

620.193-001.18

ОГНОЗИРОВАНИЕ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ ПО ПОТЕНЦИАЛУ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕВОЙ ПЛЕНКИ E_{SF}^1

© 1994 г. К. Р. Таранцева, Л. Г. Богатков, В. С. Пахомов

Пензенский филиал Государственного научного центра по антибиотикам

Московская государственная академия химического машиностроения

Поступила в редакцию 16.02.93 г.

однократно отмечалось, что применяемые в настоящее время критерии питтингостойкости: потенциал питтингообразования ($E_{по}$), репассивационный потенциал ($E_{рп}$) и минимальный гальваностатический потенциал ($E_{пк, мин}$) не характеризуют в полной мере природу питтинговой коррозии и, в частности, природу тока, объясняемые обычно процессами образования и растворения солевой пленки, но наблюдаемые и в областях, где преобладают устойчивую пассивность [1, 2, 3].

Кроме того, сравнительно давно показана роль процесса питтингообразования с образованием солевой пленки на поверхности [4, 5]. Электрохимические импедансные исследования показывают, что с момента выпадения солевой пленки начинается процесс растворения в питтинге, а вероятность самопроизвольной репассивации резко уменьшается. Для репассивации такого стабилизирующего питтинга необходимо понизить потенциал внешней поверхности, по крайней мере до величины омического падения потенциала в солевой пленке [6, 7, 8].

В литературе [9] экспериментально определены потенциалы образования солевых пленок (E_{SF}) на никеле и стали SS 302 в Cl^- -содержащих растворах. Отмечено, что в области $E < E_{SF}$ переход от оксидной пленки к солевой кинетически замедлен, и в этой области, обнажившиеся по какой-либо причине участки, повторно пассивируются, это область стабильной пассивности. В области $E > E_{SF}$ пассивная пленка нестабильна и она замещается солевой пленкой. Это так называемая область метастабильной пассивности. В свете этого кажется естественным, что осциллограмма появляется при потенциале, несколько превышающем E_{SF} . Предполагается, что E_{SF} зависит от pH, объемной концентрации агрессивных ионов, движения среды. Имея адсорбционную природу, он должен зависеть от температуры, состава и состояния поверхности металла, потенциала, наличия ПАВ и др.

В данной работе изучали влияние pH раствора, ионной концентрации хлоридов, температуры электролита на величину E_{SF} в сравнении с

величинами $E_{по}$, $E_{рп}$, $E_{пк, мин}$ на примере пяти сталей: 08X22H6T, 08X21H6M2T, 08X18Г8Н2Т, 06X17Г17ДАМБ и 12X18Н10Т.

E_{SF} измеряли на модели питтинга по методике [10]. После выпадения солевой пленки, когда рост питтинга уже достаточно замедлен, на электрод от базового потенциала подавали секундные положительные и отрицательные импульсы потенциала с амплитудой 0.1 - 1 В и измеряли отклонения плотности тока от соответствующей базовому потенциалу. Между импульсами соблюдали паузу 10 с для возвращения электрода в состояние устойчивого развития. Потенциал E_{SF} определяли путем экстраполяции на $i \rightarrow 0$.

Значения $E_{по}$, $E_{рп}$ определяли посредством потенциодинамической (0.9 В/ч) анодной поляризации при $i = 0.1 \text{ A/m}^2$ [11].

Измерения проводили на импульсном потенциостате ПИ-50.1.1 с автоматической записью на самописце Recorder.

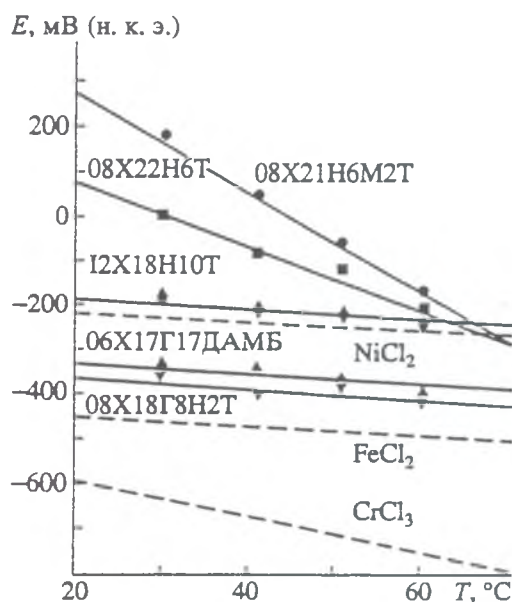


Рис. 1. Потенциалы образования солевых пленок различных сталей (н. к. э.) и термодинамические потенциалы образования $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CrCl_3$; ($a = 1$) в зависимости от температуры в 1 N NaCl.

1 - доклад на конгрессе "Защита-92", секция I "Теоретические вопросы коррозии и защиты металлов".

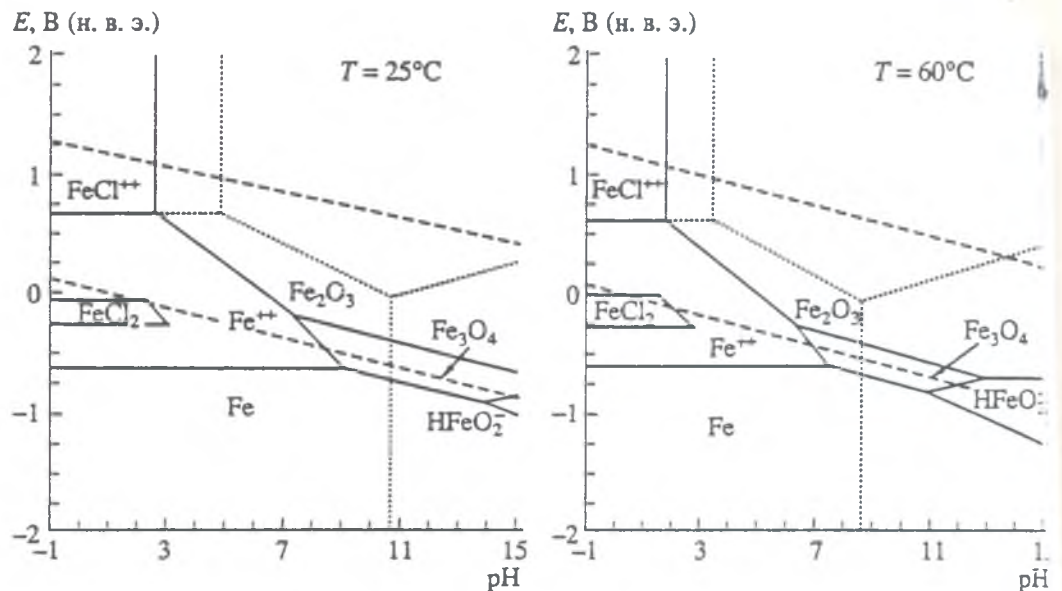


Рис. 2. Диаграмма потенциал-рН для системы Fe-Cl⁻-H₂O при температуре 25 и 60°C [16].

Электрод сравнения – каломельный насыщенный, вспомогательный – платиновый. Ячейку (с неразделенным катодным и анодным пространствами) помещали в термостат ТНЖ-1. Ионномером ЭВ-74 измеряли рН. Растворы готовили на дистиллированной воде из NaCl марки “ч.”, азарция естественная.

Электроды диаметром 2 мм вытачивали из листового проката, обезжиривали ацетоном и заливали эпоксидной смолой в стеклянных капил-

лярах диаметром 5 мм. Рабочей по служил торец. Для определения $E_{\text{по}}$ и зовали образцы размером 20 × 50 × 5 мм. Поверхность образцов просматривали на НЕОРНОТ при увеличении 100. Глубину определяли микроскопически посредой фокусировки.

Как видно из рис. 1, ниже всего потенциал разования солевых пленок на сталях а класса 08X18Г8Н2Т и 06X17Г17ДАМБ 12X18Н10Т он выше, что, очевидно, о общим различием коррозионных свой, марганцовистых и хромоникелевых ста 08X22Н6Т и 08X21Н6М2Т при $T = 20^\circ\text{C}$ мые высокие E_{SF} , которые, однако, рются с повышением температуры.

Полученные результаты согласуют ратурными данными. Так [12], для спла лезохромовой основе критическая кон, хлорид-ионов увеличивается при повы держания в сплаве хрома, но не зависит жания никеля. Было показано также [с повышением температуры раствора до ложительное влияние добавок моли стойкость сталей против питтинга полн чезает.

Потенциалы E_{SF} всех исследованнь выше, чем рассчитанные согласно [14, дартные потенциалы образования хлор, понентов сталей, однако имеют такую ж мость от температуры и находятся в области термодинамически возможного, вания FeCl₂ на диаграмме потенциал-рН Fe-Cl-H₂O [16] (рис. 2). Из диаграммы в, образование FeCl₂ возможно лишь при н, чениях рН, которые характерны для в, тингового электролита. Возможно, коле

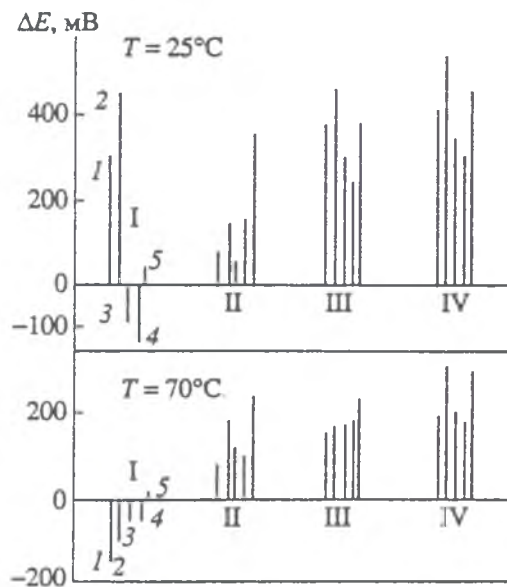


Рис. 3. Базисы питтингостойкости сталей 08X22H6T (1), 08X21H6M2T (2), 08X18Г8Н2Т (3), 06X17Г17ДАМБ (4) и 12X18Н10Т (5) в растворах 1 N NaCl при рН 4,5 и $T = 25$ и 70°C . По оси ординат – базис питтингостойкости ΔE , мВ. I – $\Delta E_{\text{SF}} = E_{\text{SF}} - E_{\text{кор}}$; II – $\Delta E_{\text{рп}} = E_{\text{рп}} - E_{\text{кор}}$; III – $\Delta E_{\text{пк, мин}} = E_{\text{пк, мин}} - E_{\text{кор}}$; IV – $\Delta E_{\text{по}} = E_{\text{по}} - E_{\text{кор}}$.

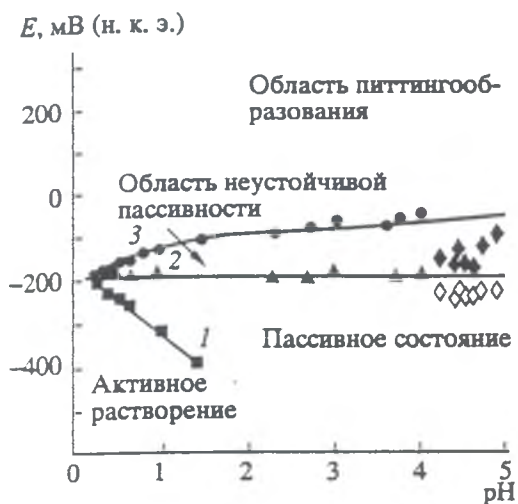


Рис. 4. Диаграмма питтингостойкости стали 12X18H10T в растворе 3 N NaCl при $T = 70^\circ\text{C}$. 1 – потенциал Фладе (E_F), 2 – потенциал образования солевой пленки (E_{SF}), 3 – потенциал питтингообразования (E_{po}).

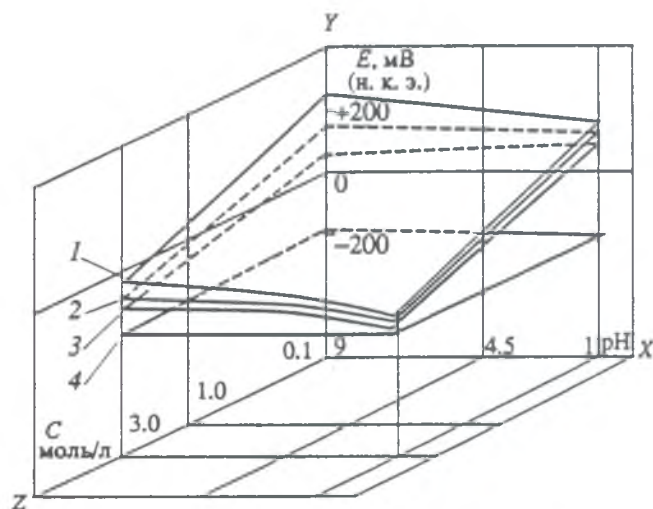


Рис. 5. Зависимость потенциалов E_{po} (1), $E_{пк, мин}$ (2), $E_{рп}$ (3) и E_{SF} (4) стали 12X18H10T от концентрации хлоридов и pH при $T = 70^\circ\text{C}$. По оси Z – концентрация хлоридов, моль/л; по оси X – водородный показатель, pH; по оси Y – потенциал E, мВ (н. к. э.).

во внутрипиттинговом электролите и ведут к осцилляциям тока, через образование и растворение солевой пленки.

Сопоставляя базы питтингостойкости исследованных сталей (рис. 3) можно сделать вывод, что при комнатной температуре стали 08X22H6T и 08X21H6M2T находятся в состоянии стабильной пассивности, для них $\Delta E_{пк, мин}$, $\Delta E_{рп}$, ΔE_{po} , $\Delta E_{SF} > 0$. Сталь 12X18H10T находится на границе стабильного и метастабильного пассивного состояния, так как $\Delta E_{пк, мин}$, $\Delta E_{рп}$, $\Delta E_{po} > 0$, а $\Delta E_{SF} = 0$. Стали 08X18Г8Н2Т и 06Х17Г17ДАМБ находятся в метастабильном состоянии, для них $\Delta E_{пк, мин}$, $\Delta E_{рп}$, $\Delta E_{po} > 0$, $\Delta E_{SF} < 0$. С повышением температуры до 70°C все указанные стали переходят в состояние метастабильной пассивности.

На диаграмме питтингостойкости стали 12X18H10T в 3 N NaCl при $T = 70^\circ\text{C}$ (рис. 4) ромбами обозначены потенциалы образцов с питтингами, предварительно инициированными каплей FeCl_3 , после 5-часовой выдержки их в указанных условиях. Незаштрихованными ромбами отмечены потенциалы образцов, которые поляризовали при $E < E_{SF}$; заштрихованными ромбами – потенциалы образцов без внешней поляризации. В обоих случаях первоначальный $E_{кор}$ был отрицательнее E_{SF} . Для инициирования питтинга на образцы наносили на 3 мин несколько капель 0.5 M FeCl_3 , моделируя, таким образом, случайные нарушения пассивной пленки. Образцы без внешней поляризации имели в приведенных случаях установившийся $E_{SF} < E_{кор} < E_{рп}$. На них инициированные питтинги не репассивировались, достигая за 5 ч $h = 100 - 150$ мкм. При потенциостатическом

Критические потенциалы (н. к. э.) стали 12X18H10T в растворах NaCl

Концентрация хлоридов, моль/л	pH	Критические потенциалы, мВ									
		E_{SF}	E_{po}	$E_{рп}$	$E_{пк, мин}$	E_F	E_{SF}	E_{po}	$E_{рп}$	$E_{пк, мин}$	E_F
		при 20°C					при 70°C				
0.1	1	-180	270	230	230		-200	160	100	150	
	4.5	-160	300	240	270		-200	220	70	180	
	9	-150	350	300	300		-190	250	50	140	
1	1	-180	205	100	160		-220	10	-70	-50	-300
	4.5	-170	240	120	150		-210	45	-60	-30	
	9	-160	310	250	160		-200	60	-40	10	
3	1	-180	70	0	40	-220	-210	-140	-170	-160	
	4.5	-180	120	40	60		-210	-70	-120	-110	
	9	-160	110	30	50		-210	-40	-160	-100	

поддержании $E < E_{SF}$ модельные питтинги репассивировались и имели вид пятен, состоящих из большого количества мелких запассивировавшихся питтингов. Это косвенно доказывает, что при $E < E_{SF}$ поврежденные, например, вследствие механического воздействия участки пассивной пленки способны восстанавливаться, и в этих условиях вероятность образования стабильных питтингов равна нулю.

Зависимость E_{SF} от pH среды и объемной концентрации хлоридов представлена в таблице и на рис. 5 на примере стали 12X18H10T. Из представленных результатов исследования видно, что в указанном диапазоне pH и концентраций хлоридов потенциал образования солевой пленки практически не зависит от pH и концентрации хлоридов, в то время как потенциалы питтингообразования, репассивации и минимальный гальваностатический потенциал (рис. 5) зависят от указанных величин. В концентрированных сильнокислых средах эти зависимости стремятся к одной точке, указывая на высокую вероятность стабильного питтинга в этих условиях.

Результаты электрохимических испытаний показали, что потенциалы образования всех исследованных сталей ниже, чем потенциалы питтингообразования, репассивации и минимальный гальваностатический потенциал, но в то же время больше потенциала Фладе. Осцилляции тока во всех случаях регистрировались выше потенциала образования солевой пленки.

Четкое разграничение областей устойчивой и неустойчивой пассивности, слабая зависимость от pH и объемной концентрации хлоридов, стабильность, простота определения позволяют рассматривать потенциал образования солевой пленки в качестве критерия при прогнозировании питтинговой коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sato N. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № P. 260.
2. Bohni H. // 10th International Congress on Metallic Corrosion. Madras, 1987. V. 4. P. 3139.
3. Williams D.E., Westcott C., Fleishmann M. In Passivity of Metals and Semiconductors / Ed. Froment, Elsevier Amsterdam, 1983.
4. Beck T.R. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № P. 2412.
5. Beck T.R., Alkire R. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. № 10. P. 1662.
6. Bohni H., Stockert L. // Werkst. und Korros. 1989. V. 42. № 2. S. 63.
7. Rosenfeld I.L., Danilov I.S., Oranskaya R.M. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 115. P. 1729.
8. Hakkarainen T. Electrochem. Methods in Corrosion Research: Ed. Dprt. Mater. Sci. Forum. 1986. P. 81.
9. Hunkeler F., Frankel G.S., Bohni H. // Corrosion. 1987. V. 43. № 3. P. 189.
10. Новаковский В.М., Сорокина А.Н. // Защита металлов. 1966. Т. 2. № 4. С. 416.
11. Фрейман Л.И., Флис Я., Пражак М. и др. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 2. С. 179.
12. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии: коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. 359 с.
13. Streicher M.A. // J. Electrochem. Soc. 1956. V. 103. № 7. P. 375.
14. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978. 391 с.
15. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
16. Kesavan S., Mozhi T.A., Wilde B.E. // Corrosion. 1987. V. 45. № 3. P. 213.