

Физическая химия растворения металлов

Г.В.Халдеев

Пермский университет им. А.М. Горького
614600 Пермь, ул. Букирева, 15, факс (342–2)33–8014

Обобщены новые теоретические и экспериментальные данные о процессе зернограничного растворения металлических поликристаллов. Рассмотрены оригинальные эффекты при транскристаллитном растворении, дан анализ основных моделей и описан механизм локализации процесса растворения на межфазных границах поликристаллов. Библиография — 86 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1044
II. Растворение и адсорбция примесей поверхностно-активных веществ на малоугловых границах и границах зерен	1045
III. Распределение дислокаций в приповерхностных слоях кристаллов	1047
IV. Осцилляции тока и потенциала при зернограничном растворении	1049
V. Межкристаллитная коррозия	1052
VI. Растворение гетерофазных поликристаллических металлов	1057
VII. Заключение	1062

I. Введение

Внутренние границы в металлических кристаллах формируются малоугловыми границами дислокационного происхождения, границами зерен (Grain Boundaries (GB)), межфазными границами включения—матрица. Характерной особенностью этих дефектов твердого тела наряду с созданием мощных полей упругих искажений решетки металла (М) является химическая гетерогенность. При растворении таких структур возникает так называемый электрохимический эффект травления.

Из неравновесных планарных дефектов твердого тела границы зерен играют наибольшую роль в коррозионно-механическом разрушении металла. До настоящего времени металлографическая оценка зернового состава поликристаллических металлов основывается на избирательном ускоренном травлении границ зерен. Роль GB велика при межкристаллитной коррозии (МКК), ее исследованию посвящено значительное число работ.^{1–4} Авторы этих работ делают попытки связать измененный химический состав зернограничных областей с их повышенной склонностью к растворению.

В утилитарном плане значительный интерес представляет изучение влияния зернограничной сегрегации водорода на коррозию металлов, поскольку водород — наиболее подвижная примесь в металле — может как формировать на GB новые гидридные фазы, так и изменять проницаемость барьеров при просачивании дислокаций через границы в процессе пластической деформации. С помощью теории границ зерен можно получить количественную оценку вклада GB в корро-

зию и представить физическую картину процесса растворения поликристалла. Образование стабильной фрактальной структуры — замкнутой сетки травленных границ зерен — повышает устойчивость твердого тела в агрессивной среде. Растворение поверхностных концентраторов механических напряжений улучшает физико-механические свойства металлического изделия. Уникальные адсорбционные характеристики GB дают возможность использовать этот эффект в металлургии, радиоэлектронике и других отраслях промышленности.

Блокирование ингибитором (поверхностно-активным веществом, примесью) растворения границ зерен, как это ни парадоксально, теоретически еще недостаточно изучено. И это несмотря на очевидные успехи, достигнутые в изучении строения GB (см. работы Глайтера, Балуффи, Чедвика, Орлова и др.^{5–9}), а также большую практическую значимость зернограничного растворения. При изображении большеугловых GB участки плохого и хорошего соответствия описываются моделями решетки совпадающих узлов (PCY), решетки зернограничных сдвигов (PЗС) и полной решетки наложения (ПРН).¹⁰ Границы зерен не являются слоем аморфного материала и могут быть моделированы структурой совпадающих узлов решетки с иными параметрами.¹¹

Границы зерен в модели PCY подразделяют на общие и специальные. Специальная GB в модели PCY имеет определенный период, характеризуемый значением обратной объемной плотности узлов совпадений (Σ). Для объемно-центрированных (ОЦК) и гранецентрированных кристаллов (ГЦК) выделяют ¹⁰ низкоэнергетические ($\Sigma = 3, 9, 11, 17, 27$ и 33) и высокоэнергетические GB ($\Sigma = 5, 7, 13$ и 15). Структурная модель GB может быть аппроксимирована моделью плотной упаковки структурных единиц — полиэдров (многогранников Вороного).

Объемноцентрированные полиэдры при сопряжении образуют насыщенные вакансиями рыхлые области кристалла. Границы общего типа хорошо описываются моделью структурных единиц и имеют участки периодического строения, разделенные зернограничными дислокациями. При внешних воздействиях на поликристалл в таких

Г.В.Халдеев. Профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии Пермского университета. Область научных интересов: электрохимия, физическая химия межфазных процессов, теория коррозии металлов.

Дата поступления 19 августа 1994 г.

ГВ всегда сосредоточиваются нуль- и одномерные дефекты. Субзеренные малоугловые границы рассматриваются состоящими из дислокационных сеток. Имеются определенные отличия в растворении малоугловых границ и границ зерен.

В настоящем обзоре анализируются результаты работ по оценке влияния внутренних границ раздела в поликристаллах на процессы межфазных взаимодействий при контактах металл—электролит. Необходимость в обобщении данных возникла в связи с появлением новых моделей растворения ГВ и достаточно надежных экспериментальных результатов по химии ГВ и межфазных поверхностей.

II. Растворение и адсорбция примесей поверхностно-активных веществ на малоугловых границах и границах зерен

Подповерхностные дислокации вызывают образование на поверхности кристалла трехмерных кластеров, ингибирующих примеси. Дислокационные стенки, собранные в упругие сетки, формируют малоугловые границы с углом разориентировки $\theta = 2 \arcsin(b/2l_d)$, здесь b — вектор Бюргерса, l_d — расстояние между дислокациями. Внутренняя фрактальная структура таких дислокационных сеток проявляется на поверхности кристалла: возникают ряды дислокационных ямок травления (ЯТ) (рис. 1,а), расстояния между которыми можно аппроксимировать величиной l_d . Это дает возможность определять угол разориентировки θ . Новая фаза, образующаяся на малоугловых границах, выстраивается в структуру с определенной фрактальной размерностью. Растворение на зернограницных дислокациях, для которых $l_d > 2b$, описано в рамках теории, изложенной, например, в работах^{4,12}. Если зернограницные дислокации сливаются, теряя свою индивидуальность, на ГВ образуются канавки травления (рис. 1,б). Растворение на межблочных малоугловых ($\theta < 3 \div 5^\circ$) и высокоугловых ($\theta > 15^\circ$) границах различно (рис. 1,в).

Модель растворения на высокоугловой ГВ в простейшем, отвечающем экспериментальным наблюдениям, виде может быть представлена следующим образом.^{13,14} В чистом (> 99.99%) бикристалле растворение вдоль ГВ (см. рис. 1,б) происходит в результате генерирования ступеней растворения, плотность которых зависит от угла θ . Соотношение между скоростью (током) растворения вдоль плоскости границы зерна i_{GB} и скоростью (током) растворения, нормальной к поверхности металла $i_{s,\perp}$ (см. рис. 1,в), следующее:

$$\frac{i_{GB}}{i_{s,\perp}} = \frac{1}{\sin(\theta/2)}, \quad (1)$$

$$\Delta i = i_{GB} - i_{s,\perp} = a_s + b_s i_{s,\perp}, \quad (2)$$

$$\text{при } \lim i_{GB} \rightarrow \infty \quad \frac{i_{GB}}{i_{s,\perp}} = \frac{1}{\sin(\theta_0/2)} \text{ и } b_s = \frac{1}{\sin(\theta_0/2)} - 1,$$

$$\text{при } \lim i_{s,\perp} \rightarrow 0 \quad i_{GB} \rightarrow i_{GB,0} \text{ и } a_s = i_{GB} = i_{GB,0}.$$

Здесь θ и i_{GB} — предельный угол и зернограницный ток, не зависящий от растворения тела зерна, — характеристические параметры зернограницного растворения.

Скорость (ток) растворения на ГВ поликристалла в отсутствие пассивации поверхности тела зерна определяется формулой Маркуса:

$$i_{GB} = i_{GB,0} + \frac{1}{\sin(\theta_0/2)} i_{s,\perp}. \quad (3)$$

С учетом основного кинетического уравнения для тока электрохимического растворения соотношение (3) можно представить с помощью экспериментально измеряемых

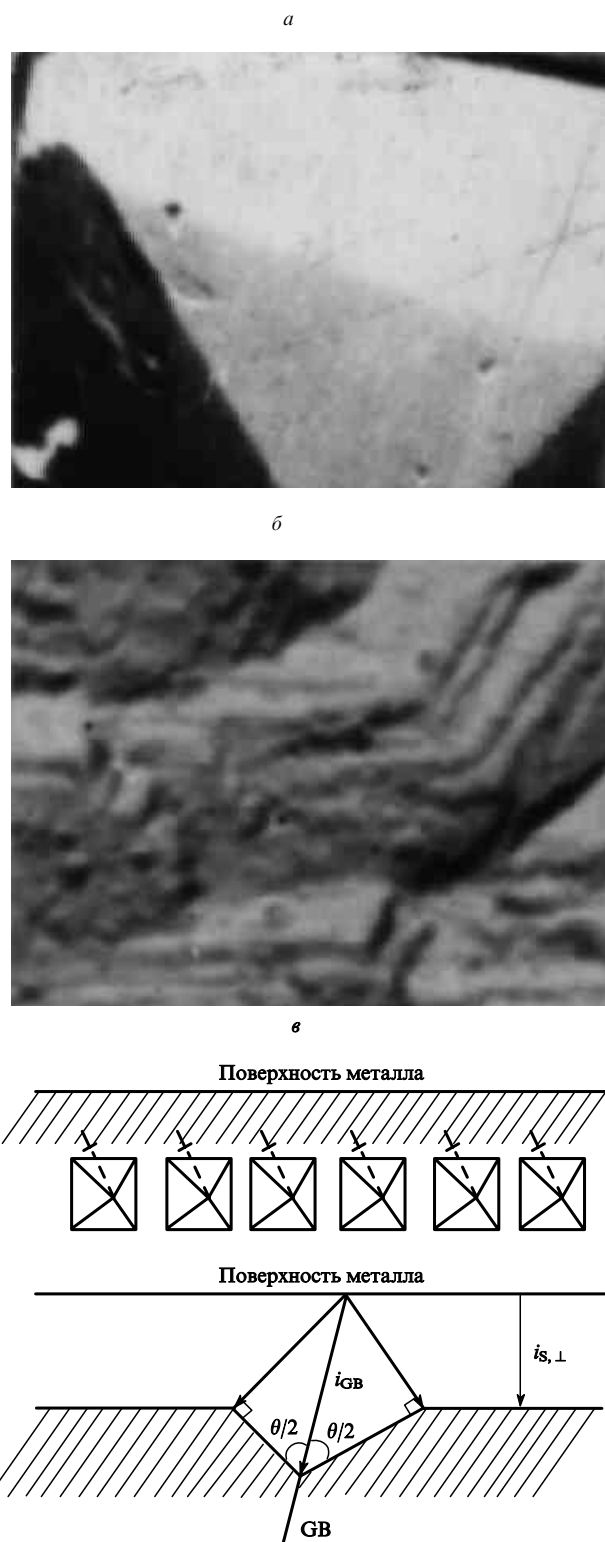


Рис. 1. Растворение на малоугловой границе (а) и границе зерен никеля (б) ($\times 12000$), схема зернограницного растворения (в)

электрохимических параметров. Запишем формулу Маркуса¹⁵ в виде

$$i = K \frac{k_B}{h_p} \frac{Tz^\ddagger}{z} a_0^0 \exp \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \exp \frac{\alpha F \Phi}{RT} \exp \frac{(a-n)F \Phi_1}{RT}, \quad (4)$$

где K — константа скорости реакции, $(k_B T/h_p)^{-1}$ — время жизни активированного комплекса (АК) адчастица — поверхностный атом металла (k_B — константа Больцмана), $z^\pm$ и z — статистические суммы, отнесенные к единице объема АК и реагентов в электролите, a_0^0 — активность АК, $\Delta G^\ddagger$ — неэлектрическая часть свободной энергии активации при малых степенях заполнения поверхности металла адчастицами, F — число Фарадея, Φ — работа выхода электрона, n — валентность Ох-частиц в растворе, a — коэффициент переноса электродной реакции, Φ_1 — скачок потенциала в диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС).

Упростим выражение (4)

$$i = Kc \exp \frac{-[zF(\Phi - \Phi_1) + nF\Phi_1]}{RT}. \quad (5)$$

Здесь $c = (k_B T/z^\pm/h_p x) a_0^0 \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$ — член, отвечающий за формирование активных центров (АЦ) поверхности; $(\Phi - \Phi_1)$ — потенциал электрода относительно внешней обкладки гельмгольцевского реакционного слоя. С учетом формул (4) и (5) соотношение (1) можно записать в следующем виде:

$$\frac{i_{GB}}{i_{S,\perp}} = \frac{K_{GB}}{K_{S,\perp}} \frac{c_{GB}}{c_{S,\perp}} \frac{\exp\{-[zF(\Phi - \Phi_1) + nF\Phi_1]/RT\}_{GB}}{\exp\{-[zF(\Phi - \Phi_1) + nF\Phi_1]/RT\}_{GB}} = \frac{1}{\sin(\theta/2)} = \frac{c_{GB}}{c_{S,\perp}}, \quad (6)$$

Для высоких плотностей тока ($i_{S,\perp} \rightarrow \infty$):

$$\frac{c_{GB}}{c_{S,\perp}} \rightarrow \exp \frac{-\Delta_{GB}(\Delta G_0^\ddagger)}{RT} = \frac{1}{\sin(\theta/2)}, \quad (7)$$

где $\Delta_{GB}(\Delta G_0^\ddagger) = \Delta G_{0,GB}^\ddagger - \Delta G_{0,S,\perp}^\ddagger$ — разность энергий формирования АЦ на границе зерен и на теле зерна. К примеру, эта разность, определенная для системы Ni/1 M H₂SO₄, при 298 K, в случае GB с $\theta = 104^\circ$ составила 32 мДж·м⁻². Ток растворения на GB, не зависящий от тока коррозии тела зерна (первый член в формуле (3)), определяется из соотношения

$$i_{GB,0} = a_{GB}^* i_{0,S,\perp} \exp \frac{-\Delta_{GB}(\Delta G_0^\ddagger)}{RT}, \quad (8)$$

где a_{GB}^* — активность АЦ поверхности, расположенных на GB (в физическом смысле a_{GB}^* — поверхностная активность зернограничных дислокаций). Захваченные решеточные дислокации повышают энергию GB на величину упругого поля дислокаций¹⁶

$$\Delta E \cong \frac{G_c b^2}{4\pi(1-\nu)2l_d} \ln \frac{e\alpha l_d}{\pi b}, \quad (9)$$

где G_c — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона, e — основание натурального логарифма, $\alpha = 1 \div 2$ — энергетический параметр ядра дислокации, l_d — расстояние от дислокации до поверхности. Для определенного поликристалла значение ΔE зависит также от Σ и θ . В зависимости от числа поглощенных дислокаций (ρ_d) и угла разориентировки (θ) периодически меняются коррозионная активность GB высококочистых поликристаллов, изменяются адсорбционные свойства как собственно GB, так и прилегающих зернограничных объемов.

Адсорбционные свойства зернограничных объемов влияют на растворение. Адсорбция на GB рассматривается как «изнутри» (из тела зерна), так и «сверху» (со стороны межфазной поверхности). Адсорбция «изнутри» создается диффузионным натеканием примесей на GB и подчиняется соотношению

$$\frac{c(t) - c_0}{c_\infty - c_0} = 1 - \exp \frac{-4Dt}{(\Delta\gamma^\ddagger)^2 d^2} \operatorname{erfc} \frac{2(Dt)^{1/2}}{d\Delta\gamma^\ddagger}, \quad (10)$$

где $c(t)$ — концентрация примесей на GB через время t , c_0 и c_∞ — начальная и равновесная концентрации примесей на GB, $\Delta\gamma^\ddagger \cong (\exp \Delta H)/k_B T$ — пересыщение, ΔH — энтальпия связи GB — примесь, D — коэффициент диффузии примеси в кристалле, d — толщина GB. Для водорода $D_H = 1 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-9}$ м²·с⁻¹, $\Delta H = 10 \div 60$ кДж·моль⁻¹. При деформации поликристалла примеси на GB могут накапливаться за счет дислокационного переноса.¹⁷ Движущиеся дислокации адсорбируют примеси и переносят их на GB. Дислокационная проницаемость GB определяется величиной угла θ , в соответствии с этим меняются и химические свойства GB.

Равновесная сегрегация примесей (внедренных атомов или атомов примеси) на GB согласно¹⁷ может быть описана распределением Ферми — Дирака

$$c = c_{0,L} \exp \frac{\Delta G_a}{RT} \left(1 + c_{0,L} \exp \frac{\Delta G_a}{RT} \right)^{-1} = c_0 \exp \frac{\Delta H}{RT}, \quad (11)$$

где $c_{0,L}$ — равновесная концентрация в растворе, ΔG_a — разность свободных энергий растворенного в GB и в кристаллической решетке вещества. Значения энтальпии связи ΔH зернограничной плоскости с поверхностно-активными примесными частицами, размер которых близок к размерам атомов кристалла, для 3d-металлов составляют 150–200 кДж·моль⁻¹. При оценке адсорбции на GB можно использовать представления Гиббса об обратимой адсорбции и уменьшении поверхностного натяжения границы зерен γ_{GB} при создании поверхностного избытка. Согласно формуле Гиббса

$$d\gamma = Vdp - SdT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (i = K^+, A^-, M^{n+}, e^-), \quad (12)$$

где V и S — соответственно объем и энтропия адсорбированного слоя квазикристаллической фазы поверхностно-активного вещества, Γ_i — заполнение поверхности металла частицами i -го сорта (адсорбция Гиббса), $\mu_i = k_B T \ln c(-x) + E(x) + \text{const}$ — химический потенциал i -й частицы, $E(x)$ — энергия аттрактора, $\mu_0 \equiv E(x) + \text{const}$, K^+ и A^- — катион и анион фонового раствора, M^{n+} — заряженный ион металла; e^- — электрон. Используя формулу Гиббса и распределение (11), можно получить выражение для снижения поверхностного натяжения

$$\Delta\gamma = \gamma_{GB} - \gamma_B = RT\theta_{GB} \ln \left(1 + c_0 \exp \frac{\Delta G_a}{RT} \right). \quad (13)$$

Здесь γ_B — абсолютная энергия образования GB, θ_{GB} — степень заполнения GB частицами примеси, c_0 — фоновая концентрация. Понижение γ_{GB} используется для оценки $\Delta G_a = \Delta E_a - T\Delta S_a$, где ΔE_a и ΔS_a — изменения энергии и энтропии взаимодействия примеси ПАВ с GB. В равновесных условиях химические потенциалы i -й частицы (адчастиц ПАВ) на свободной поверхности металла (μ_S), на границе зерна (μ_{GB}) и в растворе (μ_B) одинаковы.

В интерпретации МакЛина и Хондраса¹⁸ для определения адсорбции требуется знание зависимости поверхностного натяжения границы зерен γ_{GB} от поверхностной концентрации адсорбата.

$$\gamma_{GB} - \gamma_B = -T\Delta S_a - \sum_i \Gamma_i \mu_i. \quad (14)$$

Здесь заполнение $\Gamma_i = -[\partial\gamma/\partial\mu_i]_{T,\mu_{j\neq i}}$ — кристаллографически зависимая величина, так как соседние зерна разориентированы и адсорбция примеси ПАВ на них различна. Уравнение Гиббса в форме (12) позволяет рассчитать изотермо-изобары

G_i компонентов по известным изотермам поверхностного натяжения γ_{GB} и химического потенциала μ_i компонентов в зерне.¹⁸ Для двухкомпонентной системы

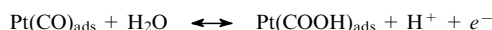
$$d\gamma = -G_1 d\mu_1 - G_2 d\mu_2 = -\frac{G_2 d\mu_2}{1-c}, \quad (15)$$

где c — концентрация примеси ПАВ.

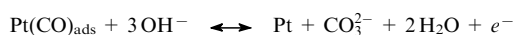
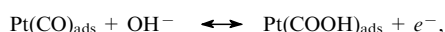
Для точного определения адсорбции необходимо знать не концентрацию c , а активность компонентов a и найти химический потенциал адсорбированных ПАВ.

При теоретическом описании адсорбции на поликристалле в рамках решеточных моделей может быть использован подход, развиваемый для анализа напряжений при возникновении в упругоизотропной среде дислокации Соми-лианы. В этом случае на границе зерен и на их телах адсорбционные структуры должны быть равновесны и непрерывны в любой точке разреза. Задача решается с помощью нелинейной теории упругости.¹⁸

Различия процессов адсорбции—десорбции на поверхностях кристаллов и границах зерен экспериментально изучаются путем сравнения электрохимических характеристик моно- и поликристаллов. Весьма поучительным примером в этом плане является исследование анодного окисления СО на моно- и поликристаллах Pt-электродов в 0.05 М HClO₄. При малых перенапряжениях ($\eta < 0.1$ В) процесс адсорбции описывается лэнгмювской изотермой, не зависит от размеров зерна, рН раствора и протекает по схеме



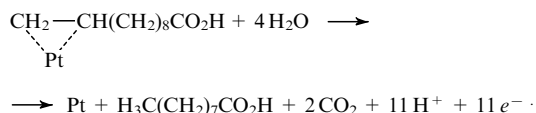
Повышение $\eta > 0.2$ В и концентрации активных центров (переход от монокристаллов к поликристаллам) изменяет конечные продукты. На зернограничных объемах электрохимический процесс имеет другую природу



На платиновом поликристалле с малым (~ 1 мкм) радиусом зерна и соответственно высокой протяженностью GB при высоких анодных потенциалах ($E > 1.4$ В) становится возможным образование диоксида углерода



Анодная поляризация в дальней положительной области потенциалов ($E \gg 1.4$ В) активирует зернограничные объемы металла. По стерическим соображениям на протяженных дефектах поверхности GB возможны и более сложные, чем последний процесс, реакции, например



Природа такого значительного изменения химизма реакций кроется в иных (по сравнению с телом зерна) структуре и химическом составе зернограничных объемов. Полиэдрическая структура GB создает готовые элементы для формирования поверхностных кластеров. Поры в полиэдрах GB 3d-металлов относительно легко могут заполняться примесными элементами (Ru, Os, Rh, Ir). Обычно на GB сосредоточены примеси, понижающие γ , способствующие образованию GB с наиболее устойчивой структурой; как правило, это халькофильные элементы. Сравнительно легко на GB идут реакции преципитации примесей, образования карбидов, понижается концентрация элементов с высоким сродством к кислороду.

III. Распределение дислокаций в приповерхностных слоях кристаллов

От распределения дислокаций (РД) вблизи внутренних границ в поликристаллических металлах зависят многие физико-механические и коррозионно-электрохимические свойства. Процесс РД является статистически независимым.²⁰ Однако внутри кристаллитов, особенно в области субграниц и границ зерен, РД в виде плоских скоплений встречается довольно часто. Краевая дислокация слабо взаимодействует с малоугловой дислокационной границей,²¹ а в тех случаях, когда плоскость скольжения краевой дислокации перпендикулярна стенке, вообще не взаимодействует с ней. В то же время высокоугловые GB являются для дислокаций стопорами, которые не могут быть преодолены термоактивированным путем. Однако дальнедействующее взаимодействие дислокаций с GB проявляется довольно слабо, как и в случае малоугловых границ.

Влияние плотности дислокации ρ_d на электрохимическое поведение кристаллов в электролитах интенсивно изучалось^{22,23} в связи с обоснованиями эффектов Ребиндера и Иоффе изменений физико-механических свойств кристаллов при воздействии на их поверхность компонентов жидких конденсированных сред. «Подкожное» накопление дислокаций в приповерхностном слое обусловлено в основном действием сил изображения, энергия которых в рамках линейной теории упругости равна

$$E_u = \beta G_c b \ln \frac{2l_d}{b}. \quad (16)$$

Здесь для краевых дислокаций $\beta = 1 - \nu$, а для винтовых дислокаций $\beta = 1$, l_d — расстояние от дислокации до поверхности. При высоком уровне релаксации приповерхностного слоя кристалла (т.е. при изменении параметра решетки больше чем на 10%) внутренний двойной электрический слой металла останавливает «всплывающую» дислокацию.⁴ Распределения дислокаций в приповерхностном слое зависят прежде всего от типа кристалла и характера предварительных механических воздействий. В ультратонком приповерхностном слое кристалла величина ρ_d может быть понижена (рис. 2). В случае прямолинейных краевых дислокаций²³ их распределение по глубине z можно рассчитать по формуле

$$\rho_{d,z} \cong \frac{L}{z} \exp \frac{-E_{d,z}}{Lz k_B T}, \quad (17)$$

где L — длина дислокации (< 1 мкм), $E_{d,z}$ — энергия дислокации. Для дислокационных полупетель распределение имеет вид

$$\rho_{d,z} \sim \frac{A}{z} \exp \frac{-B \ln z}{z}. \quad (18)$$

Здесь $A = G_c b^2 / 2\beta$ (G_c — модуль сдвига), B — коэффициент затухания звука в кристалле.

Расстояние от поверхности кристалла, где плотность дислокации $\rho_{d,z}$ максимальна, можно определить из условия $\partial \rho_{d,z} / \partial z = 0$, оно соответствует

$$z_{\text{max}} \equiv \frac{G_c b^3}{4\pi(1-\nu)} (k_B T)^{-1}, \quad (19)$$

где ν — коэффициент Пуассона.

Сосредоточение краевых дислокаций в приповерхностном слое металла происходит под действием термоупругих напряжений. Аналитическое решение задачи о равновесном распределении жестких параллельных прямолинейных дислокаций на плоскости скольжения в приближении их непрерывного распределения для периодического потенциала

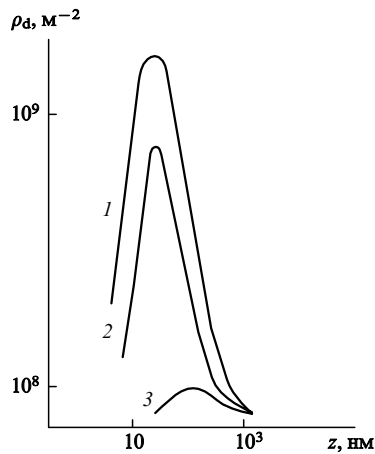


Рис. 2. Распределение прямолинейных краевых дислокаций по глубине приповерхностного слоя (z) в кристаллах меди (1), никеля (2) и кремния (3)

внешних сил $U(x)$ предложено в работах ^{24,25}. Ось x перпендикулярна линиям дислокаций и соответствует направлению скольжения. Равновесное РД в поле $U(x)$ (потенциальная энергия на единицу длины положительной дислокации) в этом случае определяется функцией их линейной плотности $\rho_d(x)$, которую можно представить в виде ряда Фурье ¹⁶

$$\rho_d(x) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \rho_{d,k} \exp(ia_k x). \quad (20)$$

Здесь

$$\rho_{d,k} = -\frac{2\pi|k|U_k}{|A|} \text{ при } k \neq 0 \quad (\rho_0 \text{ — произвольно}),$$

$$U_k = \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{+l/2} U(x) \exp(-ia_k x) dx, \quad (21)$$

$$a_k = 2\pi k/l \quad (l \text{ — период } U(x) \text{ и } \rho(x)).$$

Субграницы и границы зерен характеризуются локальными минимумами потенциальной энергии $U(x)$. Тогда, рассчитав РД для повторяющихся потенциальных ям, можно получить представление об изменении ρ_d в бикристалле. На рис. 3 приведены результаты компьютерного расчета с учетом 40 гармоник ($-20 \leq k \leq 20$) для изображенного профиля $U(x)$. Потенциальная яма в данном случае характеризуется высокой крутизной стенок, поэтому выход из нее дислокаций и соответственно преодоление дислокациями указанного препятствия, как и границы зерна, весьма затруднены. В то же время вне пределов потенциальной ямы $U(x) = \text{const}$ и упругое дальнедействующее взаимодействие дислокаций с рассматриваемым препятствием отсутствует. За начало отсчета выбрана середина одной из внутренних границ бикристалла. Распределение дислокаций дано в пределах одного периода $\rho_d(x)$. Как и следовало ожидать, ρ_d на GB выше среднего уровня, однако области, непосредственно прилегающие к границе, наоборот, имеют ρ_d заметно ниже среднего значения.

Экспериментальная оценка РД вблизи границы зерна (угол разориентировки зерен $\theta = 13 \div 15^\circ$; при таких θ вполне применимы соотношения (17)–(20)) выполнена для чистого железа (99.99%, $\rho_d = 2.0 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$). Применялось избирательное электрохимическое травление в пассивной области потенциалов (29 К, $E = 0.80 \text{ В}$, $t = 300 \text{ с}$) в водном растворе

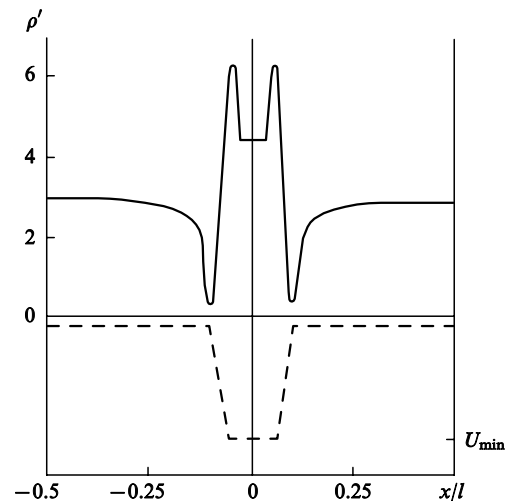


Рис. 3. Распределение дислокаций в поле повторяющихся потенциальных ям

$$\rho' = \frac{Al}{2\pi|U_{\min}|} \rho, \quad \rho = \frac{6\pi|U_{\min}|}{Al}$$

1 М H_2SO_4 . В этих условиях травления недислоцированная часть поверхности кристалла пассивирована оксидами и растворение наблюдается только на дефектах.

Ямки травления на плоскости Fe(111) образуются как в области GB (рис. 4,а, участок А), так и на некотором удалении от нее (участок Б); при этом имеется довольно широкая «мертвая» зона, непосредственно прилегающая к GB, где ямки травления не наблюдаются. Наличие такой же зоны на грани Fe(110) регистрируется после отжига железа в водороде ($p = 6 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$, 1173 К , $t = 3.6 \cdot 10^3 \text{ с}$) методом термических ЯТ, формирование которых связано с избирательным окислением мест выхода дислокаций на поверхность кристалла (рис. 4,б). Размер бездислокационных областей составляет 7–12 мкм. Следует отметить, что при термическом окислении, в отличие от электрохимического травления, ЯТ в области границ зерен не образуются.

Плотность дислокаций на GB выше среднего уровня, однако в области, непосредственно прилегающей к границе, она аномально занижена. Этот эффект вызвал интерес у экспериментаторов. Он тщательно анализировался методами высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии. ²⁶ Ширина бездислокационных областей для GB с малыми Σ составляла $\sim 15 \text{ мкм}$. Локализованный на дефекте процесс растворения оказывает протекторное действие на коррозию бездислокационной области. При коррозионно-электрохимическом воздействии на поликристалл избирательность растворения выходов дислокаций на поверхность вызывает появление широких нетравящихся зон.

Распределение ρ_d оказывает непосредственное влияние на изменение скорости коррозии i_{cor} , которая в первые моменты экспозиции мала, а после прохождения через максимум стабилизируется. ²⁷

В качестве физико-химических причин накопления дислокаций в приповерхностных слоях кроме действия сил изображения и термоупругих напряжений укажем влияние коррозионно-активных сред на значение поверхностной энергии (более сильное на γ_{GB}).

Существует обширная литература, посвященная поиску количественных оценок влияния плотности дислокации ρ_d на растворение металлов. Изменение кинетических параметров анодного растворения железа в кислых средах после термообработки связывается обычно с уменьшением ρ_d . На дислокациях образуется интермедиат $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$, хемосорбционно

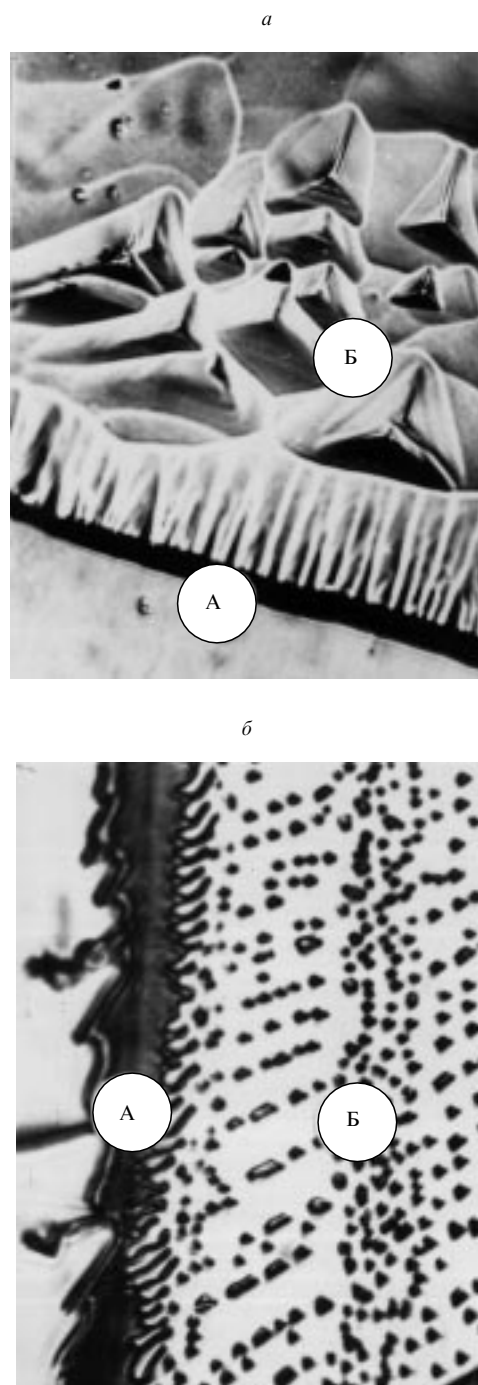


Рис. 4. Электрохимическое (а) и термическое (б) травление зонно-очищенного железа ($\times 960$). А — граница зерна, Б — зона ЯТ

связанный с атомами железа в дислокационной трубке $\text{Fe}(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ и катализирующий процесс растворения.²⁸ Эти эффекты регистрируются и на других переходных металлах, например на никеле.²⁹ На деформированном никеле ($\epsilon > 10\%$) с высокой плотностью дислокаций адсорбция диполей воды в растворах $\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH})$ блокирует АЦ (выходы дислокаций), и зависимость емкости двойного слоя c_{DL} от потенциала электрода E , измеренная импульсным гальваностатическим методом, мало отличается от фоновой. После отжига никелевого электрода (973 К, $t = 5.4 \cdot 10^3$ с) и соответственно уменьшения протяженности GB и ρ_d наблюдается снижение c_{DL} . При введении в раствор веществ, обладающих высокой специфич-

ческой адсорбционной активностью ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$), изменение ρ_d слабо сказывается на характере $c_{\text{DL}} - E$ -кривых.

IV. Осцилляции тока и потенциала при зернограничном растворении

На зернограничных объемах процессы обесцинкования (латунь, бронза, сплавы $\text{Cu}-\text{Zn}$), селективного растворения нержавеющей стали,³⁰ а также чистых металлов протекают иначе. Обычно полагают,^{31, 32} что осцилляции анодного тока i_a в области потенциалов положительнее фладе-потенциала E_{F} на анодной поляризационной кривой, обусловлены усиленным зернограничным растворением. Металлографический анализ поверхности образцов, подвергнутых кратковременной ($t = 20 \div 30$ с) выдержке при различных потенциалах осцилляции тока в анодной области, показывает, что в поликристаллах зернограничные объемы растворяются весьма энергично (рис. 5). Во многих экспериментальных работах исследователи полагали, что осцилляции тока обусловлены аппаратными эффектами и не приводили их на $E - i_a$ -кривых. Усиленная адсорбционная активность GB дает возможность влиять на осцилляции тока введением в электролит ПАВ.⁴ Так, подавить осцилляции тока на никелевом электроде можно, добавив в электролит ингибитор коррозии (например, *n*-октилбензилсульфонат натрия). Однако вещества, являющиеся ингибиторами коррозии отожженных поликристаллов, могут не быть таковыми для упругонагруженных металлов ($\epsilon < 5\%$). Амплитуда осцилляций тока упругонагруженных металлов выше, а область потенциалов осцилляции шире, чем для отожженных. Так, производные антрахинона — ингибиторы кислотной коррозии титана и нержавеющей стали — ускоряют межкристаллитную коррозию напряженной аустенитной стали 12X18H9T.³³

Осцилляции тока (потенциала) при потенциостатическом (гальваностатическом) включении — известный электрохимический эффект (первая работа опубликована Г.Фехнером в 1928 г.). Вблизи фладе-потенциала E_{F} на $E - i_a$ -кривой возникает электрическая нестабильность, амплитуда которой снижается по мере облагораживания потенциала (рис. 6, а). Ранние объяснения этого эффекта строились на предположении о периодическом переходе металла из пассивного состояния в активное.³² На поликристаллах переходных металлов такими участками активации должны быть границы зерен. Диагностическим критерием нестабильности (осцилляций тока) служит появление на поляризационных $E - i_a$ -кривых участков с отрицательным наклоном $d(i(E))/dE(i) < 0$ (рис. 6, б). В соответствии с представлениями теории катастроф³⁵ это свидетельствует о существовании при $E = \text{const}$ трех потоков частиц с разными значениями i_a .

Осцилляции тока, связанные с периодическими реакциями пассивации-репассивации поверхности (в основном зернограничных объемов) пористыми оксидными соединениями, объясняются следующим. Процесс пассивации-репассивации меняет значение пористости пассивирующих оксидных пленок $\varphi = f(\theta_{\text{Ox}})$, где θ_{Ox} — степень покрытия поверхности оксидной фазой (доступность поверхности металла по отношению к электролиту). Усредненная скорость потока электролита $\bar{v}$ зависит от давления p

$$\bar{v} = -P_i(\varphi) \nabla p,$$

где P_i — проницаемость оксидного слоя. В модели³⁶ предполагается, что непроницаемая оксидная структура предпочтительно формируется на GB, а тело зерна имеет пористый ионопроницаемый оксидный слой. Если этот слой рассматривать в виде структуры, состоящей из n пор объемом L^3 и нерастворимого оксида с объемной долей $1 - N_f$, то можно записать соотношение

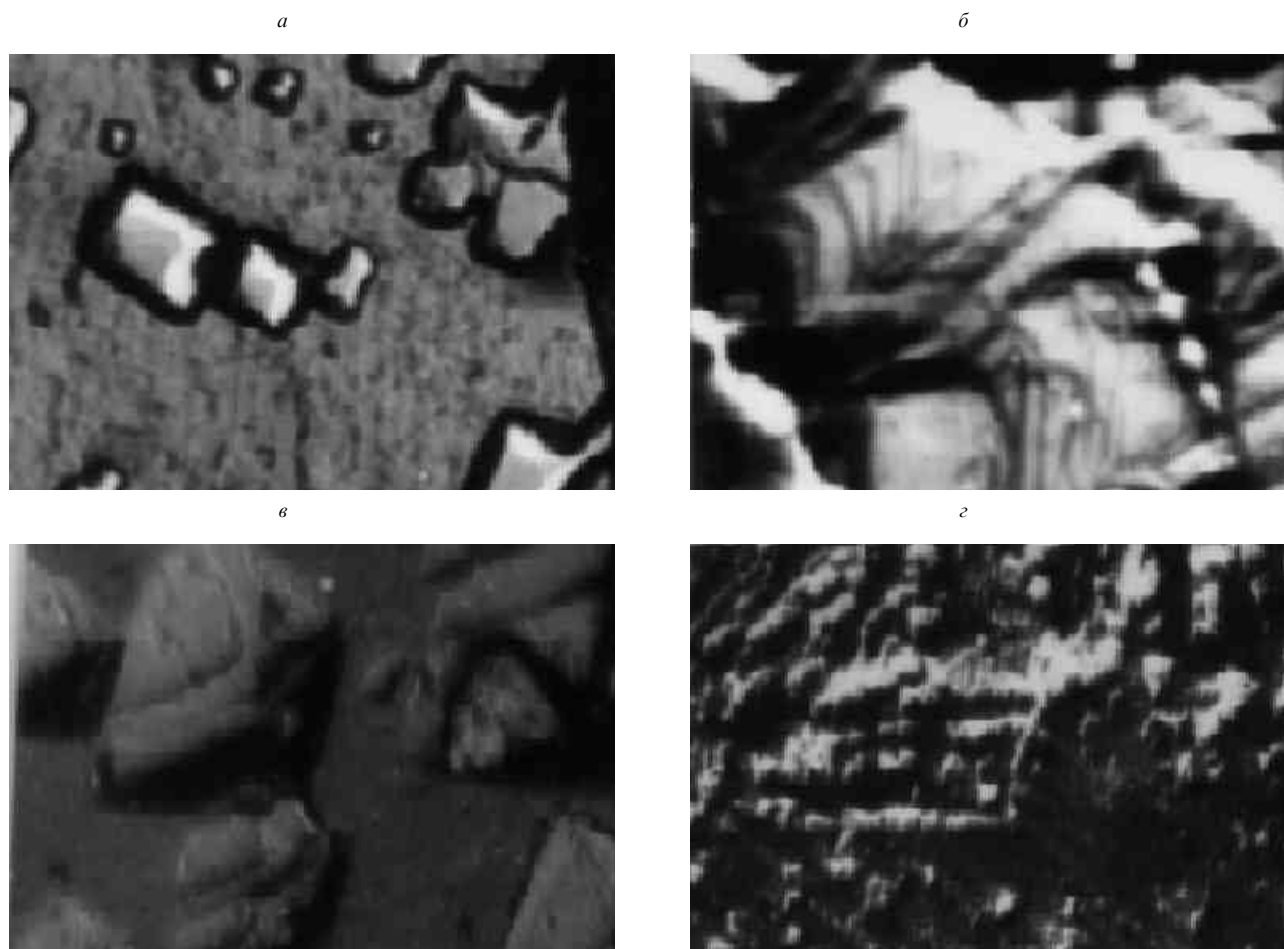


Рис. 5. Морфология поверхности растворяющихся поликристаллов железа (а), никеля (б), меди (в) и вольфрама (з) при потенциалах осцилляций тока ($\times 12000$)

$$\varphi + nL^3 = N_f. \quad (22)$$

Изменение проницаемости во времени будет определяться кинетикой формирования пор в оксидной структуре

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -n \frac{\partial L^3}{\partial t}. \quad (23)$$

Для скорости роста оксидных островков на GB в двумерных координатах можно записать

$$\frac{\partial L^3}{\partial t} = KL^2[c(t) - c_0], \quad (24)$$

где K — константа скорости роста оксида, c_0 и $c(t)$ — соответственно равновесная (в растворе) и текущая концентрации ионов M^{n+} в поре. Из уравнений (22)–(24) получаем

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -Kn^{-1/3}(N_f - \varphi)^{2/3}[c(t) - c_0].$$

При независимости плотности электролита от $c(t)$ и p закон сохранения энергии можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\nabla[\varphi \chi(\varphi) \nabla p],$$

а для растворяемого металла

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla[\varphi \Delta(\varphi) \nabla c(t) + \varphi c(t) \chi(\varphi) \nabla p] + \rho \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (25)$$

Здесь коэффициент диффузии $\Delta(\varphi)$ и электропроводность $\chi(\varphi)$ зависят от пористости (ρ — плотность металла). Анализ решения уравнения (25) приводит к заключению, что в условиях осцилляции тока и потенциала фронт движущейся межфазной границы (если он плоский) неустойчив.

Явление неустойчивости имеет принципиальный характер в процессах растворения поликристаллических металлов. На поверхности появляются участки (GB и тело зерна), сравнимые по площади и по доле участия в формировании потока растворяющегося вещества. Удельный поток ионов M^{n+} на GB может быть на несколько порядков выше аналогичного потока с поверхности тела зерна. В то же время адсорбционная активность GB так же существенно выше. Если электролит содержит хорошо адсорбирующиеся компоненты, то в процессе растворения поликристалла происходит их перераспределение на поверхности. Возникает эффект антипорта потоков частиц M^{n+} из металла и к металлу на межфазной границе.

Осцилляции тока могут быть объяснены не только активацией-пассивацией зернограницных объемов, но и замедлением (ускорением) движения ступеней растворения.³⁷ На железном электроде в 0.5–1.0 М H_2SO_4 обратимо пассивирующим реагентом является соль $FeSO_4$, находящаяся в коллоидном состоянии вблизи поверхности электрода. Образование оксидов, гидроксидов, солей, структура и свойства которых меняются в зависимости от гетерогенности поверх-

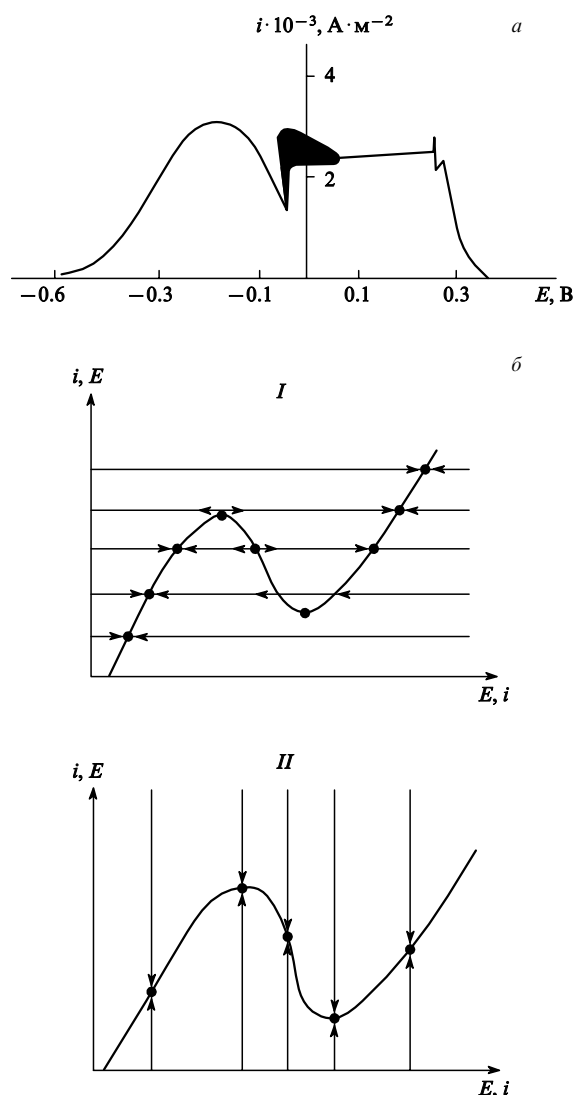


Рис. 6. Поляризационная кривая (а) для системы Fe—1 М H₂SO₄ ($V_E = 0.005 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) с участком осцилляции тока. Схема поляризационных измерений (б) поясняет появление на $E-i$ -кривых участков с отрицательным наклоном

ности электрода — стержень основных концепций феномена осцилляций тока (потенциала). В приэлектродном слое образуются и стабильно существуют кластеры частиц,³⁸ которые, осаждаясь на поверхность электрода, встраиваются в ступени и блокируют их продвижение. Механизм торможения близок к изложенному в работах^{39,40} — встраивание в цепочку Тоды чужеродных частиц и блокировка движения поверхностной дислокации.

В модели осцилляций потенциала⁴¹ предполагается, что рост и растворение пассивных пленок осложнены переносом ионов H⁺ между электродной поверхностью и раствором. Это дестабилизирует потенциал пассивации E_n и флэде-потенциал E_{F1} . Процесс осцилляции разбивается на следующие стадии:

- 1) $E_n < E_{F1}$; поверхность электрода активизируется, металл растворяется, ток определяется переносом ионов H⁺, концентрация которых вблизи поверхности уменьшается;
- 2) величина E_{F1} определяется концентрацией ионов H⁺ [$E_{F1} \sim F(c_{H^+})$], которая снижается на первой стадии, одновременно уменьшается и флэде-потенциал $E_{F1} < E_n$;
- 3) формируется пассивная пленка, скорость растворения значительно снижается;

4) значение E_{F1} увеличивается при реализации третьей стадии и $E_n < E_{F1}$;

5) оксидная пленка растворяется.

Эти циклы неограниченно повторяются.

Кинетику процесса можно выразить следующим образом:

$$\frac{dE}{dt} = K_1 - K_2 - K_3\theta_{Ox} + K_4EW(E, \theta_{Ox}), \quad (26)$$

$$\frac{d\theta_{Ox}}{dt} = K_5EW(E, \theta_{Ox}), \quad (27)$$

где $E = E_n - E_{F1}$ — потенциал, зависящий от времени; θ_{Ox} — степень заполнения (часть запассивированной поверхности). Кинетические коэффициенты различных стадий процесса осцилляции $K_2 - K_5$ — положительные. Функция $W(E, \theta_{Ox})$, нормирующая заполнение, определяется следующим образом:

$$W(E, \theta_{Ox}) = \theta_{Ox} + (1 - 2\theta_{Ox})U(E), \quad (28)$$

где $U(E)$ — функция Хевисайда. Соответственно можно записать

$$W(E, \theta_{Ox}) = \begin{cases} 1 - \theta_{Ox} & \text{для } E > 0 \\ \theta_{Ox} & \text{для } E < 0 \end{cases}$$

Пирлстайн и Джонсон⁴² ввели обозначения $V = K_5E/K_2$ и $\tau = kt$ и представили соотношения (26), (27) в форме

$$\frac{dV}{dt} = bh - V - b\theta_{Ox} + \frac{VG(V, \theta_{Ox})}{c}, \quad (29a)$$

$$\frac{d\theta_{Ox}}{dt} = VG(V, \theta_{Ox}), \quad (29b)$$

а для соотношения (28) нормирующую функцию

$$G(V, \theta_{Ox}) = \theta_{Ox} + (1 + 2\theta_{Ox})U(V), \quad (30)$$

где $b = K_3K_5/K_2^2$, $c = K_2/K_4$, $h = K_1/K_4$ (значения b и c — положительные).

Из приведенных выше уравнений следует, что имеются уникальные устойчивые состояния

$$(V, \theta_{Ox}) = \begin{cases} (bh, 0) & h \leq 0 \\ (0, h) & 0 \leq h \leq 1 \\ (bh - b, 1) & 1 \leq h \end{cases}$$

Таким образом, устойчивое состояние межфазной границы определяется двумя параметрами — b и h .

Модификация уравнений (29) и (30), осуществленная в работе⁴¹, связана с заменой функции G на G^* , т.е.

$$\frac{dV}{dt} = bh - V - 6\theta_{Ox} + \frac{VG^*(V, \theta_{Ox})}{c}, \quad (31a)$$

$$\frac{d\theta_{Ox}}{dt} = VG^*(V, \theta_{Ox}), \quad (31b)$$

$$G^*(V, \theta_{Ox}) = \theta_{Ox} + (1 - 2\theta_{Ox})\chi(V),$$

$$\chi(V) = 1 - \frac{1}{\exp(AV) + 1},$$

где A — константа ($A \gg 0$). Функция $\chi(V)$ является выровненной функцией Хевисайда. Для больших значений A значение χ близко к нулю (при отрицательных V) и к 1 (для положительных V). Тем не менее функция изменяется, выравниваясь от 0 до 1 вблизи $V = 0$.

Из модифицированных соотношений (31) следует очень простое условие для состояния устойчивости

$$V, \theta_{Ox} = 0, h,$$

т.е. устойчивый потенциал V равен нулю, а часть поверхности металла пассивна ($\theta_{S,Ox}$); последнее определяется параметром h . Модель применима для $0 \leq h \leq 1$.

Оценка осцилляций потенциала может быть использована для определения склонности нержавеющей стали к депассивации.⁴³ Для системы, в которой возникают и гибнут промежуточные частицы (интермедиаты), осцилляции потенциала E соответствуют теории бифуркаций⁴⁴

$$\frac{dx}{dt} = A - (B+1)x + x^2 + D \frac{d^2x}{dr^2}, \quad (32a)$$

$$\frac{dy}{dt} = Bx - x^2y + QD \frac{d^2y}{dr^2}. \quad (32b)$$

Здесь x, y — вещественные функции переменных t и r , (t — время, r — пространственная координата, принадлежащая отрезку $[0,1]$); A, B, D, Q — положительные числа, причем B — бифуркационный параметр. Если поток частиц на межфазной границе неизменен, то новый цикл возникает при $B = 1 + A$. Если концентрации частиц M_S^{n+} и M_L^{n+} по обе стороны межфазной границы остаются постоянными, то новый цикл возникает при $B = A + D(1 - Q)$. Решения $X(0,t) = X(1,t)$, $XY(0,t) = Y(1,t) = B/A$ стационарны.

V. Межкристаллитная коррозия

На границе соседних одинаковых по химическому составу зерен в бикристалле образуется канавка травления (рис. 7). Механическое равновесие реализуется при суперпозиции сил межфазного натяжения γ_{SL} и энергии внутренней поверхности раздела γ_{GB} . По Маллинзу,⁴⁵ условие равновесного состояния следующее:

$$\gamma_{GB} = 2 \gamma_{SL} \cos \frac{\theta}{2}. \quad (33)$$

Вблизи канавки травления формируется скат (см. рис. 7), профиль которого отвечает ограничению

$$m = \text{ctg} \frac{\theta}{2}. \quad (34)$$

Отметим, что существование такого профиля следует как из условий распределения примесей вблизи GB, так и из условия изменения дислокационной структуры кристалла вблизи поверхности (см. рис. 3). Распределение примесей вдоль нормали x к плоскости GB существенно нелинейное — на плоскости GB их концентрация значительно выше равновесной, затем следует «мертвая» зона, после которой наблюдается всплеск концентрации.

Примеси вдоль плоскости GB (вдоль z) распределяются в результате реализации эстафетного (кооперативного) механизма зернограницной диффузии.⁴⁶ Эта модель предусматривает чередование зернограницных барьеров (объемно-центрированных полздров) и свободных объемов. В инкубационный период образуются и накапливаются зернограницные сегрегации. На втором этапе в результате диффузионного скачка через барьер и путем кооперативного перемещения внутри свободного (рыхлого) объема происходит собственно зернограницная диффузия примесей. Соотношение Гиббса–Томсона описывает распределение концентрации примеси вдоль x

$$c_S(x, t) = c_\infty \left[1 + \frac{\gamma_{SL} \Omega}{RT} K_M(x, t) \right]. \quad (35)$$

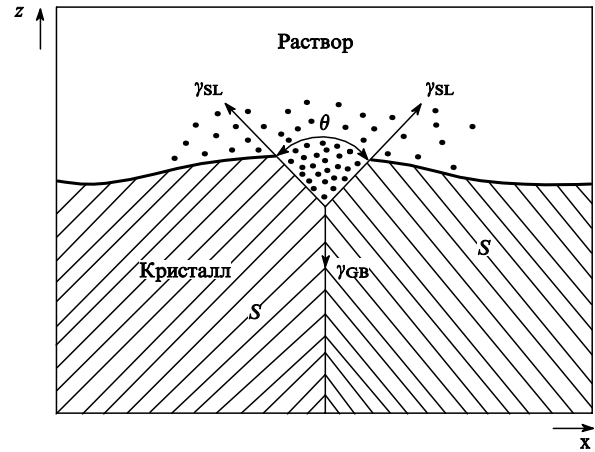


Рис. 7. Образование канавки травления на металлическом бикристалле

Здесь c_∞ — концентрация частиц раствора на плоской ($K_M = 0$) поверхности, Ω — атомный объем металлического кристалла, $K_M(x, t)$ — кривизна поверхности металла. В дальнейшем Маллинз⁴⁷ модифицировал данную модель и приспособил ее к чистой диффузии, введя три параметра — расстояние между вершиной ската и дном канавки d , расстояние между начальной плоской поверхностью и скатом d' и расстояние между вершинами W

$$d = 1.01 m (A't)^{1/3}, \quad (36a)$$

$$d' = 0.86 m (A't)^{1/3}, \quad (36b)$$

$$W = 5 (A't)^{1/3}, \quad (36c)$$

где $A' = (D\gamma_{SL}\Omega^2 c_\infty)/RT$, $t = A't$, D — коэффициент диффузии M^{n+} в кристалле. При конвективной диффузии для разных кристаллов А и В бикристалла профиль (см. рис. 7) может быть несимметричным.⁴⁸ В координатах x, y кривизна поверхности металла описывается выражением

$$K_M(x, \tau, \alpha) = m(\pi\tau\alpha)^{-1/2} \exp \frac{-x^2}{4\tau\alpha}, \quad (37)$$

а профиль поверхности в нормализованных координатах $\eta = x/2\sqrt{\tau\alpha}$

$$\frac{W(\eta)}{2m\sqrt{\tau\alpha}} = -\eta \text{erf}(\eta) - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-\eta^2) + \eta = X(\eta). \quad (38)$$

Здесь τ — безразмерное время, $\alpha = \text{Pe}/2 = 0.5V/D_A$ (Pe — критерий Пекле, V — средняя скорость проникновения А в бикристалл А–В, D_A — коэффициент диффузии А в бикристалле А–В).

Если на поверхности металла на диффузионный процесс заметное влияние оказывает электромиграция, кривизна поверхности металла в двумерном варианте (в координатах x, y) соответствует зависимости⁴⁹

$$K_M(x, \tau, \alpha) = \frac{2g}{1 + \beta^{1/3} + \beta^{2/3}} (A_1, t)^{1/3} \sum_{n=0}^{\infty} b_{j,n} \left[\frac{x}{(A_1 t)^{1/3}} \right]^n, \quad (39)$$

где $2g$ — отношение свободных энергий GB и поверхности, рассчитанное на единицу площади, $\beta = D_A/D_B$ (D_B — коэффициент диффузии В в бикристалле А–В),

$$A_j = \frac{A' z |e^-| \rho i_m}{k_B T},$$

($z|e^-|$ — эффективный заряд, ρ — сопротивление, i_m — плотность тока электромиграции, $j = 1, 2$). Возникающий профиль нелинеен, максимальная амплитуда y возникает при $x = 1$.

При значительных различиях скоростей растворения тела зерна и вдоль GB ($i_{GB} \gg i_{s,\perp}$) применима модель, предложенная в работе³⁷, близкая известной модели Фишера. Согласно такой модели на GB образуется канавка травления с отвесными краями (рис. 8,а). На практике такая ситуация характерна для растворения хорошо пассивирующихся наводороженных поликристаллов (рис. 8,б и 8,в). Локальная потеря пассивности на GB вызывает резкое увеличение i_{GB} по направлению z . Уравнение конвективной диффузии

$$v(r) \frac{\partial c(x, t)}{\partial z} = D_A \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial c(x, t)}{\partial r} \right]$$

для этого случая можно представить в форме

$$F(\bar{r}) \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{\text{Pe}} \left[\frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{r}} \right) \right], \quad (40)$$

где $F(\bar{r})$ — безразмерная скорость

$$F(\bar{r}) = \frac{1}{2} \frac{v(\bar{r})}{V_0} = \frac{1}{2} \bar{v}(\bar{r}); \quad (41)$$

$\bar{r} = r/r_a$, $\bar{z} = z/z_a$, $\bar{c} = c(x, t)/c_\infty$ — соответственно безразмерные значения радиуса канавки, ее глубины и концентрации $c(x, t)$ вещества вблизи ($z = 0$) и вдали от канала (c_∞).

Граничные условия следующие:

$$\bar{c}|_{\bar{z}=0} = 1, \quad \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{r}} \Big|_{\bar{r}=0} = 0,$$

$$\frac{-\partial \bar{c}}{\partial \bar{r}} \Big|_{\bar{r}=1} = K_D \bar{c}, \quad \text{где } K_D = kr_a/D_A, k — константа.$$

Решение уравнения диффузии

$$\bar{c} = \frac{1}{\Gamma(4/3)} \int_0^\infty \exp(-\eta^3) d\eta, \quad (42)$$

где $\eta = \bar{s}/(9/2\bar{z})^{1/3}$, $\Gamma(4/3) = 0.8934$ — гамма-функция, $\bar{s} = \text{Pe}^{1/3}(1 - \bar{r})$. Скорость растворения в канале

$$i_{GB} = \frac{D_A c_B}{0.8934a} \left(\frac{9}{2} \bar{z} \right)^{-1/3} \text{Pe}^{1/3},$$

где a — параметр решетки.

С помощью модели, предложенной в работе³⁷, можно описать растворение высокочистых металлов в непассивирующих электролитах, когда $i_{GB} \cong i_{s,\perp}$. Тело зерна растворяется с разной скоростью в зависимости от кристаллографической ориентации сопрягающихся плоскостей единичных кристаллов (hkl), входящих в контакт с электролитом (рис. 9). В результате некоторые зерна растворяются быстрее, и это главная причина возникновения шероховатости поликристалла при травлении.

Более реалистичной является модель, в которой значение r_a (радиус канавки травления) нелинейно изменяется вдоль нормали z ; в глубине металла значение $i_a \rightarrow 0$. В этом случае $i_{GB} > i_{s,\perp}$. Анализ данной модели близок к анализу диффузионной проницаемости GB, когда поверхностная диффузия не играет доминирующей роли.¹⁰ Слойная концентрация в этой модели

$$\bar{c} = \frac{8c_0 r_a}{\lambda} \int_0^\infty \text{erfc}(\theta) \text{erfc}\left(\frac{\omega}{2\sqrt{2\theta}}\right) d\theta, \quad (43)$$

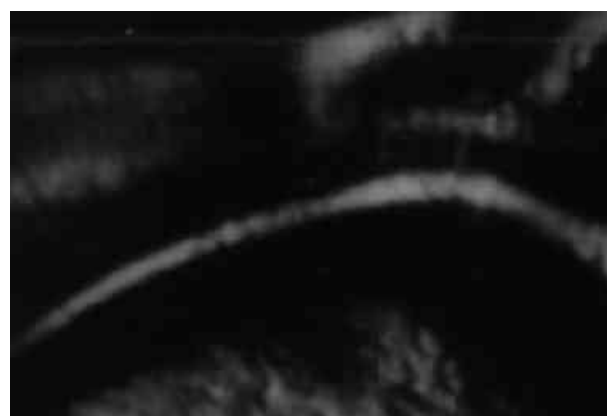
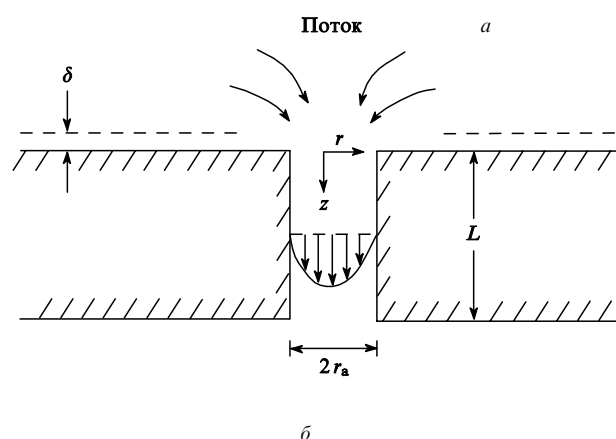


Рис. 8. Модель канавки травления на GB в высокочистых металлах (а), зернограничное растворение в наводороженных поликристаллах никеля (б) и стали 12Х18Н9Т (в).

где $c_0 = c'(0, t)$ — поверхностная концентрация, $\lambda = a/\sqrt{Dt}$ — кинетический параметр, $(D = [(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2})/2]^{-2})$ — эффективный коэффициент объемной диффузии). При развитии процесса коррозии по данному сценарию на поверхности металла возникает наиболее опасный концентратор напряжений (с острым надрезом), который может негативно проявить себя при механическом нагружении.

Экспериментальное изучение коррозионного разрушения бикристаллов проводится сравнительно давно. Первые работы Пфайля⁵⁰ показали, что при наводороживании бикристалл железа распадается на два единичных монокристалла в условиях внешних деформационных воздействий. Удобными объектами для изучения межкуристаллитного растворения являются бикристаллы d -металлов (V, Nb, Ta). Их можно получить методом электронной зонной плавки с

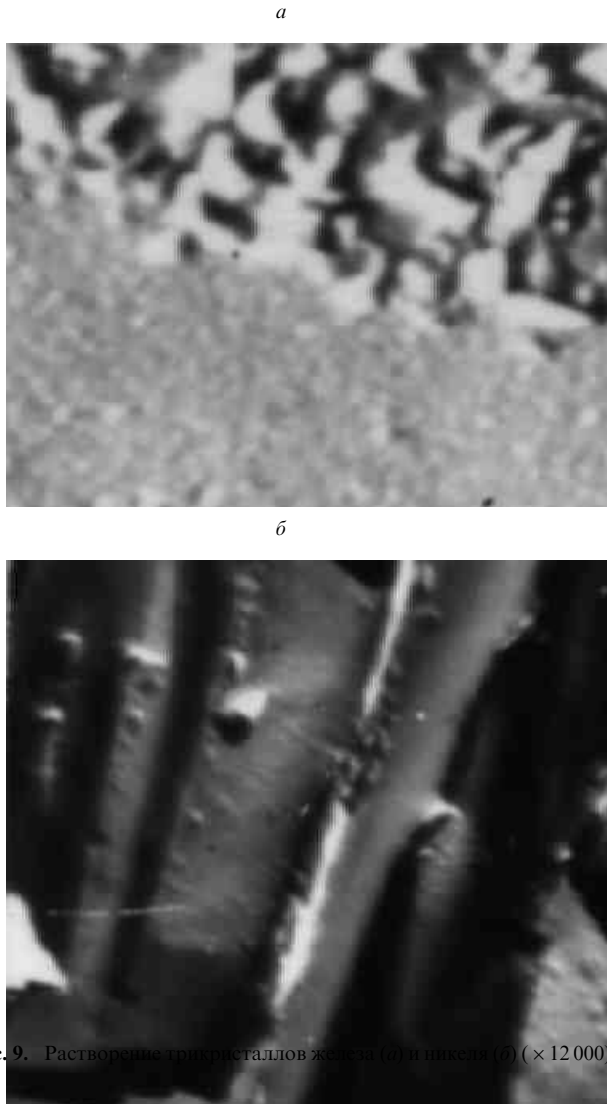


Рис. 9. Растворение бикристаллов железа (а) и никеля (б) ($\times 12\,000$)

практически любым углом разориентировки θ . При оценке коррозионной стойкости симметричных GB отмечается,⁵¹ что наибольшей растворимостью обладают границы, составленные из наименее плотно упакованных плоскостей (100) и (110) ГЦК-кристаллов.

Границы GB в бикристалле эффективно тормозят передвижение дислокаций, поэтому плотность дислокаций, в бикристалле выше, чем в монокристалле, выращенном в тех же условиях. Эффективность торможения зернограничных передвижений зависит от угла θ . Менее проницаемы GB с $\theta > 25^\circ$; на таких границах плотность дислокаций и скорость коррозии повышены.

При оценке изменений скорости коррозии (K) вдоль границы ниобиевого кристалла нужно учитывать как θ , так и кристаллографическую ориентацию сопрягающихся плоскостей единичных кристаллов (hkl) и направление оси разворота зерен $\bar{n}$, поскольку величина K для определенных плоскостей зависит от их кристаллографического направления $[hkl]$. В работе⁴¹ показано, что на границе $[011]/[0\bar{1}1]$ с $\theta = 16^\circ$ скорость коррозии и глубина коррозионного поражения (z_{cor}) наибольшие. Возникающий концентрационный профиль несимметричен в силу различий значений K для разных граней. Линейные зависимости между θ и z_{cor} наблюдаются лишь при $\theta \leq 20^\circ$. Затем линейность нарушается и на графике зависимости z_{cor} от θ при $\theta = 28^\circ$ образуется минимум, что, по-видимому, связано с изменениями структуры GB с ростом θ . Если при малых углах разориентировки ($\theta < 20^\circ$) количество совпадающих узлов с ростом θ монотонно умень-

шается, то при $\theta \geq 20^\circ$ их число может увеличиваться, а затем резко падать.

Зависимость скорости коррозии от обратной объемной плотности узлов совпадения Σ немонотонна. Экстремумы зависимостей K от Σ приходятся на GB,^{13, 14} у которых ось разворота $\langle 100 \rangle$ GB с $\Sigma = 5 \{210\}$ и $\Sigma = 5 \{310\}$, а также с осью $\langle 110 \rangle$ GB с $\Sigma = 27 \{115\}$ и $\Sigma = 11 \{113\}$. Экспериментально эти данные подтверждены в работах Миура с сотр.,^{51–53} показавших, что бикристалл меди с $\Sigma = 3 \{111\}$ имеет существенно меньшую скорость растворения на GB в 1 М NaNO₂, при 300 К, чем с $\Sigma = 9 \{221\}$ и $\Sigma = 11 \{311\}$.

Из геометрических соображений о структуре GB следует,⁵⁴ что

$$\Sigma = m^2 + n^2(h^2 + k^2 + l^2),$$

$$\theta = 2\text{tg}^{-1}\left(\frac{m}{n}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\right),$$

где m и n — целые числа, значения миллеровских индексов h , k и l определяются вектором оси разворота зерен в бикристалле. Между обратной плотностью Σ и углом θ в кубических кристаллах выполняется соотношение

$$\Sigma = \frac{n}{4}\left(1 + \text{ctg}\frac{\theta}{2}\right), \quad (44)$$

в котором каждому значению Σ и n соответствует^{54–56} определенный угол θ (таблица).

По межкуристаллитному растворению (коррозии) различных хорошо пассивирующихся сталей опубликовано много работ. В области потенциалов активно-пассивного перехода некоторые нержавеющие стали имеют токи растворения на зернограничных объемах в 10^4 раз больше, чем материалы, стойкие к МКК. На этом эффекте основаны два наиболее употребляемых теста на МКК.⁵⁷ Тест Штрауса (кипячение образцов из нержавеющей стали в растворе H₂SO₄ + Cu-SO₄ + Cu(порошок), $t > 3.6 \cdot 10^4$ с) позволяет поддерживать потенциал $E = 0.35 \pm 0.03$ В и тест Гюи (циклическое кипячение в 65%-ной HNO₃, $t > 8.6 \cdot 10^5$ с при $E = 1.20 \pm 0.05$ В, т.е. осуществляется имитация действия сильноокислительных сред в области потенциалов транспассивного состояния). Для сталей с определенной структурой и известными режи-

Значения Σ и θ для плоскостей (100) и (111) границ зерен (кручение кубической решетки и углы разориентировки при $\Sigma = 3$ и возможных значениях n в модели PCY)

(100)		(111)		$\Sigma = 3$	
Σ	θ , град	Σ	θ , град	Σ	θ , град
5	36.87	3	60.00	1	33.56
13	22.62	7	38.21	2	48.19
17	28.07	13	27.80	3	60.00
25	16.26	19	46.83	4	70.53
29	43.60	31	17.90	5	80.41
37	18.92	37	50.57	6	90.00
41	12.68	43	15.18	7	99.59
53	31.89	49	43.57	8	109.47
61	10.39	61	52.66	9	120.00
65	14.25	67	24.43	10	131.81
65	30.51			11	146.44
73	41.11				

мами термообработки можно применять неразрушающие электрохимические потенцио- и гальваностатические методы контроля, основанные на травлении в растворах, содержащих ионы хлора. Одна из последних модификаций таких методов³ состоит в анализе анодных поляризационных кривых, полученных потенциокINETическим ($V_E = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) методом в растворе 10%-ной $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.0025 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ KCNS}$. Кривые снимают от $E = 0.75 \text{ В}$ после предварительной катодной поляризации (-0.35 В , $t = 60 \text{ с}$) и анодного травления в том же растворе (0 В , $t = 180 \text{ с}$). Если анодной петли на поляризационной кривой нет, то сталь не подвержена МКК. Степень склонности к МКК оценивают⁵⁸ по величине тока в активном состоянии, либо по отношению количеств электричества, проходящего через электрод при снятии поляризационной кривой в прямом и обратном направлениях. Если это отношение > 1 , то сталь склонна к МКК.

Величины токов растворения на зернограничных объемах аустенитных нержавеющих сталей зависят от сегрегации примесей В, С, N, O, Si, Р и S. Учитывается не только химизм взаимодействия этих примесей с атомами матрицы, но и величина упругих искажений, возникающих на GB при сегрегации примесей. Для устранения вредного влияния на МКК этих примесей можно вводить в металл антисегреганты — добавки, химически связывающие примеси в неактивные соединения. Эта технологическая идея возникла в результате изучения влияния гидридообразующих примесей на коррозионные и физико-механические характеристики наводороженных поликристаллов. При насыщении металла водородом примеси, сосредоточенные на GB, вызывают появление гидридных фаз, рост которых идет от определенных центров зарождения. Кинетика роста таких фаз контролируется поверхностной диффузией, диффузией вдоль GB или дислокационной ползучестью металла. В первом случае скорость изменения радиуса пузырька гидридной фазы r (например метана) подчиняется уравнению⁶³

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{\text{sd}} = \frac{27}{64} \left(\frac{B}{\Omega_b \Delta^3}\right) [(1 + Q\varepsilon\Delta)^{1/2} - 1] \left[\frac{1}{Q^3(1-d^2)^3}\right], \quad (45)$$

где $B = D_S \delta_S \Omega \gamma_S / k_B T$ (D_S и D_{GB} — коэффициенты поверхностной и зернограничной диффузии водорода, $D_S = D_{0,S} \exp(-Q_S/RT)$, $\delta_S = \Omega^{1/3}$, Ω — атомный объем, γ_S — поверхностная энергия); Ω_b — полуобъем пузырька, $\Delta = D_S \delta_S / D_b \delta_{GB}$ ($D_b = D_{0,b} \exp(-Q_b/RT)$, δ_{GB} — толщина GB),

$$Q = \frac{3d}{(1-d^2)^3} \left[\ln \frac{1}{d} - \frac{(3-d^2)(1-d^2)}{4} \right],$$

$$\varepsilon = \frac{2p_{\text{CH}_4} \Omega_b}{\gamma_S}, \quad d = \frac{r}{\Omega_b}.$$

При контроле процесса зернограничной диффузией скорость роста газового пузырька на GB составляет

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{\text{GB}} = \frac{3\Omega D_b \delta_{GB}}{d(1-d^2)^2 Q k_B T \Omega_b^2} \left[p_{\text{CH}_4} - \frac{\gamma_S(1-d^2)}{d\Omega_b} \right]. \quad (46)$$

И, наконец, при дислокационной ползучести, когда рост пузырька будет зависеть от водород-дислокационного взаимодействия и количества переносимого с движущимися дислокациями водорода, кинетика описывается соотношением⁶⁴

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{\text{dc}} = \sqrt{3} \varepsilon_{\text{cr}}^0 G_c(d), \quad (47)$$

где

$$\varepsilon_{\text{cr}}^0 = \frac{AD_L \mathbf{b}}{V_0 k_B T G_c^{N-1}} \left[p_{\text{CH}_4} - \left(\frac{2\gamma_S}{r} \right)^N \right],$$

$$G_c = \left(\frac{3}{2} N \right)^N \frac{\Omega_b d}{(1-d^{3/N})^N}.$$

A — константа, зависящая от материала (см. формулу (18)), D_L — коэффициент решеточной (объемной) диффузии водорода, V_0 — скорость дислокационной ползучести, N — степень ползучести.

Радиус сферических выделений, расположенных вдоль GB по оси z , при условии $r^2 \ll n^{-1} \ll D_L t$ можно определить, используя формулу

$$r(z, t) = r(0, t) \left[1 + \left(\frac{2\pi n D_L}{15\delta_b D_{GB}} \right)^{1/2} z r^{1/2}(0, t) \right]^{-2}, \quad (48)$$

здесь n — плотность центров зарождения новой фазы, δ_b — диаметр пузырька.

Точечные дефекты активно взаимодействуют с GB, поэтому для изучения влияния малых легкоподвижных примесей (например, изотопов водорода) необходимо применять высокочистые бикристаллы. Сегрегация на GB примесных p - и sp -элементов с атомами большего объема, чем у матрицы, существенно искажает структуру GB и изменяет ее абсорбционную способность по отношению к водороду.⁶⁶ Эффективный коэффициент диффузии водорода $D_{H,ef}$ в зернограничных объемах переходных металлов почти на два порядка выше, чем по телу зерна. Величина $D_{H,ef}$ сильно зависит от угла θ . Основные эксперименты выполнены на Pd-электродах, однако появились работы и по $3d$ -металлам. Так, при оценке коэффициентов диффузии в бикристалле высокочистого (99.999%) никеля с симметричными границами наклона 39° ($\Sigma = 9$) и 129° ($\Sigma = 11$) оказалось, что $D_{D,ef}$ в первом случае составляет $4.6 \cdot 10^{-13} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, а во втором — в 8–17 раз выше.

Сосредоточение водорода в зернограничных объемах вызывает фазовое превращение и образование гидридов на GB; величина $D_{D,ef}$ для наводороженного поликристалла никеля составляет $\sim 3 \cdot 10^{-16} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Удельный объем (плотность) гидрида обычно иной, чем у насыщенной водородом матрицы (тела зерна). Возникающий дилатационный эффект вызывает активные процессы размножения дислокации в кристаллитах. Водород, переносимый с движущимися дислокациями, способствует дальнейшему наводороживанию GB.⁶⁸

Кластерное моделирование GB на основе структурных элементов с октаэдрическими и тетраэдрическими порами, заполняемыми атомами примесей, показывает,⁶⁹ что зернограничная когезия при введении в никель бора растет; она снижается, если на GB сосредоточена сера. Первые кластерные расчеты были выполнены группой Хашимото⁷⁰ для GB с $\Sigma = 5$ в железе, содержащем сегрегации фосфора. В зависимости от соотношения размеров пор и атомов примесей по стерическим причинам возможно возникновение на GB направленных деформаций, индуцирующих локальные фазовые переходы. При этом усиливаются межатомные ковалентные связи атомов матрицы и примесей, но ослабляются связи М—М, интенсивность ослабления зависит от θ и Σ . В дальнейшем было оценено влияние примесей на свойства многих поверхностных адсорбированных фаз и построены фазовые диаграммы для GB.⁷¹

Сильно снижают зернограничную когезивную прочность в железе и нержавеющих сталях примеси ПАВ — Р, As, Sb, S, Se, Te и Sn, слабо снижает Si и усиливают когезию Ni, С и В. Добавки N, С и В незначительно изменяют сегрегацию на GB примесей первой группы. При воздействии электролитов на межфазной границе М—электролит картина взаимного влияния примесей меняется, доминирующую роль начинает

играть сродство примесного элемента к кислороду. Наиболее сильно инициируют МКК в сильно окислительных средах технологические добавки бора — действие 0.001% В (сталь Х2ОН20) аналогично воздействию ~0.1% Р или ~1% Si.⁷² При совместном введении примесей С и Р, С и легирующих добавок Si возникает синергизм их действия, связанный с локализацией хрома на зернограницных объемах стали. Синергизм объясняется зернограницной сегрегацией С и Р, вызывающей депассивацию GB в результате формирования менее упорядоченных оксидных слоев. Увеличение содержания С в стали ($0.1 < c_C < 0.3\%$) снижает в результате карбидообразования $(Cr, Fe)_{22}C_6$ концентрацию хрома на границах зерен, а следовательно, локально ухудшает пассивационные характеристики. Однако пересыщение приповерхностного слоя нержавеющей стали (12Х18Н9Т) углеродом ($c_C > 0.3\%$) усиливает ее склонность к МКК,⁷³ так как исчезают различия в структурах оксидных слоев на GB и на теле зерна.

Хром активно уменьшает скорость растворения нержавеющей стали в пассивной области потенциалов; введение Ni, Mo, N слабо сказывается на пассивации стали, но подавляет растворение в активной области. При активном растворении нержавеющей стали приповерхностный ее слой обогащается хромом и молибденом, поэтому становится возможным процесс образования интерметаллических соединений Cr—Mo—Ni, а также нитридов. При равном содержании углерода в аустенитных нержавеющих сталях разных марок склонность к межкристаллитной коррозии меньше у сталей с большей концентрацией молибдена.⁷⁴ Совместное действие хрома и других легирующих компонентов (Ti, Ni, Mo, N) увеличивает зону их влияния на МКК. Ширина канавок травления при МКК на GB существенно (в 10–100 раз) больше ширины приграничных зон, обедненных хромом. Ширина обедненных зон в аустенитных сталях типа 304L и 316L не более 1–2 мкм. Следовательно, при оценке МКК необходимо учитывать влияние и распределение других примесей, в частности азота.

Азот, локализуясь на дефектах структуры, подавляет избирательное растворение стали, это снижает скорость коррозии. Резкое снижение растворимости переходных металлов после азотирования — хорошо известное и используемое в технике явление. Однако концентрацию азота в стали следует поддерживать на уровне $c_N \leq 0.13 \div 0.15\%$, либо 0.4–0.5% (супераустенитные стали). Такая сталь стойка к воздействию окислительно-восстановительных сред, не подвержена МКК и щелевой коррозии в галидсодержащих растворах.⁷⁵ При $0.15 \div 0.18\% < c_N < 0.4\%$ происходит активное образование нитридов (Cr_2N) и увеличение скорости коррозии на GB.⁷⁴

На GB легче теряется кристаллографическая устойчивость, величина перенапряжения η ощутимо меньше, чем на теле зерна. Корректные кристаллографические решения задач по зернограницному растворению содержатся в работах групп Фромена с сотр.^{13, 14}, Глайтера^{76, 77}. Геометрические расчеты делаются исходя из посылки, что скорости растворения соседних зерен различны, следовательно, углы разориентации к нормали по GB также различны. Это дает возможность рассчитывать по уравнению (15) изменения поверхностного натяжения $d\gamma$. Сам зернограницный объем в таких моделях не учитывается; он не учитывается также в моделях решеток совпадающих узлов РСУ, РЗС и ПРН.

Процесс зернограницного растворения во многом зависит от угла разориентации θ . Текстурирующей обработкой листового проката можно добиться изменений скорости коррозии на несколько порядков, а также избавиться от необходимости применения ингибиторов коррозии. Существуют определенные критические углы θ_{cr} , ниже которых GB обладают низкой энергией.⁷⁸ С повышением θ глубина МКК растет, а устойчивость GB падает. Снижение устойчивости GB может сопровождаться возникновением на дне канавки травления трещины, распространяющейся вглубь металла.

Развитие трещины определяется в дальнейшем топологией и плотностью дислокаций в локальных объемах металла. Вблизи GB имеются развитая дислокационная структура, повышенное содержание подвижных примесей. Процесс растворения, безусловно, связан с зернограницными сегрегациями, фазообразованием на внутренних поверхностях раздела при термообработке, старением, наводороживанием.

При оценке коррозии на межфазной границе стандартными методами исследования общий ток растворения i_Σ рассматривается как сумма токов растворения на дефектах i_D (вакансии, дислокации, границы зерен) и на неискаженной части поверхности i_s . Точное количественное разделение этих токов не всегда возможно. Для образцов, у которых на рабочую поверхность выходят либо GB, либо только материал тела зерна, можно использовать оригинальную методику, предложенную в работе⁷⁹. С помощью этой методики экспериментально оценивали влияние зернограницных объемов на электрохимические характеристики образцов, изучалось⁷⁹ влияние вакуумной термообработки (673, 1073 и 1273 К, $t = 5 \cdot 10^5$ с) меди М1 (99.90%) и М00 (99.95%) на физические свойства и коррозию в 0.5 М H_2SO_4 .

Электрохимические характеристики образцов, отожженных при высокой температуре (973 и 1273 К для М00 и 1273 К для М1) в процессе анодного растворения скачкообразно изменяются (рис. 10). Так, при непрерывном циклическом снятии поляризационных кривых на одном и том же образце М1 практически через одну кривую типа 3 записывается одна кривая типа 3', а на отожженной при 973 и 1273 К меди М00 через 4–5 кривых типа 6 записывается кривая типа 6'.

Объяснить это можно следующим образом. Высокотемпературный отжиг приводит к росту зерна (рис. 10, кривые 1, 2) и созданию так называемой бамбуковой структуры, когда GB с определенным шагом перерезают сечение образца. Выход на такие границы при анодном растворении приводит к появлению аномальных $E-i$ -кривых (3', 5', 6'), что подтверждалось параллельным микроскопическим исследованием. Формирование такой структуры зависит от чистоты металла: в более чистой меди (М00) размеры зерен больше. При $T = 1273$ К диаметр зерна $d_{M00} = 0.5 \div 1.0$, а

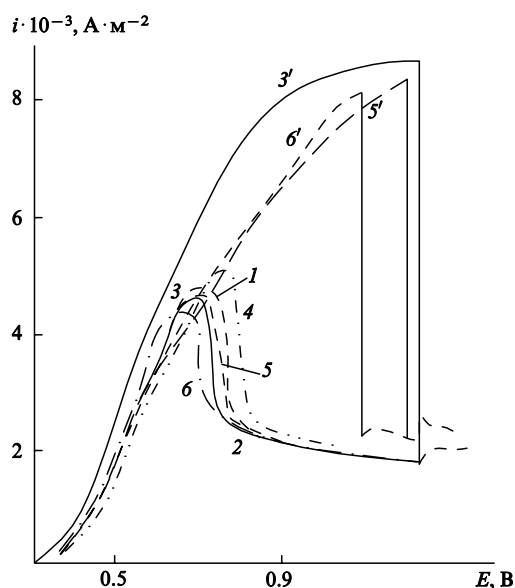


Рис. 10. Анодные потенциодинамические ($V_E = 8 \cdot 10^{-4}$ В · с⁻¹) кривые меди М1 (1–3, 3') и М00 (4–6, 5', 6') в 0.5 М H_2SO_4 . Температура отжига, К: 1, 4 — 673; 2, 5, 5' — 973; 3, 3', 6, 6' — 1273

$d_{M1} = 0.1$ мм, причем вдоль оси образца значение d в несколько раз больше. Таким образом, отоженная при 1273 К высокочистая медь М00 имела в сечении бикристалл и в том случае, когда растворялся слой с малой протяженностью GB (за время съемки одной кривой растворялся слой толщиной 0.03–0.05 мм), наблюдался почти двукратный рост $i_{\max}$ и $E_{\max}$ [соответственно от $(4.5-4.6) \cdot 10^3$ до $(8.5-8.8) \cdot 10^3$ А · м⁻² и от 0.65–0.70 до 1.10–1.30 В].

Чистота металла существенно влияет на подвижность границ при отжиге; как правило, примеси концентрируются вблизи GB. Процесс накопления примесей на GB может рассматриваться как фазовый переход с изменением типа связи, от металлической в объеме к преимущественно ковалентной на GB. Это позволяет объяснить различия в поведении меди М1 и М00. Аномальное растворение, по-видимому, не связано с изменениями неравновесных дефектов внутри зерна. С ростом температуры отжига выше 973 К относительное сопротивление $K_p = \rho_{293}/(\rho_{293} - \rho_{77})$ (здесь ρ_{293} и ρ_{77} — удельные электросопротивления соответственно при 293 и 77 К), позволяющее оценить дефектность GB зерен, быстро возрастает (рис. 11, кривые 3, 4), что указывает на увеличение дефектности в районе границ зерен. Измерения внутреннего трения Q^{-1} также свидетельствуют о том, что внутри зерна создается более совершенная структура (рис. 11, кривые 5, 6). Характер изменения Q^{-1} показывает, что за повышение внутреннего трения ответственно движение дислокаций внутри зерна: с увеличением размера кристаллитов увеличивается длина дислокационных сегментов между точками сильного закрепления, и локализация примесей в районе GB способствует меньшей блокировке дислокаций примесными атомами (Fe, Zn, Sb, Bi, P). Изменения $i_{\max}$ и $E_{\max}$ не связаны с морфологией внутризеренных объемов, так как по данным электронно-микроскопического анализа заметных различий в шероховатости поверхности для образцов нет (см. рис. 10, кривые 1–6). Однако, если растворение в активной области потенциалов идет на GB меди, прошедшей высокотемпературный отжиг, отмечается образование канавок травления. Таким образом, уменьшение протяженности

GB и увеличение вблизи них концентрации дефектов и примесей могут вызвать значительное аномальное изменение величин токов растворения и потенциалов пассивации.

К аналогичному выводу пришли авторы работы⁷⁶. Методика их эксперимента сводилась к следующему. Чтобы раздельно количественно оценить скорости коррозии на GB и на теле зерна спекались два высокочистых кристалла меди (99.999%) и сплав меди Cu–Bi ($6 \cdot 10^{-3}$ – $7 \cdot 10^{-2}$ ат.% Bi), а затем коррозионному воздействию в водном растворе 12%-ной HCl с добавкой $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ FeCl₃ · 6 H₂O подвергалась только GB (при $T = 263$ К, $t = 5.4 \cdot 10^5$ с). Ширина образовавшейся канавки травления ~ 20 –45 мкм. Развитие МКК связано не с увеличением γ_{SL} (свободной энергии района решетки металла вблизи GB), а с ростом локального анодного тока i_a , обусловленным накоплением примесей висмута.

При описании устойчивых сеток границ зерен на поверхности кристалла важным является анализ поведения тройных стыков зерен. В работе⁷⁰ на основе модифицированной модели Маллинза⁴⁷ получены результаты, согласно которым при растворении тройной стык растет, не меняет формы, его форма определяется лишь свободной энергией границ. Зона кратера стыка больше зоны канавки травления, ее размер возрастает с уменьшением угла между сходящимися на стыке границами. Активизированный коррозией тройной стык GB (как и собственно GB в текстурированных материалах) может стать опасным концентратором разрушения. При нагружении больше предела прочности и подкислении среды в коррозионном углублении трещина катастрофически растет.⁸¹ Скорость скачкообразного роста такой трещины вглубь материала подчиняется зависимости,⁸¹ аналогичной уравнению Колмогорова – Джонсона – Мэла – Авраами,

$$V_c = \left[0.5m + \frac{\Delta a_p}{V_\delta} \left(1 - \exp \frac{-V_\delta s}{t_p V_\delta} \right) \right] V_\delta, \quad (49)$$

где m — характеристика профиля ската канавки (см. уравнение (34)), Δa_p — совокупность изменений внутренних (константы материала) и внешних (потенциал E , скорость деформации V_d , состав и концентрация раствора c) условий, V_δ и $V_{\delta,s}$ — соответственно суммарная и за один акт скорости расширения зоны пластического разрушения (скачок трещины). Скачок осуществляется путем формирования ступеней, образование которых сопровождается ростом скорости коррозии $i_{\text{кор}}$. Зарождение трещины происходит в более узких интервалах E и V_d , чем ее распространение, и сильно зависит от угла θ и обратной плотности узлов совпадений Σ . Значения θ и Σ , при которых аномально ослаблены связи М–М, характерны и для интенсивной МКК.

VI. Растворение гетерофазных поликристаллических металлов

Влияние объемных дефектов (микровключения) на растворение металла необходимо рассматривать в континуальном приближении. Внутризеренная гетерогенность может быть обусловлена не только дефектами мезоуровня (единичными дислокациями, малоугловыми границами дислокационного происхождения и когерентными двойниковыми прослойками), но и жесткими включениями, вызывающими как упругую, так и пластическую деформацию материала зерна. Как правило, скорости растворения включения и матрицы различны, а напряжения, создаваемые включениями в матрице, способны существенно изменить скорость коррозии металла.

Роль неметаллических включений в процессе коррозии сложна: в зависимости от их типа и геометрии скорость растворения металла может как увеличиваться, так и уменьшаться. Ясно, что $i_{\text{кор}}$, зависящий от совокупности внутренних (примесный состав, структура и деформационное состояние металла) и внешних (анионный состав и пара-

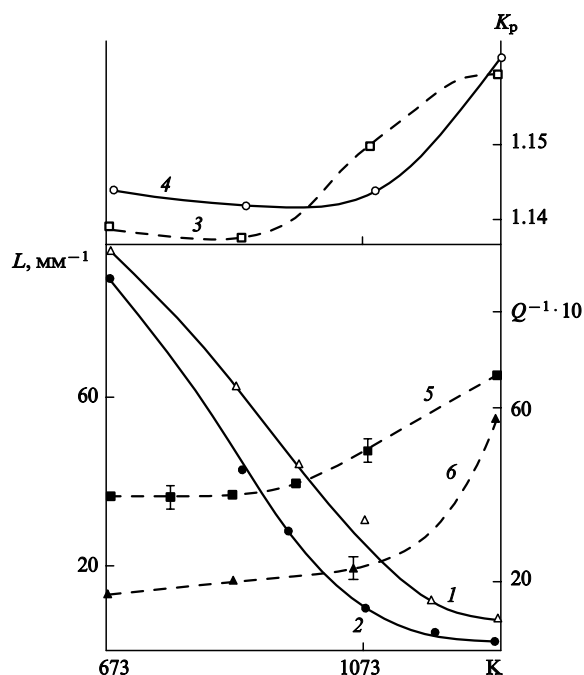


Рис. 11. Зависимости протяженности границ зерен (1, 2), относительного электросопротивления (3, 4) и внутреннего трения (Q) на частоте 1 Гц (5, 6) от температуры отжига для М1 (1–3) и М00 (4–6)

метры электролита) факторов, может изменяться в широких пределах, причем наибольшие изменения наблюдаются в материалах, растворяющихся в более неравновесных условиях (коррозия под напряжением, коррозия в щелях и зазорах, при нестационарных движениях электролита, в анодном процессе и др.).

Представляет интерес рассмотреть роль жестких включений в растворении гетерофазного поликристаллического металла. Такая задача актуальна для композиционных электрохимических покрытий, углеродистых сталей, содержащих цементитные выделения Fe_3C в феррите, а также для латуни, титана и его сплавов (α -фаза в β -матрице) и некоторых других материалов, поскольку необходимо учитывать изменение деформационного состояния матрицы при развитии микровключений. Скорость растворения упругодеформированного металла может существенно возрастать.

Пластиначатые включения. Рассмотрим периодическую систему линейных плоских параллельных включений, длина которых $2l$, центры расположены на оси $0x$, углы наклона к оси (α) равны (рис. 12). Для нахождения возникающих напряжений требуется решить следующее интегральное уравнение:⁸²

$$\int_{-l}^l [G(\rho, t)K(t-x, \rho^*) + G(\rho, t)L(t-x)]dt = \quad (50)$$

$$= 0.5\pi i(\rho - \rho^*)F(\rho^*, x), \quad |x| < l,$$

где

$$K(x, \rho^*) = 0.5\pi \rho^* l_d^{-1} \{ \exp(ix) \operatorname{ctg}[\pi x \exp(ix)] l_d^{-1} + \exp[(ix) \operatorname{ctg}(-ix)] l_d^{-1} ,$$

$$L(x) = 0.5\pi l_d^{-1} \{ \operatorname{ctg}[\pi x \exp(-ix)] l_d^{-1} - \pi x [\exp(-ix)] \operatorname{cosec}^2[\pi x \exp(-ix)] l_d^{-1} [\exp(-ix) - \exp(-3ix)] \operatorname{ctg}[\pi x \exp(-ix)] l_d^{-1} ,$$

$G(\rho, t)$ — функция напряжений, $F(\rho^*, x)$ — известная функция перемещений, ρ^* принимает значения L и $-l$ для жестких включений. Решение этого уравнения должно удовлетворять условию

$$\int_{-l}^l G(\rho, t) dt = 0.$$

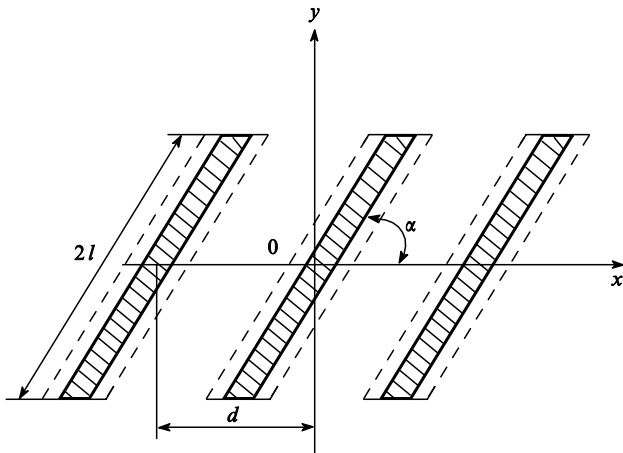


Рис. 12. Схема матрица — жесткое включение

Представив $G(\rho, t)$ в следующем виде:

$$G(\rho, t) = U(\rho, t) + iV(\rho, t),$$

получим

$$\bar{G}(\rho, t) = U(\rho, t) - iV(\rho, t).$$

Разложив функции $\operatorname{ctg} \varphi$, $\operatorname{cosec}^2 \varphi$ в степенной ряд и ограничившись первыми двумя членами разложения (так как они при малых расстояниях между дефектами вносят самый большой вклад в разложение), получим следующие выражения для $K(x, \rho^*)$ и $L(x)$:

$$K(x, \rho^*) = \frac{\rho^*}{x} - \frac{\pi^2 \rho^* \cos 2\alpha}{3l_d^2} x,$$

$$L(x) = \left(-\frac{2\pi^2}{3l_d^2} \sin 3\alpha \sin \alpha \right) x + i \left(\frac{2\pi^2}{3l_d^2} \cos 3\alpha \sin \alpha \right) x.$$

Представив $G(\rho, t)$ и $\bar{G}(\rho, t)$ в виде $G(\rho, t) = a_0 + a_1 \rho + a_2 t + i(b_0 + b_1 \rho + b_2 t)$, т.е. ограничившись линейными членами в разложении $G(\rho, t)$ и $\bar{G}(\rho, t)$, получим систему для определения коэффициентов a_2 и b_2

$$a_2 \left[\rho^* \left(2l + x \ln \left| \frac{l-x}{l+x} \right| \right) - \frac{l^3}{3} \frac{\pi \rho^* \cos 2\alpha + 3\pi^2 \sin 3\alpha \sin \alpha}{3l_d^2} \right] -$$

$$- b_2 \frac{2\pi^2}{3l_d^2} \cos 2\alpha \sin \alpha = 0.5\pi(\rho^* - \rho)B, \quad (51)$$

$$- a_2 \frac{2\pi^2}{3l_d^2} \cos 3\alpha \sin \alpha +$$

$$+ b_2 \left[\rho^* \left(2l + x \ln \left| \frac{l-x}{l+x} \right| \right) - \frac{l^3}{3} \frac{\pi \rho^* \cos 2\alpha}{3l_d^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{l^3}{3} \frac{3\pi^2 \sin 3\alpha \sin \alpha}{3l_d^2} \right] = 0.5\pi(\rho - \rho^*)A.$$

Здесь $A(\rho^*, x)$ и $B(\rho^*, x)$ — действительная и мнимая части функции $F(\rho^*, x)$. Коэффициенты a_0 , a_1 , b_0 , b_1 не входят в разложение ввиду симметрии функции $G(\rho^*, x)$, ибо в этом случае $a_0 + a_1 \rho = 0$ и $b_0 + b_1 \rho = 0$.

Решив систему уравнений (51), получим выражения для коэффициентов a_2 и b_2 .

$$a_2 = \frac{-0.5\pi(\rho - \rho^*)B(\rho^*, x)}{\rho^* \left(2l + x \ln \left| \frac{l-x}{l+x} \right| \right) - \frac{l^3}{3} \frac{\pi \rho^*}{3l_d^2}}, \quad (52)$$

$$b_2 = \frac{0.5\pi(\rho - \rho^*)A(\rho^*, x)}{\rho^* \left(2l + x \ln \left| \frac{l-x}{l+x} \right| \right) - \frac{l^3}{3} \frac{\pi \rho^*}{3l_d^2}}.$$

Рассмотрим частный случай, когда перемещения направлены вдоль оси $0x$. Анализ выражений для коэффициентов a_2 и b_2 дает следующее: если $\alpha = 0$, то при $l_d \rightarrow 0$ напряжения падают до нуля, а при $l_d \rightarrow \infty$ они асимптотически приближаются к определенному значению. При фиксированном расстоянии l_d напряжения в зависимости от x меняются — при удалении от границ жестких включений напряжения падают. Кривая зависимости напряжений от расстояния до ГВ имеет минимум. Отметим, что влияние толщины включений на распределение напряжений учитывается величиной l_d .

В случае равномерного распределения пластиначатых выделений в матрице возникает однородное поле напряжений внутри кристаллов и средняя плотность сил соответ-

стствует распределению поверхностных сил. С увеличением в определенном объеме кристаллов количества включений второй фазы будет расти также суммарная поверхностная энергия на межфазных границах⁸³

$$\Delta\sigma = G_c g^2 \Delta c^2 d A_S^2 + \frac{\gamma A_S^3}{l_d},$$

здесь $g = da/dc$ — производная, характеризующая когерентность перехода на межфазной границе, a — параметр решетки матрицы, $\Delta c \cong \Delta\gamma^\#$ — разность концентраций частиц в фазах, пропорциональная пересыщению, A_S — площадь пластинчатых выделений, γ — поверхностное натяжение. Минимум $\Delta\sigma$ наблюдается при $\gamma = G_c A_S^{1/2}$. При образовании дислокаций несоответствия (ДН) на межфазных границах, а также благодаря усилению диффузии атомов примесей в поле упругих напряжений частиц второй фазы идет релаксация напряжений в гетерофазной структуре. Создание при этом резкого концентрационного профиля примесей в приповерхностном слое пластинчатых выделений и возникающий соответственно дилатационный эффект вызывают дополнительное натекание примесей в эту зону — реализуется автокаталитический процесс роста включений.

Полученная в континуальном приближении в рамках линейной теории упругости физическая картина распределения напряжений в матрице и вблизи межфазных границ практически адекватна изображениям по распределению дислокаций у поверхностей раздела. В непосредственной близости от поверхности имеются зоны резкого снижения уровня напряжений и концентрации элементарных носителей деформации, а дальше они резко повышаются. Фоновые значения σ и ρ_d достигаются на расстояниях, больших размера дислокации (> 1 мкм). Из изложенного ясно, что супермелкозернистые материалы с размером зерна ≤ 1 мкм будут обладать уникальными физико-химическими характеристиками и повышенной коррозионной стойкостью.

Сферические включения. Кроме пластинчатых выделений внутризеренную гетерогенность вызывают сферические включения.

Рассмотрим возникновение напряжений в матрице вблизи сферических дисперсных частиц (ДЧ) без учета химической природы последних. Континуальная теория для оценки напряжений вблизи единичных частиц субатомных размеров хорошо разработана и изложена в работе⁸⁴. Введение в кристаллы ДЧ объемом V и поверхностью A_S сопровождается увеличением объема конечного кристалла на ΔV и возникновением поля напряжений. При однородном распределении N дисперсных частиц среднее напряжение

$$\langle\sigma\rangle = \frac{N}{V} P_d$$

и средняя деформация

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{N}{V} A_S P_d$$

(здесь P_d — тензор силовых диполей, характеризующий силовую направленность воздействия ДЧ на матрицу) обратно пропорциональны объему ДЧ; при высоких соотношениях NA_S/V величина $\langle\varepsilon\rangle$ должна возрастать. Последнее характерно для ДЧ, однородно распределенных в изотропных матрицах. Однако, как нетрудно заметить, среднее напряжение $\langle\sigma\rangle$ с уменьшением объема ДЧ падает: снижение уровня напряженного состояния гетерофазного материала, равно как и создание однородной деформации, естественно, должно способствовать повышению его коррозионной стойкости, поскольку коррозионное разрушение металлов связано с разрывом связей М—М. Для ультрадисперсных частиц, по-видимому, также можно ограничиться континуаль-

ным приближением, так как необходимость в использовании микроскопической теории решетки возникает для дефектов мезоуровня с размерами менее 50 атомных радиусов (6–8 нм) — коагуляций вакансий, кластеров чужеродных атомов, дислокаций и дисклинаций.

Рассмотрим ансамбль ДЧ в изотропной матрице, в которой изменяются как расстояние между ДЧ, так и сами размеры ДЧ. Такая ситуация характерна для реальных гетерофазных материалов. Напряжения вблизи единичного точечного источника действуют радиально и пропорциональны x^{-1} , здесь x — расстояние от ДЧ. Если рассматривать ДЧ как точечный источник напряжений с координатами (0,0), то напряжения в этой точке (рис. 13) можно выразить соотношением

$$\sigma_{xy} = \frac{A}{\sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2}},$$

где A — константа, зависящая от материала матрицы. Для нескольких источников с координатами (x_n, y_n) действует принцип суперпозиции и суммарное напряжение (σ_Σ) можно записать в виде

$$\sigma_\Sigma = A \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}}. \quad (53)$$

При подсчете суммы в формуле (53) поступим следующим образом. Поскольку на ДЧ с координатами (0,0) наибольшее влияние оказывают ближайшие частицы, то можно считать, что они расположены на окружности радиуса R (см. рис. 13), либо на круговой синусоиде.

Тогда напряжения в матрице ($\sigma_{x,y}$) записываются в виде

$$\sigma_{x,y} = A \int_0^{2\pi} \frac{dA_S}{\sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2}}. \quad (54)$$

В параметрической форме

$$\xi = R \cos t, \quad \eta = R \sin t.$$

Отсюда $dA_S = R dt$. Подставив последние выражения в формулу (54), получим

$$\sigma_{x,y} = A \int_0^{2\pi} \frac{R dt}{(x - R \cos t)^2 + (y - R \sin t)^2}. \quad (55)$$

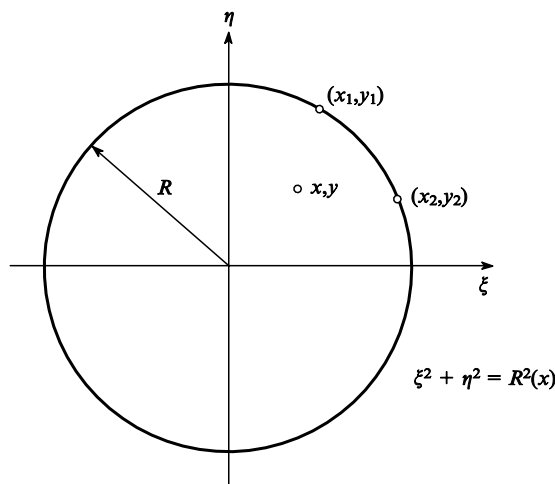


Рис. 13. Модель расположения дисперсных частиц в матрице

Так как расположение системы координат (см. рис. 13) позволяет считать параметры точки (x, y) , в которой оцениваются напряжения, достаточно малыми, подынтегральную функцию в формуле (55) можно разложить в ряд по x и y

$$f(x, y) = f(0, 0) + \frac{\partial f}{\partial x}(0, 0)x + \frac{\partial f}{\partial y}(0, 0)y + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}x^2 + 2\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}xy + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}y^2 + (0) \left[(\sqrt{x^2 + y^2})^3 \right]. \quad (56)$$

Записав производные для термов подынтегральной функции $f(x, y)$, подставив их в выражение (56) и проинтегрировав его для напряжения $\sigma_{x,y}$, получим

$$\sigma_{x,y} = 2\pi A + \frac{4\pi A}{R^2}(x^2 + y^2). \quad (57)$$

Проанализируем соотношение (57), учитывая, что R — величина фиксированная. При $0 < x < R$, $0 < y < R$, если $x \rightarrow 0$, то $\sigma_{x,y} \rightarrow 2\pi A$; если $x \rightarrow R$, то $\sigma_{x,y} \rightarrow 10\pi A$.

Таким образом, напряжения возрастают в 5 раз с увеличением расстояния от ДЧ и достигают максимальных значений вблизи $x = R$.

Для сферических ультрадисперсных частиц напряжения могут изменяться по менее сильному закону, пропорционально x^{-2} , а не x^{-1} . В этом случае преобразование уравнения вида (54) приводит к выражению

$$\sigma_{x,y} = \frac{AR}{\sqrt{(x^2 - R^2) + 2y^2x^2}} \left(\frac{\pi}{2} + \arctg \frac{Ry}{(x^2 - R^2) + 2y^2x^2} \right), \quad (58)$$

анализ которого показывает, что напряжение на сфере существенно меньше. При $x = 0$, $y = 0$

$$\sigma_{x,y} = \frac{\pi}{2} A,$$

а при $x = R$, $y = R$

$$\sigma_{x,y} = \frac{3\pi A}{4R^3}.$$

Численное исследование уравнений (56) и (57) для разумных соотношений значений радиуса ДЧ и величины $R = 10^4$ нм (соизмеримо с размером зерна обычно применяемых в технике металлов) показывает, что при затухании напряжений по закону x^{-1} (рис. 14,а) величина σ на сфере, где располагаются окружающие ДЧ, велика. С уменьшением размеров ДЧ напряжения быстро уменьшаются — наибольшее упрочнение матрицы достигается при $x = 0.5 R$ (рис. 14,а, кривая 7). При затухании напряжений по закону x^{-2} (рис. 14,б) уровень напряжений в матрице на два порядка меньше, чем в первом случае, однако σ сильно возрастает вблизи ДЧ. При этом рост напряжений существенно зависит от размеров ДЧ: чем меньше радиус частиц, тем резче деформационный профиль (см. рис. 14,б, кривые 1–3). Однако в матрице, равномерно насыщенной частицами, напряжения меняются слабо (см. рис. 14,б, кривая 7).

Таким образом, с уменьшением размеров ДЧ общий уровень напряжений в матрице снижается, и они локализуются вблизи ДЧ.

Напряжения вблизи ДЧ релаксируют, образуя в матрице дислокации несоответствия (ДН). Благодаря этому процессу на границе раздела ДЧ—матрица повышается плотность дислокаций ρ_d , образуются микродвойники (процесс обычно наблюдается в эксперименте при исследовании тонких фольг методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ)). Континуальная оценка напряженного состояния вблизи границы раздела ДЧ—матрица не противоречит рас-

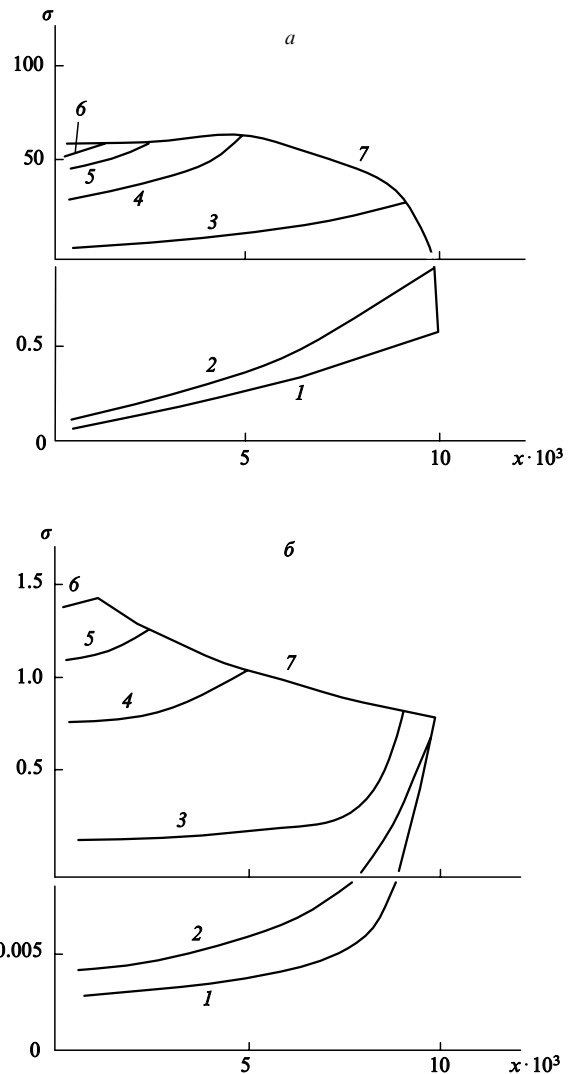


Рис. 14. Зависимость напряжений в матрице от размеров ДЧ и расстояния между ними.

Погасание напряжений по законам X^{-1} (а) и X^{-2} (б); r , нм: 1 — 20, 2 — 30, 3 — 10^3 , 4 — $5 \cdot 10^3$, 5 — $7.5 \cdot 10^3$, 6 — $9 \cdot 10^3$, 7 — уровень напряжений на сфере радиусом $R = 10^4$ нм

четной модели и эксперименту по РД вблизи границы зерна, изложенным выше. Экстремальный характер напряжений в изотропной матрице способствует возникновению вблизи границы раздела зон с пониженной плотностью дефектов.

Равновесная концентрация примесей в матрице вблизи сферической частицы радиусом r отвечает уравнению Гиббса — Томсона. Запишем это уравнение в следующей форме:

$$c_r(x, t) = c_\infty \exp \frac{2\gamma_{SL}\Omega}{rRT},$$

где c_∞ — концентрация примесей на межфазной границе включение — матрица в случае плоской поверхности, когда $r \rightarrow \infty$ и $K_M = 0$. Анализ Лифшица и Слезова⁸⁵ показал, что при определенном пересыщении $\Delta\gamma \neq c - c_\infty = \text{const}$ равновесию частицы с примесями вблизи нее соответствует значение

$$r_{cr} = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V},$$

где ΔG_V — изменение свободной энергии при переходе кристалл — жидкость. Если $r > r_{cr}$, частица растет, если $r < r_{cr}$ — деградирует. Уничтожение частиц малых размеров происходит в результате консеквативной реакции парных взаимодействий. Две частицы с массами m и n образуют новую с массой $(m+n) = k$; концентрация таких частиц при больших временах t равна⁸⁶

$$A_k(t) \sim \frac{A}{t(\ln t)^{k-1}},$$

где

$$A_k = \frac{(N-1)!}{(N-k)!}, k = 1, 2, \dots, N-1,$$

N — масса частицы (кластера) конечного объема.

Дислокации несоответствия, закрепляющиеся на ДЧ, служат путями диффузионного перемещения примесей от деградирующих частиц с малым радиусом к более крупным частицам. Проанализируем рост таких ДЧ в матрице. При равномерном распределении частиц (рассматривается, как и выше, объем матрицы радиусом R) на частицу действует сила $F = G_c/r$, суммарный вектор которой может быть случайным.

Если функция распределения частиц в объеме матрицы, ограниченном радиусом R , будет

$$f_0(R) = \frac{3}{r^3} R^2,$$

то общую функцию распределения можно записать как

$$\begin{aligned} g(x, y) dx dy dR &= g_1(\varphi, R) d\varphi dR = \frac{3}{r^3} R^2 dR \frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi = \\ &= \frac{3R^3}{2r^3 G_c} dR dx. \end{aligned} \quad (59)$$

Здесь φ — угол между заданным направлением и направлением силы, действующей на частицу.

Проинтегрировав уравнение (59) по всем R , получим выражение

$$f(x) = \frac{3}{2r^3 G_c} \int_0^r R^3 dR = \frac{3}{8} \frac{r}{G_c}, \quad (60)$$

которое действительно при $|x| < G_c/r$. Если $|x| > G_c/r$, то

$$f(x) = \frac{3}{2r G_c} \int_0^{G_c/|x|} R^3 dR = \frac{3}{8} \frac{G_c^3}{r^3 |x|^4}. \quad (61)$$

Можно экспериментально найти распределение напряжений вблизи заряженной частицы, т.е. до коррозионного испытания оценить характеристики этого напряжения. Например, среднее ожидаемое напряжение (MF)

$$\begin{aligned} MF &= \int_0^\infty x f(x) dx = \int_0^{G_c/r} x \frac{3}{8} \frac{r}{G_c} x dx + \\ &+ \int_{G_c/r}^\infty \frac{3}{8} \frac{G_c^3}{r^3} x^{-3} dx = \frac{3}{8} \frac{G_c}{r}, \end{aligned} \quad (62)$$

а средний разброс (DF) около этого значения

$$DF = \int_0^\infty (x - MF) f(x) dx = \frac{7}{64} \frac{G_c}{r^2}, \quad (63)$$

т.е. для определенного металла чем меньше размер ДЧ, тем выше уровень напряжений на межфазной границе. В терминах математической статистики вероятность превышения заданного напряжения

$$P(\beta \leq x < +\infty) = \int_\beta^\infty f(x) dx,$$

β имеет два крайних значения: если концентрация частиц мала $\beta < G_c/r$, то $P = 3\beta/16$; если наблюдается переполнение частицами объема радиусом R при $(\beta \geq G_c/r)$, то $P = G_c^3/8r^3\beta^3$.

Таким образом, при известной количественной зависимости между уровнем напряжений σ и скоростью коррозии i_{cor} можно определить вероятность изменения химического сопротивления металла.

Выше оценивались $\sigma_{x,y}$ относительно частицы находящейся внутри сферы, на которой расположены окружающие ДЧ. Суммарные напряжения возникают в результате суперпозиции $\sigma_{x,y}$ от ансамбля ДЧ, при этом экстремальные значения $\sigma_{x,y}$ внутри сферы соответствует $x = 0.5 R$, как в случае затухания напряжений как по зависимости X^{-1} , так и по зависимости X^{-2} . Следует заметить, что электрические характеристики поверхности с периодическими неоднородностями в приповерхностном слое металла имеют экстремум при $x = 0.5 r$.

Таким образом, анализ показывает, что внутри сферы будет область с экстремальным уровнем напряжений. Наименьшей коррозионной стойкостью обладают гетерофазные материалы, у которых соотношения размеров зерна и ДЧ будут удовлетворять условию $x = 0.5 R$. Такие ситуации могут возникать при эксплуатации в коррозионно-активных средах двухфазных сплавов или феррит-перлитных сталей, а также при локальном образовании гидридов в матрице, когда в процессе наводороживания будет происходить рост частиц второй фазы и внезапное увеличение скорости коррозии.

Релаксация напряжений вблизи ДЧ реализуется так же в результате дислокационного переноса примесей, т.е. за счет локальных изменений химического состава. Дислокационный перенос зависит от подвижности дислокаций (V), которая, в свою очередь, связана с их плотностью простым соотношением

$$V = \frac{\dot{\epsilon}}{\rho_d b}, \quad (64)$$

где $\dot{\epsilon}$ — скорость деформирования кристалла. Из формулы (64) следует, что увеличение ρ_d (например, от 10^4 до $5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$) должно существенно (в 10^5 раз) снижать подвижность при $\dot{\epsilon} = \text{const}$. Причем, $\dot{\epsilon}$ в случае наводороженного металла должна быть в докоттрелловской области, т.е. V не должна превышать V_{cr} ($V_{cr} \leq 4 D_{Dr}^{-1}$, r_d — радиус коттрелловской атмосферы примесных атомов на дислокационной трубке), когда дислокации вырываются из атмосфер примесных атомов. Благоприятные условия для релаксации напряжений и перераспределения примесей складываются при повышенных температурах и малых скоростях деформации. Для сплавов железа — это изотермические выдержки при $T = 400 \text{ К}$ и $t > 6 \text{ кс}$.

Неравномерное распределение ДЧ в матрице и, следовательно, чередование зон с различным напряженным состоянием, увеличивает опасность внезапного разрушения при высоких степенях локализации коррозионного процесса.

VII. Заключение

В последнее время в физической химии поверхностных межфазных процессов проявляется устойчивый интерес к изучению влияния структуры межфазных границ на процессы

переноса заряда и вещества. Аномалии химической активности границ зерен по сравнению с поверхностями кристаллов, имеющими дефекты строения иной структурной иерархии, обусловлены их особым строением. Эти аномалии могут быть использованы в электрокатализе, электросинтезе органических соединений, защите металлов от коррозионного разрушения.

Рассмотрение коррозионной системы металл—электрод с учетом влияния дефектов металла различного структурного уровня (от точечных до объемных) показывает, что количественная оценка эффекта собственно растворения так же должна проводиться на разных уровнях. Если точечный дефект или единичная дислокация вызывают локальное искажение решетки, быстро и резко затухающее вблизи дефекта, то это способствует усилению локальной формы коррозии, — образуется ямка травления (в случае границы зерна — канавка травления, а на границе раздела ДЧ—мат-рица может развиваться щелевая коррозия). Упругие деформации от границ зерен и включений захватывают уже все тело зерна и ближайшие группы зерен. В последнем случае рассмотрение влияния дефектов на коррозию становится возможным в континуальном приближении с применением теории упругости.

По-видимому, следует ожидать появления работ по регулируемым химическим реакциям на хорошо аттестованных поверхностях би- и трикристаллов. Это открывает новые возможности для направленного синтеза новых химических продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Университеты России. Химия» (проект 51).

Литература

- W.A.T.Clark, C.J.McMahon, R.H.Wagoner, R.P.Wei. *Mater. Sci. Eng.*, **83**, 205 (1986)
- R.H.Jones. In *4th Int. Conf. Hydrogen Eff. Mater. Behav. (Program and Absrt)*, Jackson Lake, Wyo., 1989. P. 14
- О.Н.Маркова, Н.Д.Томашов, Г.П.Чернова. *Защита металлов*, **29**, 409 (1993)
- Г.В.Халдеев. *Ингибирование растворения металлов*. Наука, Москва, 1993
- H.Gleiter. In *Atom Fract. Proc. NATO. Adv. Res. Inst. Calcatod*, 1983. P.433
- R.W.Baluffi, P.D.Bristowe. *J. Phys.*, **46**, 267 (1985)
- Grain Boundary Structure and Properties*. (Eds G.A.Chadwick, D.A.Smith). Acad. Press, New York, 1976
- А.Н.Орлов, В.Н.Переверзнев, В.В.Рыбин. *Границы зерен в металлах*. Металлургия, Москва, 1980
- Б.С.Бокштейн, Ч.В.Копецкий, Л.С.Швиндлерман. *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах*. Металлургия, Москва, 1986
- Б.С.Бокштейн, Ч.В.Копецкий, Л.С.Швиндлерман, А.Н.Орлов, Л.М.Клингер, Д.А.Горбунов, В.М.Ивлев, Ю.М.Мишин, И.М.азумовский, С.З.Бокштейн, А.Н.Алешин, С.И.Прокофьев, Б.Б.Страумал, В.Е.Фрадков. *Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах*. Наука, Москва, 1988
- A.P.Sutton. *Int. Met. Rev.*, **29**, 377 (1984)
- К.Сангвал. *Травление кристаллов. Теория и эксперимент*. Мир, Москва, 1990
- L.Beaunier, M.Froment, C.Vignaud. *Electrochim. Acta*, **25**, 1239 (1980)
- L.Beaunier, M.Froment, C.Vignaud. *J. Electroanal. Chem.*, **119**, 125 (1981)
- R.A.Marcus. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964)
- Дж.Хирт, И.Лоте. *Теория дислокаций*. Атомиздат, Москва, 1972
- Л.В.Спивак, Н.Е.Скрябина, М.Я.Кац. *Водород и механическое последствие в металлах и сплавах*. Изд-во Пермск. ун-та, Пермь, 1993
- M.McLean, E.K.Hondros. In *Surface Mobilities Solid Mater. : Fundam. Concepts and Appl. Proc. NATO. Adv. Study Inst.* Les Arcs, New York, 1983. P.459
- Р.Додд, Дж.Эйлбек, Дж.Гиббон, Х.Моррис. *Солитоны и нелинейные волновые уравнения*. Мир, Москва, 1988
- Б.И.Смирнов. *Дислокационная структура и упрочнение кристаллов*. Наука, Ленинград, 1981
- К.А.Чишко. *Физика тв. тела*, **23**, 3028 (1981)
- Г.В.Халдеев, Л.А.Тимофеева, В.В.Кузнецов. *Поверхность*, **3(3)**, 119 (1984)
- В.Б.Федосеев. *Поверхность*, **8(17)**, 114 (1990)
- Г.В.Халдеев, А.Б.Волынец. *Изв. АН СССР. Металлы*, (3), 134 (1984)
- А.Б.Волынец. *Наследованная механика дислокационных ансамблей. Компьютерные модели и эксперимент*. Изд-во Пермск. ун-та, Пермь, 1990
- J.I.Dickson, S.Turenne, H.Bande, G.L.Esperance. *Mater. Sci. Eng.*, **89**, L31 (1987)
- А.В.Певнева, Г.В.Халдеев, В.В.Кузнецов. *Защита металлов*, **12**, 50 (1976)
- D.M.Drazic. *Mod. Aspects Electrochem.*, **19**, 69 (1989)
- T.Ohnori. *Denki Kagakuyobi Fogyo Butsure Kagaku*, **56(3)**, 181 (1988)
- L.-B.Le, O.Bittori. *J. Chem.*, **66**, 1525 (1988)
- Г.В.Халдеев, С.М.Решетников, В.Ф.Князева, В.В.Кузнецов. *Журн. прикл. химии*, **53**, 1298 (1980)
- И.К.Маршаков, А.Ф.Введенский, В.Ю.Кондрашин, Г.А.Бокков. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Изд-во ВГУ, Воронеж, 1988
- А.Н.Кузюков. *Защита металлов*, **30**, 166 (1994)
- К.Феттер. *Электрохимическая кинетика*. Химия, Москва, 1967
- В.И.Арнольд. *Теория катастроф*. Наука, Москва, 1990
- P.J.Ortoleva. *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 621 (1983)
- O.Peschke, M.U.Kleinke, F.Galembeck, M.A.Tenan. *Langmuir*, **6**, 829 (1990)
- М.Н.Полукаров. *Журн. прикл. химии*, **21**, 611 (1948)
- Г.В.Халдеев, В.В.Камелин. *Докл. АН СССР*, **310**, 653 (1990)
- Г.В.Халдеев, В.В.Камелин. *Успехи химии*, **61**, 1623 (1992)
- Y.Wang, S.L.Hudson, N.I.Jaeger. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 485 (1990)
- A.J.Pearlstein, J.A.Johnson. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1290 (1989)
- А.Д.Конюхов, В.Е.Конюхов. *Защита металлов*, **30**, 212 (1994)
- Дж.Марсен, М.МакКракен. *Бифуркация рождения цикла и ее приложения*. Мир, Москва, 1980
- W.W.Mullins. *J. Appl. Phys.*, **28**, 333 (1957)
- В.В.Покропивный, В.В.Скороход. *Докл. АН УССР. Сер. А*, (12), 68 (1987)
- W.W.Mullins. *Trans. Metall Soc. AIME*, **218**, 354 (1960)
- L.Ratke, H.J.Fogel. In *Proc. VIIth Eur. Symp. Mater. and Fluid Sci.*, London, 1989. P. 497
- H.L.Huang, J.S.Yang. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 1487 (1987)
- Z.B.Pfeil. *Proc. Roy. Soc., Math. Phys. Sci., A*, **112**, 182 (1926)
- T.Mimaki, Y.Narazawa, S.Hashimoto, S.Miura. *Met. Abstr. Light Met. Alloys*, **24**, 72 (1991)
- M.Yamashita, T.Mimaki, S.Hashimoto, S.Miura. *Met. Abstr. Light Met. Alloys*, **24**, 69 (1991)
- M.Yamashita, M.Yoshioka, T.Mimaki, S.Hashimoto, S.Miura. *Met. Abstr. Light Met. Alloys*, **24**, 75 (1991)
- H.Vehoff, H.Stenzel, P.Neumann. *Z. Met. kd.*, **78**, 550 (1987)
- D.Wolf. *Physica*, **131B**, 53 (1985)
- Th.Karakostas, G.L.Bleris, J.G.Antonopoulos. *Phys. Techn. Semi-cond.*, **73**, 26 (1979)
- В.М.Княжева. В кн. *Новые достижения в области теории и практики противокоррозионной защиты металлов*. Наука, Москва, 1981. С. 49
- P.Merino, X.R.Novoa, G.Pena, E.Porto, L.Espada. *Mater. Sci. Technol.*, **9**, 168 (1993)
- В.М.Мильман. Дис. ... канд. хим. наук. НИФХИ, Москва, 1991
- G.S.Was. *Corrosion (USA)*, **46**, 319 (1990)
- Э.Т.Шаповалова, М.Ю.Устименко. *Защита металлов*, **29**, 231 (1993)
- V.Kain. In *Workshop Failure Anal., Corros. Eval. and Metallography, Bombay, 1992: FACORMET-92*. Bombay, 1992. P.107

63. T.-J.Chuang, K.I.Kagawa, J.R.Rice, L.B.Sills. *Acta Metall.*, **27**, 265 (1979)
64. G.Sundararajan, P.G.Shewmon. *Met. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, **12A**, 1761 (1981)
65. А.М.Клингер. *Поверхность*, **2**(4), 17 (1983)
66. Ph.Joel. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 51 (1992)
67. B.Landa, H.K.Birubbaum. *Acta Metall.*, **35**, 2537 (1987)
68. A.B.Shein, G.V.Khaldeyev. In *4th Int. Conf. Hydrogen Eff. Mater. Behav., Jackson Lake*, 1989. P.18
69. G.C.Pain, F.W.Averill. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 234 (1987)
70. M.Hashimoto, Y.Ishida, R.Yamamoto, M.Doyama, T.Fujiwara. *Scr. Metall.*, **16**, 267 (1982)
71. H.J.Grabke. In *Chem. and Phys. Fract. : Proc. NATO Adv. Res. Workshop*. Bad Reichenhall, 1987. P.388
72. K.Yamanaka. *Corros. Eng.*, **41**, 461 (1992)
73. I.Olefjord, C.R.Clayton. *ISIJ Int.*, **31**, 134 (1991)
74. R.F.A.Jargelins-Petterson. In *12th Scand. Corros. Congr. and EUROCORR'92*. Espoo, 1992. P.119
75. W.Schwenk. *Stahl Eisen*, **111**, 114 (1991)
76. U.Erb, H.Gleiter, G.Schurtzgebet. *Acta Metall.*, **30**, 1377 (1982)
77. R.Maurer, U.Erb, H.Gleiter. *Mater. Sci. Eng.*, **63**, L13 (1984)
78. B.W.Bennett, H.W.Pickering. *Met. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, **18**, 1117 (1987)
79. Г.В.Халдеев, В.Ф.Князева, А.Б.Волынцев, Л.В.Спивак. *Защита металлов*, **15**, 717 (1979)
80. А.В.Галина, В.Е.Фрадков, Л.С.Швиндлерман. *Поверхность*, **6**(1), 100 (1988)
81. В.В.Кузнецов, Г.В.Халдеев, В.И.Кичигин. *Наводороживание металлов в электролитах*. Машиностроение, Москва, 1993
82. Л.Т.Бережницкий, Н.Г.Сташук. *Физ. -хим. механика материалов*, **18**, 61 (1982)
83. А.И.Китайгородский. *Смешанные кристаллы*. Наука, Москва, 1983
84. Г.Лейбфрид, Н.Бройер. *Точечные дефекты в металлах*. Мир, Москва, 1981
85. И.М.Лифшиц, В.В.Слезов. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **35**, 479 (1958)
86. S.Redner, D.Ben-Avraham, B.Kahng. *J. Phys. A, Math. Gen.*, **20**, 1231 (1987)

PHYSICAL CHEMISTRY OF THE GRAIN BOUNDARIES DISSOLUTION IN METAL CRYSTALS

G.V.Khaldeev

A.M.Gorkii State University of Perm'

15, Ul. Bukireva, 614600 Perm', Russian Federation, Fax +7(3422)33-8014

New theoretical and experimental data on the processes of grain boundary dissolution in metal crystals are reviewed. The original effects while transcrystalline dissolution are considered. The analysis of main models and the description of localization mechanism in dissolution processes at interface polycrystal boundaries are presented.

Bibliography — 86 references.

Received 8th August 1994