



К.Р. Таранцева, *д-р техн. наук (Пензенская государственная технологическая академия, Россия);*
 В.С. Пахомов, *д-р техн. наук (МГУИЭ, г. Москва, Россия)*

Питтинговая коррозия – один из наиболее опасных и распространенных видов коррозионного разрушения оборудования в химической, нефтехимической и смежных отраслях. Это обусловлено тем, что основным конструкционным материалом в данных отраслях являются нержавеющие стали. В состав большинства реакционных сред входят хлориды, бромиды и другие галогениды. В связи с этим необходимо определять критерии питтингостойкости и на его основе выбирать нержавеющие стали с высокой питтингостойкостью для заданных условий эксплуатации.

Для оценки стойкости нержавеющих сталей против питтинговой коррозии (питтингостойкости) в настоящее время применяют базисы питтингостойкости [1], характеризующие степень устойчивости пассивной пленки на металле и границы потенциалов, в которых сохраняется это состояние.

В качестве основного базиса $\Delta E_{\text{мин}}^{\text{ПС}}$ применяют 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 принимают потенциал, при котором обеспечивается устойчивое протекание ранее начавшейся питтинговой коррозии. В качестве дополнительных базисов питтингостойкости $\Delta E_{\text{ПК}}^{\text{ПС}}$ и $\Delta E_{\text{рп}}^{\text{ПС}}$ принимают базисы, определяемые на основе разности потенциалов образования $E_{\text{по}}$ и репассивации $E_{\text{р}}$ питтингов, т.е. потенциалов, при которых питтинги уже могут зарождаться при повышении потенциала и еще могут развиваться при его понижении:

$$\Delta E_{\text{мин}}^{\text{ПС}} = E_{\text{ПК}}^{\text{мин}} - E_{\text{кор}}$$

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

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

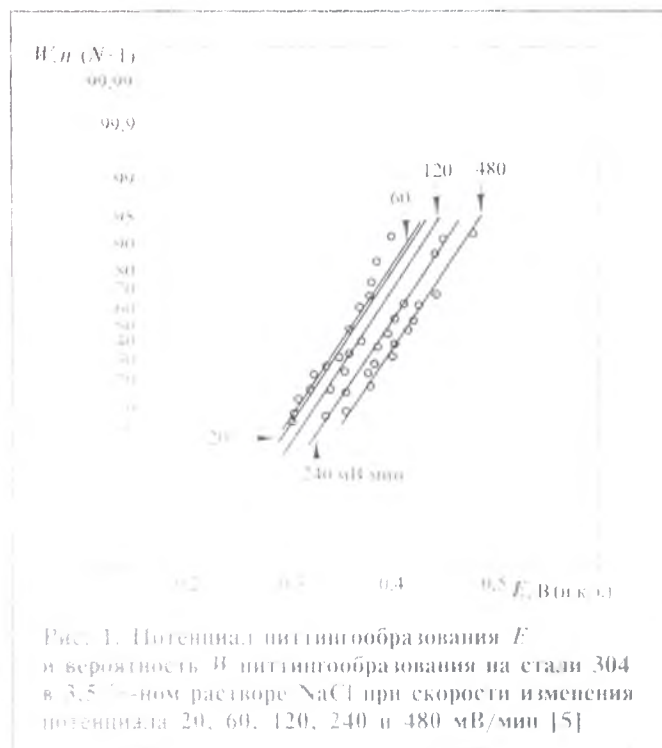
Опыт показывает, что базисы питтингостойкости, определенные с помощью этих потенциалов, не всегда позволяют корректно устанавливать границы питтингостойкости материалов. Это связано с тем, что потенциалы $E_{\text{ПК}}^{\text{мин}}$, $E_{\text{по}}$, $E_{\text{рп}}$, $E_{\text{кор}}$ значительно зависят от методики измерений (рис. 1), имеют большой разброс значений и отличаются нестабильностью во времени. Кроме того, имеется ряд методических трудностей при определении этих потенциалов [1–5].

Главный же недостаток применяемого подхода заключается 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 [3, 6, 7]. Это указывает на необходимость поиска других критериев, вытекающих из природы питтинговой коррозии и позволяющих точнее прогнозировать процесс питтингообразования.

Установлена связь процесса возникновения питтингов с образованием солевой пленки на поверхности металла [3, 8–10]. Электрохимические импедансные исследования подтвердили, что с момента выпадения солевой пленки стабилизируется растворение металла в питтинге, а вероятность самопроизвольной репассивации резко сокращается, поскольку для репассивации такого стабильно действующего питтинга необходимо понизить потенциал устья питтинга, но крайней мере на величину омического падения потенциала в солевой пленке [4, 10].

В работе [3] экспериментально определены потенциалы образования солевых пленок $E_{\text{сп}}$ для никеля и нержавеющей стали 302 в хлоридсодержащих растворах. Отмечено, что в области потенциалов $E < E_{\text{сп}}$ при переходе от оксидной пленки к солевой депассивированные по какой-либо причине участки поверхности повторно пассивируются, т.е. это область потенциалов стабильной пассивности. При $E > E_{\text{сп}}$ пассивная пленка нестабильна и возможно ее замещение солевой пленкой (так называемая «область метастабильной пассивности»).

В работах [3, 4, 11–19] показано, что потенциалы образования солевой пленки на нержавеющих сталях практически не зависят от pH раствора и объемной концентрации



хлоридов и находятся в области потенциалов выше Фладе-потенциала, но ниже потенциала питтингообразования (рис. 2).

Согласно исследованиям авторов [20–23], потенциалы образования солевых пленок различных нержавеющих сталей выше Фладе-потенциала, но ниже потенциалов питтингообразования и минимального гальваностатического потенциала питтинговой коррозии. Осцилляции тока во всех случаях появлялись при потенциалах выше потенциала образования солевой пленки (рис. 3).

Потенциалы образования солевых пленок всех исследованных сталей выше рассчитанных стандартных потенциалов образования хлоридов компонентов стали, однако

имеют такую же зависимость от температуры и находятся в пределах области условий термодинамически возможного существования $FeCl_2$ на диаграмме потенциал – pH системы $Fe-Cl-H_2O$ [24].

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 температуре 298 К (рис. 4), тем шире область потенциалов, в которой может происходить восстановление пассивной пленки при каких-либо ее повреждениях.

Если базис питтингостойкости отрицательный (см. рис. 4, стали 08X18Г8Н2Т и 06Х17Г17ДАМБ при 298 К) существует значительная вероятность образования питтинга. В этом случае комплексное использование применяемых и предлагаемого критериев питтингостойкости позволит корректно подойти к выбору конструкционного материала.

Комплексное использование применяемых и предлагаемого критериев 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);

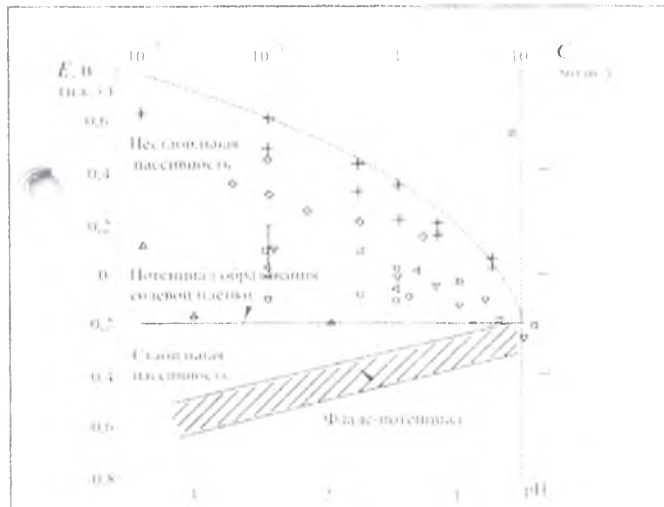


Рис. 2. Области потенциалов стабильной и метастабильной пассивности стали 302:
 ■ – [3]; ◊ – [4]; ○ – [11]; ▲ – [12]; + – [13]; □ – [14];
 △ – [15]; • – [16]; ◄ – [17]; ◆ – [18]; ▼ – [19]

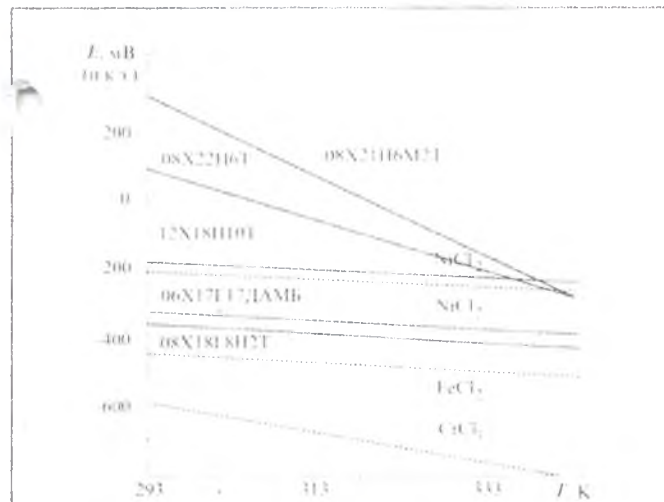


Рис. 3. Зависимость потенциалов образования солевых пленок различных сталей и термодинамических потенциалов образования $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CrCl_3$ в 1М растворе NaCl от температуры [20]

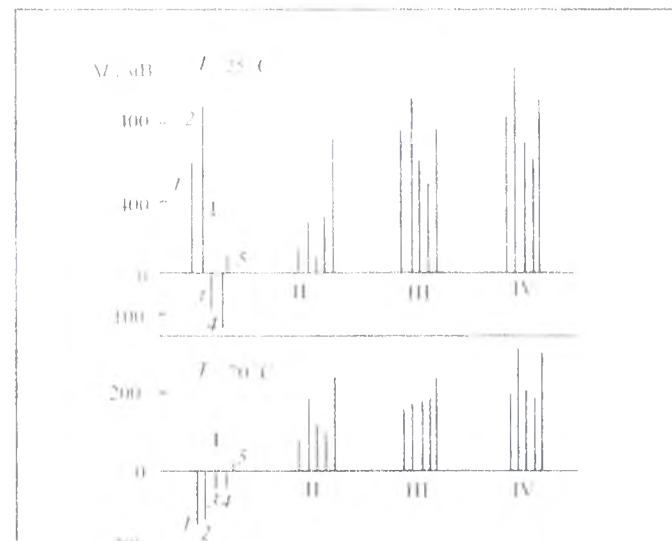


Рис. 4. Базисы питтингостойкости сталей 08X22H6T (1), 08X21H6M2T (2), 08X18Г8Н2Т (3), 06X17Г17ДАМБ (4) и 12X18H10T (5) в 1М растворе NaCl (pH = 4,5) при 25 и 70 °С:
 I – $\Delta E_{Cu}^{mc} = E_{Cu} - E_{кор}$; II – $\Delta E_{Fe}^{mc} = E_{Fe} - E_{кор}$;
 III – $\Delta E_{Ni}^{mc} = \Delta E_{Ni}^{mc} - E_{кор}$; IV – $\Delta E_{Cr}^{mc} = E_{Cr} - E_{кор}$ [20]

— области пitting-стойкости, где возможно образование и стабильный рост пitting-нестойкости потенциалов выше минимального значения статического потенциала пitting-нестойкости.

С учетом того, что коррозионная стойкость оборудования обусловлена сохранением на его поверхности пассивной пленки, повышение требований при определении границ безопасной эксплуатации оборудования является полным исключением вероятности возникновения пitting-нестойкости. Не применяемая критерия только потенциал образования солевой пленки позволяет однозначно определить области потенциала, в которых пассивная пленка сохраняет свои защитные функции. Поэтому с учетом требования сохранения пассивной пленки этот критерий можно рассматривать в качестве оптимального.

Применяемые же в настоящее время критерии пitting-нестойкости отражают не только термодинамику процесса пitting-образования, но и затруднения его кинетики. Эти потенциалы, измеряемые на макроэлектродах, в той или иной степени зависят от площади образца, количества и времени существования действующих пitting-нестойкостей. В результате они определяют условия образования или, соответственно, репассивации некоторых «среднестатистических пitting-нестойкостей», 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 пitting-нестойкости, стабилизирующей его дальнейший рост. Этот потенциал позволяет для любого пitting-нестойкости на макроэлектроде охарактеризовать условия пассивации металла в пitting-нестойкости, при которых вероятность дальнейшего существования пitting-нестойкости равна нулю ($W = 0$). Таким образом, потенциал образования солевой пленки позволяет более надежно прогнозировать условия нахождения металла в состоянии стабильной пассивности.

В процессе изготовления промышленных аппаратов нержавеющей стали подвергают различным формообразующим операциям (ковке, штамповке, сварке) и последующей термической обработке для снижения внутренних напряжений в металле. Структура и состояние поверхностных слоев нержавеющей стали 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 существенно влияет на состояние пассивной пленки на стали. В этих условиях потенциал образования солевой пленки не зависящий от состояния пассивной пленки и характеризующий условия растворения металла во внутрипitting-нестойкостях электролите, позволяет более надежно определять границы пitting-нестойкости материала.

Таким образом, потенциал образования солевой пленки может служить оптимальным критерием пitting-нестойкости при прогнозировании пitting-нестойкости и выборе стали для конкретных условий эксплуатации.

Список литературы

1. Об унификации методов ускоренных испытаний нержавеющей стали на стойкость против пitting-нестойкости // Электрохимические испытания / Л.И. Фрейман, Я. Флук, М. Палажак, И. Гарц и др. // Защита металлов. 1996. Т. 22. № 2. С. 179–195. 2. Фрейман Л.И. Об

оценке вероятности пitting-нестойкости нержавеющей стали по данным электрохимических испытаний // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 2. С. 232–240. 3. Hunkeler F., Frankel G.S., Bohni H. On the mechanism of localized corrosion // Corrosion (NACE). 1987. Vol. 43, N 3. P. 189–191. 4. Rosenfeld I.I., Danilov I.S., Oranskaya R.N. Breakdown of the stainless steels // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125, N 11. P. 1729–1735. 5. A review of the probabilistic aspects of localized corrosion / C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, R. Oltra // Corrosion (NACE). 1990. Vol. 46, N 4. P. 268–278. 6. Sato N. Anodic Breakdown of passive films on metals // J. Electrochem. Soc. 1982. Vol. 129, N 2. P. 255–260. 7. Bohni H. Stability of localized corrosion processes // 10th Int. Congr. on Metallic Corrosion, Madras. 1987. N 4. P. 3139–3145. 8. Beck T.R. Effect of hydrodynamics on pitting // Corrosion (NACE). 1977. Vol. 33, N 1. P. 9–18. 9. Alkire R.C., Delegianni H., Beck J. Effect of fluid flow on convective transport in small cavities // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, N 3. P. 818–824. 10. Bohni H., Stockert L. Bedeutung der metastabilen Lochkorrosion bei hochlegierten stählen // Werkst. und Korros. 1989. Bd. 40, N 2. S. 63–70. 11. Stockert L., Hunkeler F., Bohni H. A crevice free measurement technique to determine reproducible pitting potential // Corrosion. 1985. Vol. 41, N 11. P. 676. 12. Some characteristics of the initiation phase of pitting corrosion of stainless steel / D.E. Williams, C. Westcott, J. Stewart, T. Brooks // Electrochemical Methods in corrosion Research. Material Science Forum. Ed. by Duprat. Switzerland. 1986. P. 151–166. 13. Рискин И.В., Турковская А.В. Исследование пitting-нестойкости стали X18H10T на вращающемся дисковом электроде // Защита металлов. 1969. Т. 5, № 4. С. 443–445. 14. Bohni H. Localized corrosion // Corros. Mech. New York. Basel. 1987. P. 285–327. 15. Leckie H.P., Uhlig H.H. Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18–8 stainless steel // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113, N 12. P. 1262–1267. 16. Forchhammer P., Engell H.J. Untersuchungen über den Lochfraß an passiven austenischen Chrom-Nickel-Stählen in neutralen Chloridlösungen. // Werkst. Korros. 1969. Vol. 20. P. 1–12. 17. Herbsleb G., Schwenk W. Electrochemische Untersuchung der Lochkorrosion austenitischer Cr-Ni-Stähle mit rd // Werkst. Korros. 1975. Vol. 26. P. 8–18. 18. Tester J.W., Isaacs H.S. Diffusion effects in simulated localized corrosion // J. Electrochem. Soc. 1975. Vol. 122, N 11. P. 1438–1445. 19. Stromingsabhängigkeit der Lochkorrosion eines Cr-ni Stähles in NaCl-Lösung. Teil I: Versuche mit der rotierenden Scheibe / F. Franz, E. Heitz, G. Herbsleb, W. Schwenk // Werkst. Korros. 1973. Bd. 24, N 2. S. 97–105. 20. Таранцева К.Р., Пахомов В.С. Прогнозирование пitting-нестойкости нержавеющей стали по потенциалу образования солевой пленки // Защита металлов. 1994. Т. 30, № 4. С. 377–380. 21. Таранцева К.Р., Пахомов В.С. Инженерная методика оценки пitting-нестойкости сталей в движущихся средах по потенциалу образования солевой пленки // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2001. № 3. С. 34–37. 22. Таранцева К.Р., Пахомов В.С. Влияние движения среды и температуры на потенциал образования солевой пленки // Защита металлов. 1999. Т. 35, № 2. С. 162–168. 23. Таранцева К.Р., Пахомов В.С. Исследование влияния движения среды на массоперенос в пitting-нестойкостях в гидродинамической системе двух дисков // Защита металлов. 2001. Т. 37, № 6. С. 624–629. 24. Kesavan S., Mozhi T.A., Wilde B.E. Potential – pH diagrams for the Fe-Cl-H₂O system at 25 to 150 °C // Corros. Sci. 1989. Vol. 45, N 3. P. 213–214.