0,1$ М NaCl ($\text{pH } 1 \div 0$, $E_{\text{кор}} = + (0,75 \div 0,85)$ В) [36]. Определяли зависимость $K_{\text{во}}$ от $E_{\text{кп}}$ и по выражению (9) рассчитывали относительные изменения θ . Как видно из рис. 9, во всех электролитах при повышении потенциала от $-0,4$ до 0 В величина θ плавно понижается, а затем резко падает. Следует отметить, что значения $K_{\text{во}}$, соответствующие $\theta > 0,2$, получены в условиях плоской деформации, а соответствующие более низким значениям θ — в условиях смешанного напряженного состояния образцов. Поэтому значения θ в интервале $0,01—0,2$ на рис. 9, возможно, являются

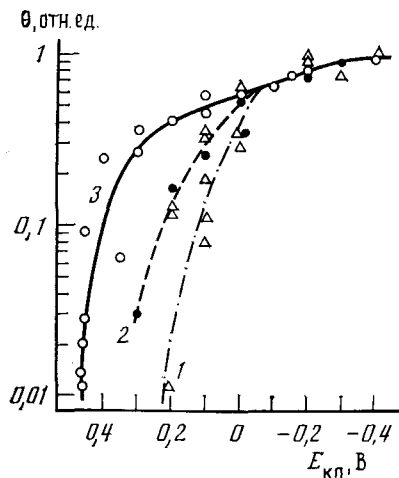


Рис. 9

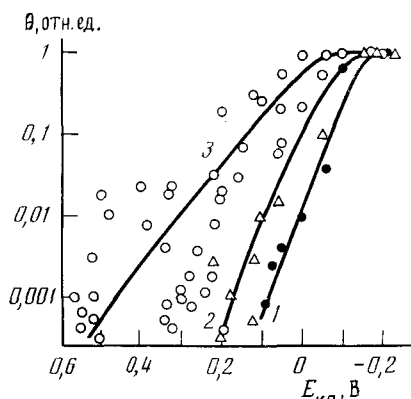


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость от потенциала катодной поляризации степени заполнения адсорбированным водородом поверхности пассивирующей пленки в вершине трещины в условиях КР титанового сплава BT20 в растворах $0,1$ М NaCl при добавлении CrO_3 в количестве: 1 — 2 , 2 — 1 , 3 — $0,5$ моль/л [36]

Рис. 10. Зависимость от потенциала катодной поляризации степени заполнения атомами водорода поверхности пассивирующей пленки в вершине трещины в условиях КР сталей 4X13 (1), и 02H18K9M5T (2) в растворе состава 2 М $\text{CrO}_3 + 0,1$ М $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0,003$ М NaCl и стали 38H4MΦA (3) в растворе 2 М $\text{CrO}_3 + 0,02$ М Na_2SO_4 [36]

несколько заниженными. В связи с поставленной задачей — исследованием возможности ВО при положительных потенциалах — более важно подчеркнуть, что при потенциалах до $+0,45$ В (см. кривую 3 на рис. 9) степень заполнения пассивирующей пленки в вершине трещины адсорбированными атомами водорода превышает $0,01$ и оказывается достаточной для ускорения роста трещин при КР титанового сплава по механизму ВО. Совпадение указанного потенциала со стандартным потенциалом образования TiH_2 в кислых растворах является, по-видимому, случайным и не может рассматриваться как доказательство гидридного механизма ВО сплава BT20.

По сравнению с титаном высокопрочные стали значительно менее склонны к пассивации в растворах хромового ангидрида, и на их поверхности более интенсивно протекают реакции восстановления хроматионов, поэтому исследования зависимости θ от $E_{\text{кп}}$ при ВО высокопрочных сталей проводили в растворах с меньшим отношением концентраций NaCl/CrO_3 , чем для сплава BT20 [36].

Как видно из рис. 10, с увеличением $E_{\text{кп}}$ значение θ резко падает; однако для всех исследованных сталей при достаточно больших положительных потенциалах $+ (0,1 \div +0,5)$ В значения θ составляют $0,003 \div 0,001$ и оказываются достаточными для роста трещин по механизму ВО. Возможность определения столь низких значений θ предложенным в работе [36] методом указывает на его высокую чувствительность, значительно превосходящую чувствительность известных электрохимических мето-

дов. Это обусловлено тем, что в качестве индикатора наличия адсорбированного водорода в вершине трещины служит процесс ВО высокопрочных сталей — материалов, наиболее склонных к ВО, для которых степень покрытия поверхности атомами водорода $\theta \approx 0,0001$ на несколько порядков превышает растворимость водорода. Очевидно, чувствительность метода должна повышаться с увеличением прочности стали (т. е. с увеличением ее склонности к ВО) и с приближением значений K при определении θ к K_{IC} .

В работе [36] не учитывалась возможность изменения рН электролита в трещине из-за процессов гидролиза и неполная внешняя катодная поляризация в вершине трещины; за счет указанных процессов истинные значения рН и потенциала $E_{\text{нп}}$ в вершине трещины, возможно, были иными, чем на поверхности образцов. В связи с этим следует подчеркнуть, что титановый сплав и высокопрочные стали находились в растворах хромового ангидрида в устойчивом пассивном состоянии (т. е. растворение, а значит, и процессы гидролиза продуктов растворения были практически полностью подавлены), а также то, что при $E_{\text{нп}} = + (0,2 \div + 0,5)$ В плотность тока внешней поляризации не превышала 10 мкА/см^2 . Последнее означает, что в условиях высокой электропроводности раствора (рН 0) и максимального раскрытия трещины при высоких $K \approx 0,9 K_{\text{IC}}$ такие токи могли вызывать только незначительное омическое падение напряжения в трещине, причем истинное значение потенциала в вершине трещины должно быть положительнее задаваемого внешней катодной поляризацией значения $E_{\text{нп}}$.

Данные рис. 9 и 10 можно рассматривать как экспериментальное доказательство протекания ВО титановых сплавов и высокопрочных сталей при потенциалах существенно > 0 отн. н. в. э., т. е. в условиях, когда электрохимическое выделение водорода термодинамически невозможно, однако, как показано выше, не исключается разряд ионов водорода и образование адсорбированных атомов водорода на поверхности пассивирующей пленки.

Изложенные выше результаты дают основание рассматривать разряд ионов водорода (без последующего выделения водорода) как возможный процесс катодной деполяризации наряду с процессами кислородной и водородной деполяризации. Судя по высоким скоростям роста трещин при ВО в процессе КР, разряд ионов водорода может протекать с большой скоростью в широкой области значений потенциала, включая достаточно большие положительные потенциалы, однако адсорбционная природа этого процесса ограничивает его деполяризующую способность: при максимальной степени заполнения поверхности (1 атом водорода на 1 атом металла) количество электричества в процессе разряда не должно превышать $160\text{—}200 \text{ мкКл/см}^2$ (в зависимости от постоянной решетки металла). Это означает, что в обычных коррозионных процессах разряд ионов водорода быстро прекращается и не играет заметной роли как процесс катодной деполяризации, но при коррозии с постоянным обновлением поверхности он может стать важным катодным процессом. Выше было показано, что несмотря на низкие степени заполнения θ при положительных потенциалах, именно разряд водорода обуславливает рост трещин по механизму ВО при КР. При коррозионной усталости, коррозионном износе и быстром анодном растворении, например в режиме электрополировки или при химическом фрезеровании, разряд ионов водорода (без выделения водорода) может играть существенную роль и приводить к наводороживанию металла.

По-видимому, наиболее заметно роль разряда ионов водорода в качестве главного катодного процесса проявляется на свежееобразованных поверхностях металла при малых (80—100 мкс) временах их экспозиции в электролитах. При исследовании коррозионных и электрохимических свойств свежееобразованных поверхностей было показано, что для многих металлов (железо, алюминий, титан и др.) непосредственно после среза потенциал коррозии повышается, а затем по истечении 80—150 мкс резко снижается до значений, близких к стандартным потенциалам со-

ответствующих металлов [46]. При временах жизни 80—150 мкс потенциал коррозии свежееобразованных поверхностей в нейтральных растворах, как правило, на 0,1 ÷ 0,3 В положительнее потенциала выделения водорода, а плотности тока анодного и катодного процессов достигают нескольких сотен мА/см². Авторы [46] отмечают, что природа столь интенсивного катодного процесса неясна, поскольку из-за диффузионных ограничений таким процессом не может быть восстановление растворенного кислорода, а электрохимическое выделение водорода термодинамически невозможно. В этих условиях разряд ионов водорода при положительных потенциалах — наиболее вероятный катодный процесс. Следует подчеркнуть, что несмотря на ограничения, связанные с его адсорбционной природой, этот процесс может обеспечить наблюдавшиеся экспериментально плотности катодных токов (до 1 А/см²) в течение времени до 200 мкс. Во всех случаях скорость катодного процесса на свежееобразованных поверхностях резко понижалась из-за образования первичной пассивной пленки при более коротких экспозициях [46].

Адсорбционная природа катодного процесса разряда ионов водорода позволяет объяснить некоторые особенности КР и ВО конструкционных материалов в растворах хромового ангидрида. Эти растворы состава (0,5 ÷ 2) М CrO₃ + (0,01 ÷ 0,1) М NaCl обладают специфическими свойствами, способствующими выявлению роли ВО при КР различных конструкционных материалов. Так например, только в этих средах можно наблюдать ВО при КР алюминиевых сплавов [3], а при КР титановых сплавов и высокопрочных сталей в растворах CrO₃ + NaCl значение $K_{\text{во}}$ значительно ниже, чем в присутствии других окислителей [36]. Как правило, при достаточно высоких потенциалах катодной поляризации $K_{\text{во}} < K_{\text{исcc}}$, т. е. в растворах хромового ангидрида при КР в вершине трещины образуются пассивирующие слои, эффективно подавляющие рост трещин по механизму ЛАР и имеющие в то же время достаточно высокую водородопроницаемость.

В отличие от других оксо-ионов хроматы восстанавливаются на поверхности металлов, в результате чего Cr³⁺ входит в состав пассивирующей пленки [18]. Как показали исследования методом РЭСХА [20], концентрация ионов Cr³⁺ на поверхности пассивирующей пленки на сплаве АЛ27-1 в растворе 0,5 М CrO₃ + 0,01 М NaCl составляет 5—6 ат.%. Известно [3], что водород практически не адсорбируется на оксидах и гидроксидах алюминия. Известно также [47], что теплота адсорбции водорода на окиси хрома очень высока. Можно полагать, что ионы Cr³⁺, входящие в пассивирующие слои из кислых хроматных растворов, создают эффективные центры адсорбции, на которых протекает разряд ионов водорода. Таким образом, пассивирующие пленки в растворах хромового ангидрида, сохраняя высокие защитные свойства и подавляя КР по механизму ЛАР, могут способствовать проникновению водорода в металл и облегчать КР по механизму ВО.

* * *

В заключение следует отметить, что рассмотренная в настоящей работе количественная концепция водородопроницаемости пассивирующих слоев на металле в вершине трещины при коррозионном растрескивании конструкционных материалов основана на нескольких постулатах, каждый из которых в отдельности, хотя и не противоречит известным фактам, но не может быть достаточно полно обоснован теоретически или экспериментально. Тем не менее, оказалось возможным на основании этой концепции априори сделать определенные выводы, экспериментально подтвержденные в работах [10, 13, 15]. Это можно рассматривать как доказательство правильности исходных положений рассмотренной концепции и вытекающих из нее как следствие метода исследования *in situ* адсорбции ионов-активаторов на пассивирующей пленке в вершине трещины при КР, метода исследования конкурентной адсорбции и метода определения зависимости относительных изменений степени заполне-

ния адсорбированного на пленке водорода от потенциала катодной поляризации. Указанные методы могут быть использованы при изучении широкого круга вопросов, имеющих теоретическое и практическое значение (развитие физических представлений о механизме водородного охрупчивания, исследование напряженного состояния материала в вершине трещины, исследование ингибиторов коррозии, коррозионного растрескивания и водородного охрупчивания, поиск растворов для гидротестирования и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Маричев В. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, с. 638; 1975, т. 225, с. 139.
2. Marichev V. A. Werkstoffe und Korrosion, 1982, b. 33, S. 1.
3. Marichev V. A. Ibid., 1983, v. 33, s. 330.
4. Маричев В. А., Шупилов С. А. Физико-химическая механика материалов, 1986, т. 22, № 3, с. 21.
5. Birwbaum H. K. Atomistic Fracture Processes. London: NATO Adv. Res. Inst. 1983, p. 733.
6. Oriani R. A. Ann. Rev. Mater. Sci., 1978, v. 8, p. 327.
7. Dull D. L., Raymond L. Met. Trans., 1972, v. 3, p. 2943.
8. Oriani R. A., Josephic P. H. Acta Met., 1975, v. 22, p. 1065.
9. Van Leeuwen H. P. Coating and Corrosion, 1979, v. 4, p. 5.
10. Маричев В. А. Физико-химическая механика материалов, 1984, т. 20, № 3, с. 6.
11. Marichev V. A. Werkstoffe und Korrosion, 1981, b. 32, s. 537.
12. Wilde B. E., Kim C. D. Corrosion, 1981, v. 37, p. 449.
13. Маричев В. А. Физико-химическая механика материалов, 1984, т. 20, № 4, с. 10.
14. ГОСТ 9.903-81. Стали и сплавы высокопрочные. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание.
15. Маричев В. А. Защита металлов, 1985, т. 21, с. 704.
16. Khobair M., Lunch C. T., Vahldick F. W. Corrosion, 1981, v. 37, p. 285.
17. Романив О. Н., Никифориц Г. Н., Цирульник А. Т. Физико-химическая механика материалов, 1981, т. 17, № 1, с. 46.
18. Розенфельд И. Л., Казанский Л. П., Акимов А. Г., Фролова Л. В. Защита металлов, 1979, т. 15, с. 340.
19. Marichev V. A. Werkstoffe und Korrosion, 1983, v. 34, s. 112.
20. Marichev V. A., Khodan A. N., Novikov S. V., Stepanov I. A. Proc. IX Int. Congress on Metallic Corrosion, v. 3. Ottawa, 1984, p. 505.
21. Скорчелетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973.
22. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1984, с. 253.
23. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В. Защита металлов, 1984, т. 20, с. 224.
24. Murphy O. J., Bockris J. O'M., Pou T. E., Tangson L. L., Monkowski M. D. J. Electrochem. Soc., 1983, v. 130, p. 1792.
25. Voland T., Nilssen G. Corrosion Sci., 1977, v. 17, p. 449.
26. Bunding K. A., Durst R. A., Bell M. I. J. Electroanal. Chem., 1983, v. 150, p. 437.
27. Cahan B. D. Passivity of Metals and Semiconductors/Ed. by Froment M. Amsterdam — Oxford — Tokyo: Elsevier, 1983, p. 187.
28. Маричев В. А. Защита металлов, 1985, т. 21, с. 890.
29. Krupski J., Feller H. G. Z. Metallkunde, 1974, B. 65, S. 401.
30. Hoar T. R. J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, p. 170.
31. Казаринов В. Е., Андреев В. Н. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 685.
32. Matishan P. M., McCafferty E., Hubler G. H. J. Electrochem. Soc., 1986, v. 133, p. 1061.
33. Fromm E. Collected Abstracts II JIM-Int. Symp. «Hydrogen in Metals». Minakami (Japan), 1979, p. 147.
34. Kim C. D., Wilde B. E. J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, p. 202.
35. Devanathan M. A. V., Selvaratham M. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 55, p. 1820.
36. Маричев В. А. Физико-химическая механика материалов, 1985, т. 21, № 1, с. 7.
37. Brown B. F. Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys/Ed. by Scully J. C. Brussels, 1971, p. 186.
38. Фокин М. Н., Старосветский Д. И., Бару Р. Л., Тимонин В. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 1182.
39. Хрущева Е. Н., Тарасевич М. Р. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 805.
40. Кристаллик Л. И. В сб.: Двойной слой и электрохимическая кинетика/Под ред. Казаринова В. Е. М.: Наука, 1981.
41. Пишеничников А. Г., Кудрявцева З. И. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 161.
42. Хомутов Н. Е. Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1969, с. 95.
43. Сухотин А. М., Тунгусова Л. И. Защита металлов, 1968, т. 4, с. 8.
44. Wedler G., Geuss K.-P., Kolb K. G., McElhiney G. Appl. Surface Sci., 1978, v. 1, p. 471.
45. Глестон С. Введение в электрохимию. М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
46. Розенфельд И. Л., Афанасьев К. И. Итоги науки. Коррозия и защита от коррозии, т. 6. М.: ВИНТИ, 1978, с. 42.
47. де Бур Я. Х. В сб.: Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций/Под ред. Баладина А. А. М.: Изд-во иностр. лит. 1959.