

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.193-001.18

К ВОПРОСУ ВЫБОРА КРИТЕРИЯ ПИТТИНГОСТОЙКОСТИ
НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

© 2010 г. К. Р. Таранцева*, В. С. Пахомов**

* Пензенская государственная технологическая академия
440605, г. Пенза, пр. Байдукова, 1-а,
E-mail: kr@pgta.ac.ru

** Московский государственный университет инженерной экологии
107066, г. Москва, ул. Старая Басманная, 21/4, E-mail: pakhomov@msuie.ru

Поступила в редакцию 21.04.2008 г.

Проведен сравнительный анализ используемых в настоящее время критериев питтингостойкости нержавеющей стали и рассматриваемого в работе критерия – потенциала образования солевой пленки. Показано, что потенциал образования солевой пленки позволяет объяснять осцилляции тока, являющиеся характерным признаком питтинговой коррозии, и достаточно точно прогнозирует границы питтингостойкости нержавеющей стали. Комплексное использование существующих и предлагаемого критерия питтингостойкости позволяет более четко разделить возможные состояния пассивной пленки на три области: область пассивного состояния или устойчивой пассивности, где вероятность образования и развития ранее возникших питтингов равна нулю; область метастабильного состояния или неустойчивой пассивности, в которой имеется ненулевая вероятность существования ранее возникших питтингов и зарождения новых, репассивирующихся питтингов; область питтингообразования, где возможно образование и стабильный рост питтингов.

PACS:

Для оценки питтингостойкости нержавеющей стали в настоящее время используются базисы питтингостойкости [1], характеризующие степень устойчивости пассивной пленки на металле и границы потенциалов, в которых сохраняется это состояние. Положительное значение базиса питтингостойкости соответствует состоянию устойчивой пассивности металла и невозможности зарождения питтингов в этих условиях.

В качестве основного базиса $\Delta E_{\text{мин}}^{\text{пс}}$ используется базис, определяемый как разность минимального гальваностатического потенциала питтинговой коррозии $E_{\text{пк}}^{\text{мин}}$ и потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$. При этом за минимальный гальваностатический потенциал принимается потенциал, при котором обеспечивается устойчивое функционирование ранее начавшейся питтинговой коррозии. В качестве дополнительных базисов питтингостойкости $\Delta E_{\text{по}}^{\text{пс}}$ и $\Delta E_{\text{рп}}^{\text{пс}}$ используются базисы, определяемые на основе потенциалов образования $E_{\text{по}}$ и репассивации $E_{\text{рп}}$ питтингов, т.е. потенциалов, при которых питтинги уже могут зародиться при повышении потенциала и еще могут развиваться при его понижении.

$$\Delta E_{\text{мин}}^{\text{пс}} = E_{\text{пк}}^{\text{мин}} - E_{\text{кор}}$$

$$\Delta E_{\text{по}}^{\text{пс}} = E_{\text{по}} - E_{\text{кор}} \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{рп}}^{\text{пс}} = E_{\text{рп}} - E_{\text{кор}}$$

Опыт показывает, что базисы питтингостойкости, определенные с помощью этих потенциалов не всегда позволяют корректно устанавливать границы питтингостойкости материалов. Это связано с тем, что потенциалы $E_{\text{пк}}^{\text{мин}}$, $E_{\text{по}}$, $E_{\text{рп}}$, $E_{\text{кор}}$ сильно зависят от методики измерений, имеют большой разброс значений и отличаются нестабильностью во времени. Кроме того, имеется ряд методических трудностей при определении этих потенциалов [2–17].

Так, для нержавеющей стали значение минимального гальваностатического потенциала питтинговой коррозии $E_{\text{пк}}^{\text{мин}}$ сильно зависит от плотности поляризующего тока. Кроме того, на кривой потенциал-время нередко имеются колебания потенциала, затрудняющие определение значения минимального гальваностатического потенциала питтинговой коррозии. Во многих случаях гальваностатический метод поляризации не выявляет области потенциалов активного растворения, селективного растворения компонентов сплава и ограни-

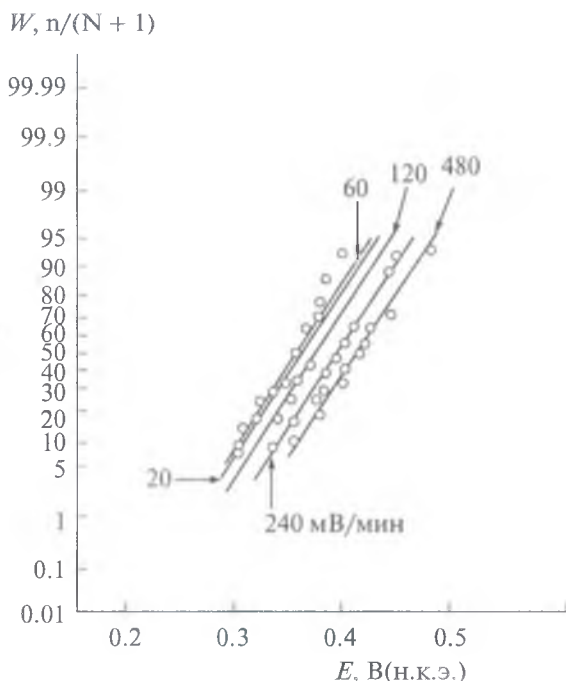


Рис. 1. Потенциал питтингообразования и вероятность питтингообразования на стали 304 в 3.5% NaCl при различных скоростях изменения потенциала (мВ/мин): 1 — 20; 2 — 60; 3 — 120; 4 — 240; 5 — 480 [19].

чения области питтинговой коррозии со стороны положительных потенциалов, знание которых необходимо для полной оценки питтингостойкости металла [1, 18].

Величины потенциалов питтингообразования и репассивации зависят от способа измерения их (рис. 1) [5, 6, 19, 20]. Определение этих потенциалов часто затруднено тем, что на анодных кривых, соответствующие им точки перегиба малозаметны или имеется несколько ступенчатых изменений тока.

Потенциал питтингообразования $E_{по}$, определяемый как потенциал, положительнее которого начинается устойчивый рост плотности тока, при обычных температурах и невысоких концентрациях активирующих ионов может превышать критический потенциал питтингообразования $E_{кр}^{по}$ на сотни милливольт [20], поскольку отражает не только термодинамику процесса инициирования питтинга, но и кинетические затруднения его:

$$E_{по} = E_{кр}^{по} + \Delta E, \quad (4)$$

где ΔE — перенапряжение процесса питтингообразования, зависящее не только от химической природы активатора, природы металла и состава фонового электролита, определяющих структуру и дефектность образуемых поверхностных пленок [6], но и от методики измерения [4].

Значительное превышение измеряемого на практике потенциала питтингообразования над

критическим потенциалом питтингообразования объясняется также продолжительным инкубационным периодом питтинговой коррозии. Однако, завершение этого периода или хотя бы кратковременное воздействие какого-либо усиливающего фактора (повышение температуры, концентрации активирующих ионов, механические повреждения и др.) могут привести к существенному изменению измеряемой величины $E_{по}$.

Главный же недостаток существующего подхода состоит в том, что он не характеризует в полной мере природу питтингообразования, и в частности, осцилляции тока, являющиеся характерным признаком питтинговой коррозии. Осцилляции тока наблюдаются в областях потенциалов, определенных данными методами как области пассивного состояния [2, 5, 10]. Это указывает на необходимость поиска других критериев, вытекающих из природы питтинговой коррозии и позволяющих точнее прогнозировать процесс питтингообразования.

Вместе с тем, сравнительно давно показана связь процесса возникновения питтингов с образованием солевой пленки на поверхности металла [21–26]. Образование солевых пленок в процессе депассивации металлов наблюдали многие исследователи [9, 27–30]. Показано [5, 9, 31, 32], что осцилляции тока, объясняемые обычно процессами образования и растворения солевой пленки, появляются при потенциалах, превышающих потенциал образования солевой пленки.

Электрохимические импедансные исследования подтвердили, что с момента выпадения солевой пленки стабилизируется растворение металла в питтинге, а вероятность самопроизвольной репассивации резко сокращается. Для репассивации такого стабильно действующего питтинга необходимо понизить потенциал внешней поверхности (устья питтинга), по крайней мере, на величину омического падения потенциала в солевой пленке [6, 9, 33].

Авторами [5] экспериментально определены потенциалы образования солевых пленок $E_{сп}$ для никеля и нержавеющей стали 302 в хлоридсодержащих растворах. Отмечено, что в области потенциалов $E < E_{сп}$ переход от оксидной пленки к солевой кинетически затруднен, и в этой области, депассивированные по какой-либо причине участки поверхности, повторно пассивируются, т. е. это область потенциалов стабильной пассивности. При $E > E_{сп}$ пассивная пленка нестабильна и склонна замещаться солевой пленкой (так называемая “область метастабильной пассивности”). В этом свете вполне объяснимо, почему осцилляции тока появляются при потенциале, несколько превышающем $E_{сп}$.

Согласно современной концепции пассивности и питтингообразования, предложенной Я.М. Колотыркиным, молекулы воды при пассивации, подвергаются хемосорбционному распаду и являются основным источником пассивирующего кислоро-

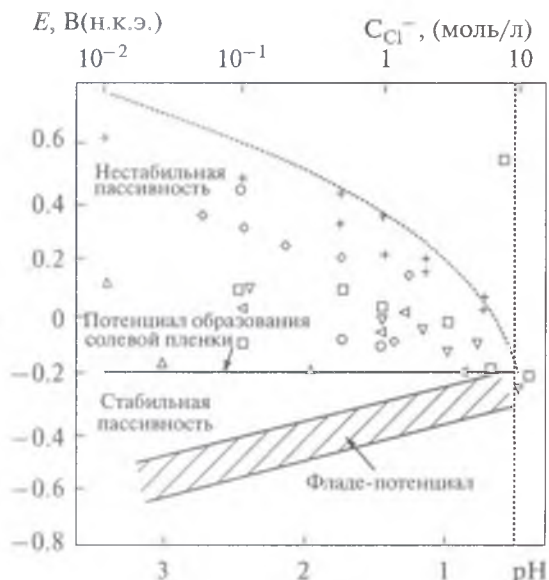


Рис. 2. Области потенциалов стабильной и метастабильной пассивности стали 302 по данным: “+” – [34], “○” – [14], “◇” – [6]; “□” – [15]; “△” – [4]; “●” – [35]; “◁” – [36]; “▲” – [37]; “■” – [5]; “◆” – [38]; “▼” – [39].

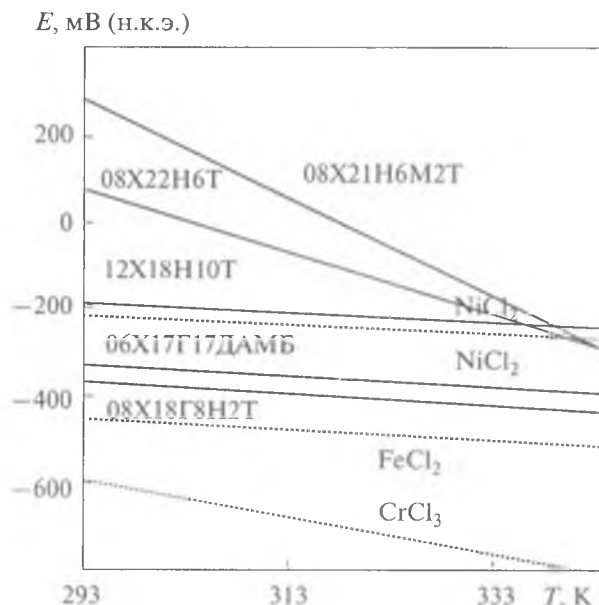


Рис. 3. Потенциалы образования солевых пленок различных сталей и термодинамические потенциалы образования $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CrCl_3$ в 1 М NaCl в зависимости от температуры [41].

да. С появлением хемосорбированного кислорода характерная для активного электрода двухслойная аква-металлическая фаза перерождается, и ее металлический слой постепенно превращается в оксидный. С повышением потенциала изначально возникший на металле хемосорбированный слой кислорода отодвигается от него растущей между ними оксидной пленкой.

Локальное замещение хемосорбированного слоя кислорода адсорбированными ионами хлора (возможное при потенциалах положительнее критического потенциала) приводит к прекращению роста оксидной пленки в этих местах, а последующее образование смешанных адсорбционных комплексов (при достижении критической концентрации хлоридов на поверхности пассивной пленки) к ее растворению и замещению солевой пленкой на поверхности растворяющегося металла. Если плотность тока в питтинге уменьшается ниже определенной величины, при которой не обеспечивается критическая концентрация насыщения внутрипиттингового электролита продуктами растворения, в питтинге начинаются репассивационные процессы. Выпадение и растворение солевой пленки в питтингах вызывают флуктуации тока и потенциала, наблюдаемые при питтинговой коррозии и являющиеся ее характерным признаком.

Отрицательнее потенциала образования солевой пленки переход от оксидной пленки к солевой термодинамически маловероятен, и в этой области потенциалов депассивированные по какой-либо причине участки поверхности повторно пассивируются,

т.е. это область потенциалов стабильной пассивности. Положительнее потенциала образования солевой пленки пассивная пленка нестабильна и склонна замещаться солевой пленкой (“область метастабильной пассивности”).

Исследованиями [4, 5, 6, 14–17, 34–39] было показано, что потенциалы образования солевой пленки на нержавеющей сталях практически не зависят от величины pH раствора и объемной концентрации хлоридов и находятся в области потенциалов положительнее Фладе-потенциала, но отрицательнее потенциала питтингообразования (рис. 2).

Нашими исследованиями на примере различных марок нержавеющей сталей показано [40–51], что потенциалы образования солевых пленок указанных сталей положительнее Фладе-потенциала, но отрицательнее потенциалов питтингообразования и минимального гальваностатического потенциала питтинговой коррозии. Осцилляции тока во всех случаях появлялись при потенциалах положительнее потенциала образования солевой пленки (рис. 3).

Потенциалы образования солевых пленок всех исследованных сталей выше рассчитанных стандартных потенциалов образования хлоридов компонентов стали рассчитанных согласно [52, 53], однако имеют такую же зависимость от температуры и находятся в пределах области условий термодинамически возможного существования $FeCl_2$ на диаграмме потенциал- pH системы $Fe-Cl-H_2O$ [54] (рис. 4). Из диаграммы видно, что образование $FeCl_2$ возможно лишь при низких значениях pH ,

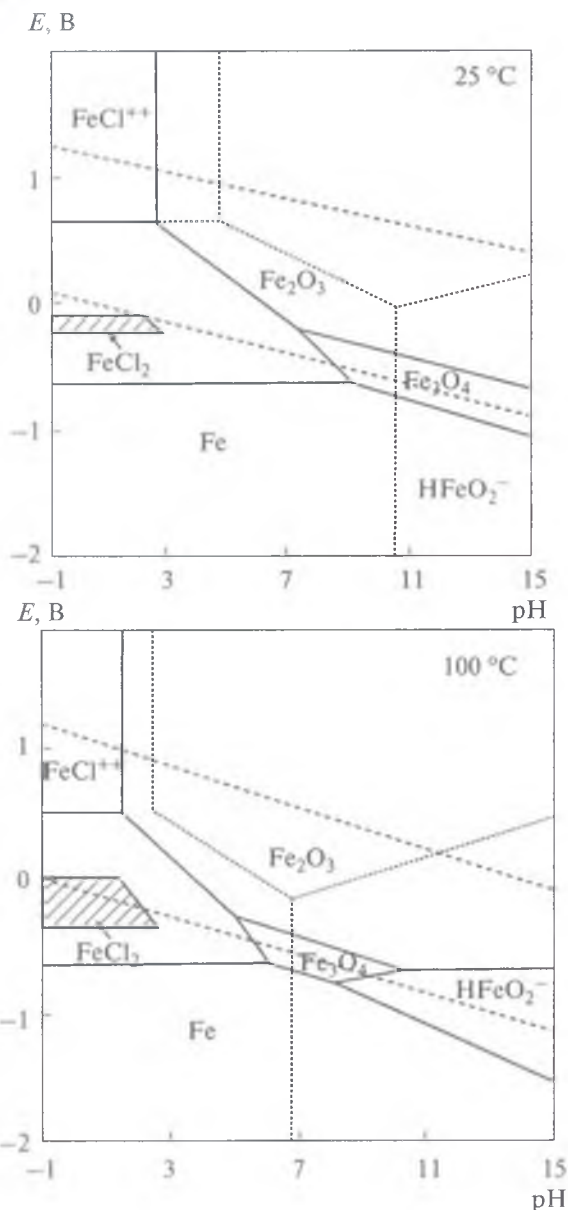


Рис. 4. Диаграмма состояния Fe–H₂O–Cl⁻ для 25°C (а) и 100°C (б) [54].

которые характерны для внутрипиттингового электролита. Именно образование и растворение солевой пленки из-за колебаний pH во внутрипиттинговом электролите (например, в результате его разбавления), может приводить к осцилляциям тока.

Судя по характеру температурной зависимости, солевая пленка на хромомарганцевых сталях 08X18Г8Н2Т и 06X17Г17ДАМБ состоит преимущественно из хлорида железа FeCl₂, а на хромоникелевой стали 12X18Н10Т из хлорида железа и никеля FeCl₂, NiCl₂.

Полученные результаты свидетельствуют о следующем. Скорость перехода катионов металла в

раствор зависит от легкости разрушения связей Me–Me в кристаллической решетке, Me–O – в оксидном слое и образования соли MeCl_m, а также прочностью хемосорбционной связи $\Delta H_{\text{алс}}$ кислорода с поверхностными атомами в сплаве.

Хром прочно адсорбирует кислород ($\Delta H_{\text{алс}} = 731$ кДж/моль), но металлические связи его разрушаются легко ($\xi_{\text{Cr-Cr}} = 84.5$ кДж/моль). Это облегчает образование как оксидной, так и солевой пленок. Если первоначально оксид или гидроксид хрома блокирует локальную коррозию, то из-за последующего гидролиза образующегося CrCl₃, происходит снижение pH в зоне растворения и активация хрома в интервале потенциалов, характерных для питтинговой коррозии, что подтверждают литературные данные. Исследованиями Pourbaix показано, что незначительные добавки (0.09 М) CrCl₃ в насыщенный (около 4.5 М, pH 3.8) раствор FeCl₂ снижают pH раствора до 1.0. По-видимому, с этим связано достижение критической величины pH во внутрипиттинговом электролите, необходимой для поддержания стабильного роста питтинга на нержавеющих сталях. Действительно, если хром отвечает за пассивацию сплава, то утрата им этих функций при pH ≤ 1 приводит к невозможности сохранения пассивного состояния металла внутри питтинга.

Вследствие гидролиза соли CrCl₃ и ее более высокой растворимости (7.6 моль л⁻¹), чем FeCl₂ (4.25 моль л⁻¹) не следует ожидать и пересыщения или высокой концентрации соли хрома во внутрипиттинговом электролите. По данным Issaks на хромоникелевой стали типа 18–10 солевая пленка обогащена железом и обеднена никелем, и особенно хромом. Поскольку образование FeCl₂ возможно лишь при низких значениях pH, которые характерны для внутрипиттингового электролита, то можно предположить, что изменения pH во внутрипиттинговом электролите (например, в результате его разбавления) приводят к периодическому образованию и растворению солевой пленки и, соответственно, к осцилляциям тока и потенциала.

Более положительные значения потенциала образования солевой пленки для сталей 08X22Н6Т и 08X21Н6М2Т обусловлены повышенным содержанием хрома в этих сплавах, что требует увеличения критической концентрации хлорид-ионов, необходимой для стабильного роста питтинга. Поэтому активация этих сплавов становится возможной лишь при более положительных потенциалах.

Наибольшее значение потенциала образования солевой пленки для 08X21Н6М2Т связано с наличием в ее составе молибдена, который пассивируется при более низких значениях потенциалов и pH, чем хром. Кроме того, молибден имеет более высокую прочность связей атомов в кристаллической решетке ($\xi_{\text{Mo-Mo}} = 132.1$ кДж/моль). Это приводит к снижению скорости растворения молибде-

а, и к затруднению достижения критической концентрации хлорид-ионов во внутрититинговом электролите.

Однако сам по себе потенциал образования солевой пленки позволяет лишь косвенно судить о питтингостойкости сталей, поскольку для ее оценки важна величина базиса питтингостойкости, определяемая из разности потенциала образования солевой пленки и потенциала коррозии металла.

Чем больше положительное значение базиса питтингостойкости (например, для сталей 08X21H6M2T и 08X22H6T при 298 К на рис. 5), тем шире область потенциалов, в которой может происходить восстановление пассивной пленки, при каких-либо ее повреждениях.

Если базис питтингостойкости имеет отрицательную величину (стали 08X18Г8Н2Т и 06X17Г17ДАМБ при 298 К на рис. 5) существует значимая вероятность образования питтинга. В этом случае комплексное использование существующих и предлагаемого критерия питтингостойкости позволит корректно подойти к выбору конструкционного материала.

Комплексное использование существующих и рассматриваемого критерия питтингостойкости позволяет четко разделить возможные состояния пассивной пленки на три области:

– область пассивного состояния или устойчивой пассивности, где вероятность образования и развития ранее возникших питтингов равна нулю (ограничена значениями Фладе-потенциала и потенциала образования солевой пленки);

– область метастабильного состояния или неустойчивой пассивности, в которой имеется ненулевая вероятность существования ранее возникших питтингов и зарождения новых, репассивирующихся питтингов (область строго ограничена потенциалом образования солевой пленки и минимальным гальваностатическим потенциалом питтинговой коррозии);

– область питтингообразования, где возможно образование и стабильный рост питтингов (область потенциалов, положительнее минимального гальваностатического потенциала питтинговой коррозии).

С учетом того, что коррозионная стойкость оборудования обусловлена сохранностью на его поверхности пассивной пленки, основным требованием при определении границ безопасной эксплуатации оборудования является полное исключение вероятности возникновения питтингов. Из всех рассмотренных критериев только потенциал образования солевой пленки позволяет однозначно определять область потенциалов, в которой пассивная пленка сохраняет свои защитные функции. Поэтому, с точки зрения определения сохранности пассивной пленки, этот критерий может рассматриваться в качестве оптимального критерия.

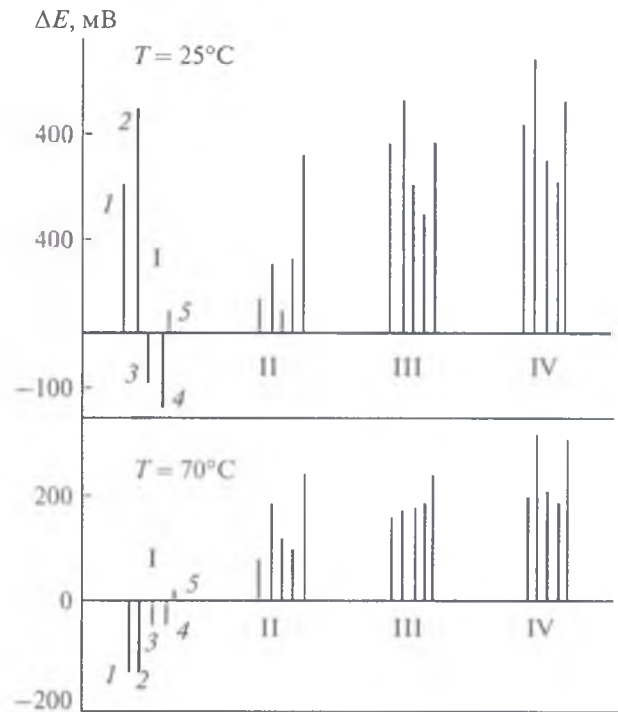


Рис. 5. Базисы питтингостойкости сталей 08X22H6T (1), 08X21H6M2T (2), 08X18Г8Н2Т (3), 06X17Г17ДАМБ (4) и 12X18Н10Т (5) в растворе 1М NaCl (рН 4.5) при 25 и $T = 70^\circ\text{C}$: I – $\Delta E_{\text{сн}}^{\text{пс}} = E_{\text{сн}} - E_{\text{кор}}$, II – $\Delta E_{\text{рп}}^{\text{пс}} = E_{\text{рп}} - E_{\text{кор}}$; III – $\Delta E_{\text{мин}}^{\text{пс}} = \Delta E_{\text{мин}}^{\text{пк}} - E_{\text{кор}}$, IV – $\Delta E_{\text{по}}^{\text{пс}} = E_{\text{по}} - E_{\text{кор}}$ [41].

Исследования показывают, что с увеличением объемной концентрации хлоридов потенциал образования солевой пленки разблагораживается, вследствие облегчения процесса анионной активации металла (рис. 6) [41]. При этом он в меньшей степени, чем используемые в настоящее время критерии питтингостойкости зависит от объемной концентрации активизирующих ионов.

Экспериментально определенная величина наклона $\Delta E_{\text{сн}}/\Delta \lg C_o$ для потенциала образования солевой пленки на стали 12X18Н10Т составила 51 мВ, что удовлетворительно согласуются со значением 52 мВ, приводимом в литературе [55] для этого потенциала на стали 1X18Н9Т, и с расчетами, согласно которым, эта величина для высоколегированных сталей может составлять от 53 до 59 мВ.

Для потенциала питтингообразования величина наклона $\Delta E_{\text{сн}}/\Delta \lg C_o$ составила 150 мВ, для потенциала репассивации и минимального гальваностатического потенциала питтинговой коррозии 140 мВ.

Большая зависимость характеристических потенциалов питтинговой коррозии от объемной концентрации хлоридов связана с тем, что они отражают не только термодинамику процесса питтингооб-

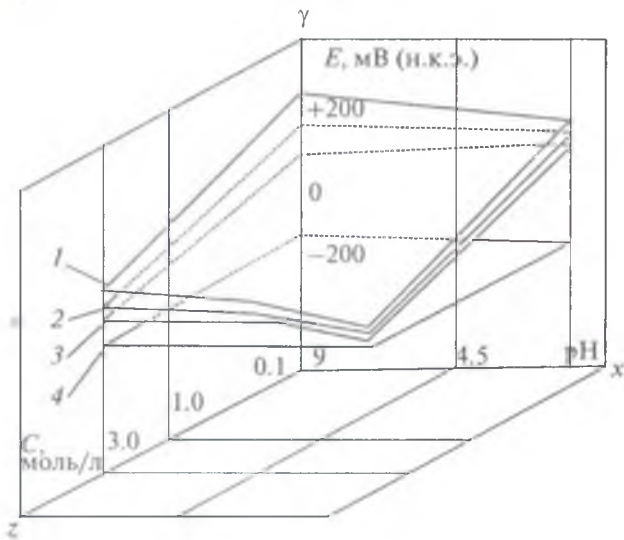


Рис. 6. Влияние концентрации хлоридов и pH на потенциалы $E_{\text{по}}(1)$, $\Delta E_{\text{мин}}^{\text{ик}}(2)$, $E_{\text{пп}}(3)$ и $E_{\text{сп}}(4)$ стали 12Х18Н10Т при 70°C [41].

разования, но и кинетические затруднения его, приводящие к увеличению перенапряжения анионной активации. Эти потенциалы измеряются на макроэлектродах и, в той или иной степени, зависят от площади образца, количества и возраста функционирующих питтингов. В результате, они указывают на условия образования или, соответственно, репассивации, некоторых “среднестатистических питтингов” для которых эти события произойдут с большой степенью вероятности, т. е. при $W \rightarrow 1$.

В отличие от них потенциал образования солевой пленки характеризует условия, при которых становится возможным замещение оксидной пленки солевой пленкой и образование соли металла на поверхности питтинга, стабилизирующей его дальнейший рост. Этот потенциал позволяет для любого питтинга на макроэлектроде охарактеризовать условия пассивации металла в питтинге, при которых вероятность дальнейшего существования питтинга равна нулю ($W=0$). Таким образом, потенциал образования солевой пленки позволяет более надежно прогнозировать условия нахождения металла в состоянии стабильной пассивности.

Исследования показали также, что в нейтральных и кислых средах потенциал образования солевой пленки не зависит от pH объемного электролита. Это обусловлено сильным подкислением внутрипиттингового электролита, в связи с чем, влияние pH объемного электролита становится несущественным. В то же время, граничные потенциалы питтинговой коррозии зависят от pH объемного электролита. Зависимость характеристических потенциалов питтинговой коррозии от pH связана, по видимому, с влиянием pH раствора на структуру ок-

сида: с ростом pH увеличивается гидратированность пассивирующего слоя. При этом происходит разупорядочение структуры оксида, увеличение степени его аморфности, что, как известно, отрицательно сказывается на адсорбционной способности адсорбента.

В процессе изготовления промышленных аппаратов, нержавеющие стали подвергаются различным формообразующим операциям (ковка, штамповка, сварка) и последующей термообработке для снижения внутренних напряжений в металле. Структура и состояние поверхностных слоев нержавеющей сталей могут при этом существенно отличаться от таковых для стандартных и модельных условий испытаний. Кроме того, в процессе эксплуатации аппаратов, возможно возникновение значительных температурных перепадов. Все это неоднозначно будет сказываться на состоянии пассивной пленки на сталях. В этих условиях потенциал образования солевой пленки, не зависящий от состояния пассивной пленки и характеризующий условия растворения металла во внутрипиттинговом электролите, позволяет более надежно определять границы питтингостойкости материала.

В количественной теории принятия решений в качестве критерия оптимальности F может выступать только тот, который допускает количественную оценку [56, 57]. Рассмотрим возможности такой количественной оценки существующих критериев питтингостойкости $F_1 = (\Delta E_{\text{пк}}^{\text{пс}}, \Delta E_{\text{по}}^{\text{пс}}, \Delta E_{\text{пп}}^{\text{пс}})$, и предлагаемого критерия питтингостойкости $F_2 = (\Delta E_{\text{сп}}^{\text{пс}})$.

Известно [56, 57], что величина критерия оптимальности F зависит от контролируемых и неконтролируемых (детерминированных, стохастических и неопределенных) факторов. В соответствии с выделенными факторами критерий оптимальности F можно представить в виде зависимости:

$$F = F(X_1, X_2, \dots, X_l, A_1, A_2, \dots, A_p, Y_1, Y_2, \dots, Y_q, Z_1, Z_2, \dots, Z_r, \tau), \quad (3)$$

где X_1, \dots, X_l — контролируемые факторы; A_1, \dots, A_p — неконтролируемые детерминированные факторы; Y_1, \dots, Y_q — неконтролируемые стохастические факторы; Z_1, \dots, Z_r — неконтролируемые неопределенные факторы.

Для увеличения точности прогноза и минимизации коррозионных потерь необходимо, чтобы количество неконтролируемых факторов $A, Y, Z \rightarrow 0$, т. е. $F \rightarrow \min$.

Исследования показывают [31, 32, 58], что при использовании традиционных критериев питтингостойкости, вклад неконтролируемых факторов может быть существенно выше, чем при использовании в качестве критерия питтингостойкости потенциала образования солевой пленки. Это связа-

но с методическими особенностями измерения потенциалов $E_{\text{пк}}^{\text{мин}}$, $E_{\text{по}}$ и $E_{\text{рп}}$ значительным разбросом получаемых значений и их нестабильностью во времени.

Влияние на потенциалы $E_{\text{пк}}^{\text{мин}}$, $E_{\text{по}}$ и $E_{\text{рп}}$ большого количества неконтролируемых факторов является причиной значительного разброса экспериментально наблюдаемых значений их даже при регламентируемых условиях измерения, и, в конечном счете, могут приводить к значительным погрешностям при определении границ пассивности и питтингообразования с использованием рассчитанных на их основе базисов питтингостойкости. В то же время, потенциал образования солевой пленки отличается высокой воспроизводимостью, стабильностью во времени, четко разделяет области неустойчивой и устойчивой пассивности.

Значения измеряемых потенциалов $E_{\text{по}}$, $E_{\text{пк}}^{\text{мин}}$, $E_{\text{рп}}$ в той или иной степени зависят от свойств оксидной пленки. Наличие дефектов в оксидной пленке снижает перенапряжение питтингообразования вследствие увеличения проводимости пленки. Поскольку пассивная пленка нестабильна и может подвергаться различного рода повреждениям, измеряемые потенциалы питтингообразования характеризуются значительным разбросом и могут оказаться недостаточно эффективными в оценке границ питтингостойкости материала. При этом более эффективным в качестве критерия питтингостойкости может оказаться использование потенциала образования солевой пленки.

Влияние неконтролируемых факторов в этом случае может быть значительно меньше по сравнению с традиционно используемыми критериями питтингостойкости ($F_2 \rightarrow \min$ и $F_2 < F_1$).

Таким образом, потенциал образования солевой пленки позволяет объяснить осцилляции тока, являющиеся характерным признаком питтинговой коррозии, имеет термодинамический смысл, четко разграничивает области устойчивой и неустойчивой пассивности, стабилен. Все это позволяет рассматривать его в качестве одного из оптимальных критериев питтингостойкости при прогнозировании питтинговой коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрейман Л.И., Флис Я., Пражак М., Гарц И. и др. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 2. С. 179.
2. Sato N. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 2. P. 255.
3. Baroux B. // Metallurgie. 1988. V. 85. № 12. P. 683.
4. Leckie H.P., Uhlig H.H. // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. № 12. P. 1262.
5. Hunkeler F., Frankel G.S., Bohni H. // Corrosion (NACE). 1987. V. 43. № 3. P. 189.
6. Rosenfeld I.L., Danilov I.S., Oranskaya R.N. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 11. P. 1729.
7. Newman R.C., Isaacs H.S. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 7. P. 1621.
8. Baoming W., Ling H. // 10th Int. Congr. on Metallic Corrosion. Madras. 1987. P. 3053.
9. Bohni H., Stockert L. // Werkst. und Korros. 1989. Jg. 40. № 2. S. 63.
10. Bohni H. // 10th Int. Congr. on Metallic Corrosion. Madras. 1987. № 4. P. 3139.
11. Stefec R. // Werkst. und Korros. 1982. V. 33. № 3. P. 143.
12. Ломовцев В.И., Городничий А.П., Быков А.Б. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 1. С. 36.
13. Городничий А.П., Хабарова Е.В., Ефремкина А.И. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 1. С. 44.
14. Stockert L., Hunkeler F., Bohni H. // Corrosion. 1985. V. 41. № 11. P. 676.
15. Bohni H. // Corros. Mech. New York. Basel. 1987. P. 285.
16. Mitra P.K., Sircar S.C. // 10th Int. Congr. on Metallic Corrosion. Madras. 1987. № 4. P. 3177.
17. Mitra P.K. // Trans. Ind. Inst. of Metals. 1989. V. 42. № 5. P. 479.
18. Фрейман Л.И. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 2. С. 232.
19. Gabrielli C., Huet F., Keddam M., Oltra R. // Corrosion (NACE). 1990. V. 46. № 4. P. 268.
20. Улуг Г.Г. // Защита металлов. 1966. Т. 2. № 5. С. 513.
21. Beck T.R. // Corrosion (NACE). 1977. V. 33. № 1. P. 9.
22. Alkire R., Gangellari A. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 6. P. 1252.
23. Beck T.R., Chan S.G. // Corrosion (NACE). 1981. V. 37. № 11. P. 665.
24. Alkire R.C., Reiser D.B., Sani R.L. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 12. P. 2795.
25. Harb J.N., Alkire R.C. // Corrosion Sci. 1989. V. 29. № 1. P. 31.
26. Alkire R.C., Delegianni H., Beck J. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 3. P. 818.
27. Vetter K.J., Strehblow H.H. // Localized corrosion / Ed. Staehle R.W. at al. Houston. NACE, 1974. P. 240.
28. Beck R., Alkire R. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. № 10. P. 1662.
29. Beck R. // J. Electrochem. Sci. 1982. V. 129. № 11. P. 2412.
30. Beck R. // J. Electrochem. Sci. 1978. V. 125. № 9. P. 1383.
31. Bohni H., Suter T., Schreyer A. // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. № 10. P. 1361.
32. Steinsmo U., Isaacs H.S. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 3. P. 643.
33. Hakkarainen T. // Electrochemical Methods in Corrosion Research. Material Science Forum. 1986. V. 8. P. 81.
34. Рускин И.В., Турковская А.В. // Защита металлов. 1969. Т. 5. № 4. С. 443.
35. Forchhammer P., Engell H.J. // Werkst. Korros. 1969. Bd 20. P. 12.

36. *Herbsleb G., Schwenk W.* // Werkst. Korros. 1975. Bd 26. P. 8.
37. *Williams D.E., Fleischmann, Stewart J., Brooks T.* Electrochemical Methods in Corrosion Research. Switzerland: Trans Tech Publications, 1985.
38. *Tester J.W., Isaacs H.S.* // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. № 11. P. 1438.
39. *Franz F., Heitz E., Herbsleb G., Schwenk W.* // Werkst. Korros. 1973. Bd 24. № 2. S. 97.
40. *Таранцева К.Р., Пахомов В.С.* // Защита—92. Матлы I Конгресса ВАКОР. Москва. 1992. Т. 1. С. 78.
41. *Tarantseva K.R., Pakhomov V.S.* // Protection of Metals. 1994. V. 30. № 4. P. 325.
42. *Tarantseva K.R., Pakhomov V.S.* // Chemical and petroleum engineering. 1997. V. 33. № 4. P. 452.
43. *Таранцева К.Р., Пахомов В.С.* // Защита—98. Матлы III Конгресса ВАКОР. Москва. 1998. Т. 3. С. 26.
44. *Tarantseva K.R., Pakhomov V.S.* // Metal Protection. 1999. V. 35. № 2. P. 180.
45. *Таранцева К.Р., Пахомов В.С.* // Хим. и нефтегаз. машиностроение. 2001. № 3. С. 34.
46. *Tarantseva K.R., Pakhomov V.S.* // Protection of Metals. 2001. V. 37. № 6. P. 564.
47. *Таранцева К.Р.* // Мемориал Колотыркина Я.М. Тр. Всероссийской конф. по коррозии и электрохимии. М.: НИФХИ, 2003. С. 227.
48. *Таранцева К.Р., Пахомов В.С.* // Хим. и нефтегаз. машиностроение. 2003. № 4. С. 38.
49. *Tarantseva K.R., Pakhomov V.S.* // Protection of Metals. 2002. V. 38. № 1. P. 51.
50. *Таранцева К.Р., Пахомов В.С.* // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 5.
51. *Таранцева К.Р., Пахомов В.С.* // Хим. и нефтегаз. машиностроение. 2006. № 12. С. 40.
52. *Еремин Е.Н.* Основы химической термодинамики. М.: Высшая шк., 1978. 391 с.
53. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
54. *Kesavan S., Mozhi T.A.* // Corrosion Sci. 1989. V. 45. № 3. P. 213.
55. *Новаковский В.М., Сорокина А.Н.* // Защита металлов. 1966. Т. 2. № 4. С. 416.
56. Теория прогнозирования и принятия решений / Под ред. Саркисяна С.А. М.: Высшая школа, 1977. 351 с.
57. *Мушик Э., Мюлер П.* Методы принятия технических решений. М.: Мир, 1990. 207 с.
58. *Фрейман Л.И.* // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. Т. 11. М.: ВИНТИ, 1985. С. 3.