

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ



К.Р. Таранцева, канд. техн. наук (ПензТИ); В.С. Пахомов, д-р техн. наук (МГУИЭ)

Влияние состава сталей на питтингостойкость

Локальное анодное нарушение пассивности сталей в средах, содержащих ионы-депассиваторы, происходит при потенциалах положительнее критического потенциала питтингообразования $E_{кр}$. Измеряемый минимальный потенциал локальной депассивации $E_{деп}$ [1, 2] включает также перенапряжение питтингообразования:

$$E_{деп} = E_{кр} + \Delta E. \quad (1)$$

Перенапряжение питтингообразования ΔE , помимо химической природы активатора, состава сплава и фонового электролита, зависит от методики измерения $E_{деп}$. В связи с этим возникает значительный разброс экспериментальных величин $E_{деп}$, что осложняет определение границ питтингостойкости сталей.

Унифицированная методика ускоренных электрохимических испытаний нержавеющей сталей на стойкость против питтинговой коррозии [3] предусматривает определение нескольких характеристических потенциалов, разделяющих области потенциалов пассивности и питтинговой коррозии.

Основным считается минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии $E_{пк, мин}$, обуславливающий устойчивое функционирование уже возникшего питтинга. Дополнительными характеристиками служат потенциалы образования $E_{по}$ и репассивации $E_{рп}$ питтингов, при которых питтинг может соответственно зародиться (при повышении потенциала) и еще развиваться (при понижении потенциала). В качестве альтернативного критерия питтингостойкости предложено [1, 2, 4] использовать равновесный потенциал образования солевой пленки $E_{сп}$ исследуемого металла с анионом-депассиватором. В отличие от считающихся в настоящее время критериями потенциалов $E_{по}$, $E_{рп}$, $E_{пк, мин}$ потенциал $E_{сп}$ имеет ясный термодинамический смысл, хорошо воспроизводим, ста-

билен и точнее определяет границы устойчивой пассивности сталей.

Образование солевой пленки затрудняет процесс репассивации питтинга, так как для этого необходимо снижение потенциала внешней поверхности (устья питтинга), по меньшей мере, на величину омического падения потенциала в солевой пленке $\Delta E_{ом}$. Движущей силой ξ процесса растворения металла в питтинге является разность потенциалов металла устья E_y и дна E_d питтинга:

$$\xi = E_y - E_d = \Delta E_{ом} + \Delta E_{акт} + \Delta E_{диф}, \quad (2)$$

где $\Delta E_{акт}$, $\Delta E_{диф}$ — соответственно перенапряжения процессов активации и диффузии.

После растворения солевой пленки развитие питтинга зависит от того, какой процесс в системе *поверхность металла в питтинге — внутрипиттинговый электролит* энергетически более выгоден. Поскольку одним из основных факторов, определяющих $E_{сп}$, является природа металла, было изучено влияние состава промышленных сталей на величину $E_{сп}$ и, в конечном счете, на их способность к репассивации. Исследовали стали 06X17Г17ДАМБ, 08X18Г8Н2Т, 12X18Н10Т, 08X22Н6Т, 08X21Н6М2Т (табл. 1) в 1М и 3М растворах NaCl при температуре 27–70 °С. Растворы приготавливали из дистиллированной воды с добавлением реактивов марки «ч». Для коррозионно-электрохимических измерений использовали электроды (в виде дисков диаметром 20 и 2 мм), запрессованные во фторопластовые оправки.

Потенциал $E_{сп}$ измеряли на модели питтинга по методике работы [5] с использованием импульсного потенциостата ПИ-50.1.1 с автоматической записью результатов. Электрод сравнения — каломельный насыщенный, вспомогательный электрод — платиновый. Ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами помешали в термостат ТНЖ-1.

При анодном растворении сплава скорости перехода его компонентов в раствор различаются, что приводит к формированию поверхностного слоя сплава с составом и структурой, отличными от объемных. В результате на способность сплава адсорбировать частицы раствора начинает влиять природа компонента, накапливающегося на поверхности. В зависимости от электронных уровней адсорбата относительно уровня Ферми адсорбента изменяются энергия и характер адсорбционного взаимодействия поверхности сплава с раствором. При снижении уровня Ферми адсорбируемость акцепторных частиц падает, а донорных возрастает. Ионы галогенов, действуя как доноры, увеличивают электронную и уменьшают дырочную составляющие поверхностной проводимости металла. Положительные ионы раствора и молекулы воды как акцепторы, наоборот, уменьшают электронную и увеличивают дырочную проводимость.

Как известно [6], существует связь электрохимических характеристик пассивной поверхности с ее металлохимическими свойствами. В нейтральных растворах хлоридов при температуре

Таблица 1

Марка стали	Содержание элементов, %								
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti	Другие
12X18Н10Т	0,10	0,53	0,87	0,02	0,03	17,8	9,3	0,54	-
08X22Н6Т	0,07	0,37	0,72	0,02	0,03	21,2	5,5	0,036	-
08X21Н6М2Т	0,07	0,34	0,42	0,02	0,03	21,3	6,4	0,23	2,12 Мо
08X18Г8Н2Т	0,07	0,41	9,40	0,02	0,02	17,1	2,4	0,4	-
06X17Г17ДАМБ	0,05	0,72	17,5	0,01	0,02	18,3	-	-	0,4 N; 0,4 Cu; 0,12 Мо

25 °С электроотрицательность металлов снижается согласно ряду Cu-Mn-Fe-Ni-Mo-Cr-Ti [7]. Можно предположить, что обогащение поверхности сплава более электроположительными компонентами (никелем, молибденом и др.) повышает уровень Ферми системы при коррозии стали в хлоридных растворах. Это усиливает адсорбционную связь поверхности сплава с пассивирующим кислородом и ведет к увеличению потенциала, при котором становится возможным адсорбционное замещение кислорода активирующими ионами. Обогащение поверхности сплава более электроотрицательными компонентами (марганец, медь и др.) должно понижать уровень Ферми и ослаблять адсорбционную связь поверхности стали с пассивирующим кислородом.

Анализ анодных поляризационных кривых исследованных сталей (рис. 1) показал, что в области активного растворения тафелев наклон этих кривых для хромомарганцевых сталей близок к наклону, характерному для железа (40 мВ), а для хромоникелевых — к наклону, характерному для никеля (60 мВ) [8]. Это вполне согласуется с ожидаемым в этой области потенциалов обогащением поверхности хромомарганцевых сталей железом, а хромоникелевых — никелем. Потенциал, при котором начинается отклонение от тафелевой зависимости в области активного растворения (предположительно его можно рассматривать как потенциал начала пассивации), для хромоникелевых сталей в среднем на 200 мВ положительнее, чем для хромомарганцевых сталей. Увеличение количества марганца в хромомарганцевой стали и добавление в нее меди делает этот потенциал еще менее положительным (см. рис. 1, кривые 1, 2), а дополнительное легирование хромоникелевой стали молибденом повышает его (см. рис. 1, кривые 4, 5).

Учитывая электроотрицательность легирующих компонентов сталей, отметим, что медь должна проявлять себя как поверхностный акцептор, а молибден — как донор электронов, соответственно повышая и понижая адсорбируемость хлорид-ионов. Полученные результаты можно рассматривать как следствие увеличения энергии хемосорбции кислорода на поверхности сталей в ряду 06X17Г17ДАМБ, 08X18Г8Н2Т, 12X18Н10Т, 08X22Н6Т, 08X21Н6М2Т.

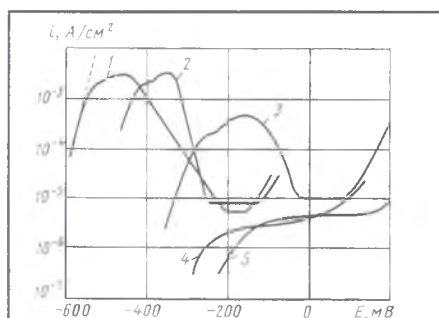


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые ($\nu = 0,9$ В/ч) в 1М растворе NaCl (pH = 1, $t = 25$ °С) для различных сталей:

1 — 06X17Г17ДАМБ; 2 — 08X18Г8Н2Т; 3 — 12X18Н10Т; 4 — 08X22Н6Т; 5 — 08X21Н6М2Т

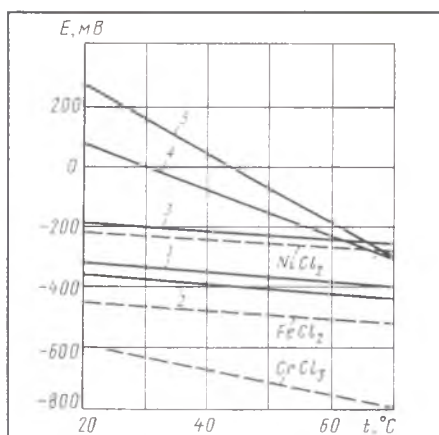


Рис. 2. Влияние температуры t на потенциалы образования солевой пленки (—) на сталях в 1М растворе NaCl и на термодинамические потенциалы образования солей (---) железа, никеля и хрома. Обозначения кривых те же, что и на рис. 1

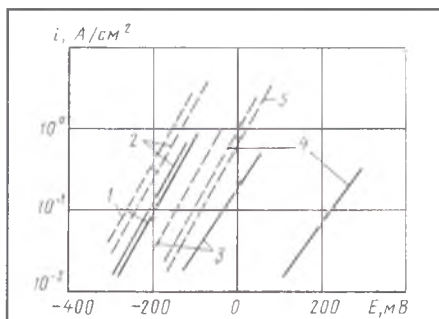


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые при питтингообразовании в 1М растворе NaCl на полностью активированных электродах при температуре 25 °С (—) и 70 °С (---). Обозначения кривых те же, что и на рис. 1

В работе [9] показано, что изменение потенциала, связанное с анионной активацией металла, пропорционально изменению эффективной энергии активации процесса инициирования питтинга. Представляя эту энергию как разность стандартных энергий активированного анионного комплекса $(MeA)^{n-}$ и исходного поверхностного комплекса $(MeO_{адс})$, можно записать следующую формулу для потенциала образования солевой пленки:

$$E_{сп} = \frac{\Delta G_{MeA} - \Delta G_{O_{адс}}}{nF}, \quad (3)$$

где $\Delta G_{O_{адс}}$ — изменение свободной энергии при адсорбции кислородсодержащих частиц на поверхности металла; ΔG_{MeA} — изменение свободной энергии образования поверхностного анионного комплекса; n — число электронов в электродной реакции; F — число Фарадея.

Подобный расчет проводится для ориентировочной оценки потенциала образования солевой пленки на металлах с учетом того, что потенциал образования солевой пленки характеризует процесс анионной активации металла и определяется стандартным потенциалом образования соли и энергией адсорбции кислорода на поверхности металла. Расчетные данные удовлетворительно совпадают с экспериментальными (табл. 2).

Согласно изложенному вполне объяснима зависимость потенциала образования солевой пленки в 1М растворе NaCl от состава исследованных сталей. Анодное растворение хромомарганцевых сталей контролируется поверхностным слоем железа, а хромоникелевых — поверхностным слоем никеля (рис. 2).

Более положительные значения $E_{сп}$ для сталей 08X22Н6Т и 08X21Н6М2Т могут быть связаны не только с качественным отличием их поверхностных слоев из-за повышенного содержания хрома (при Cr > 21% кристаллическая структура оксидной пленки изменяется на аморфную [11]) и легирования стали молибденом, но и с меньшими значениями $\Delta E_{отв}$ во внутривиттинговых электролитах этих сталей. Последнее обусловлено либо большей электропроводностью образующейся солевой пленки, либо

уменьшением его толщины, что более вероятно.

С повышением температуры потенциалы образования солевой пленки всех исследованных сталей уменьшаются, причем характер этой зависимости идентичен изменению термодинамических потенциалов образования соответственных солей железа, никеля и хрома (см. рис. 2). Исследования, проведенные на полностью активированных электродах, показали (рис. 3), что с повышением температуры от 25 до 70 °С тафелевы наклоны поляризационных кривых при потенциалах питтингообразования для однофазных сталей 06X17Г17ДАМБ, 08X18Г8Н2Т не изменяются и составляют около 100 мВ, для стали 12X18Н10Т уменьшаются от 110 до 100 мВ, а для стали 08X22Н6Т — от 120 до 100 мВ. На стали 08X21Н6М2Т при температуре 25 °С питтинги не развиваются, а при температуре 70 °С тафелев наклон составляет 100 мВ. Это подтверждает различную природу процесса питтингообразования на исследованных сталях.

Значения эффективной энергии активации процесса депассивации сталей в 1М растворе NaCl при температуре 45–70 °С, рассчитанные по максимальному анодному току растворения металла в моделях питтингов (полностью активированные электроды), свидетельствуют о том, что растворение хромомарганцевых сталей 06X17Г17ДАМБ и 08X18Г8Н2Т протекает с диффузионным контролем, хромоникелевых сталей 12X18Н10Т и 08X22Н6Т — при смешанном диффузионно-кинетическом контроле, а стали 08X21Н6М2Т — при кинетическом контроле (табл. 3).

На процесс депассивации сплава основное влияние оказывают прочность хемосорбционной связи кислорода с поверхностными атомами сплава $\Delta H_{\text{адс}}$, разрушение связей Me–Me и Me–O и энергия Гиббса образования соединений типа MeCl_n .

В первом приближении [12] энергию связи Me–Me можно рассчитать по формуле

$$\xi_{\text{Me-Me}} = \Delta H_{\text{суб}} / (z/2)$$

(здесь $\Delta H_{\text{суб}}$ — теплота сублимации металла; z — координационное число кристаллической решетки металла), а прочность связи Me–O — по уравнению

$$\xi_{\text{Me-O}} = 0,5[\Delta H_{\text{адс}} + D(\text{O}_2)],$$

где $D(\text{O}_2)$ — энергия диссоциации кислорода (498 кДж/моль [12]).

Представленные в табл. 4 данные позволяют оценить влияние существующих

Таблица 2

Материал	Потенциалы (мВ, н.к.э.) образования солевой пленки на железе и никеле в 1М растворе NaCl при температуре 25 °С		
	Расчет по формуле (3)*	Эксперимент	Данные работы [2]
Железо	-360	-370	-
Никель	-130	-100	-80

* Для расчета значения ΔG_{FeCl} и ΔG_{NiCl} взяты из работы [10], $\Delta G_{\text{FeOалс}}$ и $\Delta G_{\text{NiOалс}}$ — из работы [8].

Таблица 3

Сталь	Энергия активации, кДж/моль
06X17Г17ДАМБ	10,58
08X18Г8Н2Т	12,0
12X18Н10Т	15,1
08X22Н6Т	21,7
08X21Н6М2Т	37,2

Таблица 4

Металл	Энергия связей на поверхности металла, кДж/моль					
	z	$\Delta H_{\text{адс}}$ [8]	$\Delta H_{\text{суб}}$ [10]	$\xi_{\text{Me-Me}}$	$\xi_{\text{Me-O}}$	ΔG_{MeCl} [10]
Хром	8	731	338	84	614	501
Молибден	8	483	528	132	490	490
Никель	12	379	370	62	438	258
Железо	8	332	350	88	415	302
Марганец	8	307	227	57	402	440
Медь	8	183	302	76	340	171

и образующихся связей на поверхности металла на процесс его растворения и депассивации. Так, хром прочно адсорбирует кислород, но его связи типа Me–Me легко разрушаются. Это облегчает образование как оксидной, так и солевой пленки. Поэтому для сохранения пассивного состояния важна стабильность образовавшегося оксида хрома. На молибдене не только велика теплота адсорбции кислорода, но и высокая прочность связей Me–Me, что приводит к повышению энергетического барьера для разрушения связей Me–Me на поверхности и к снижению скорости растворения молибдена. Благоприятное сочетание энергетических характеристик поверхностных связей у молибдена определяет увеличение питтингостойкости сталей при легировании их этим элементом.

Разная степень затрудненности питтингообразования указанных сталей, помимо всего прочего, может быть

связана с различием в знаке и величине поверхностного заряда пассивной пленки на этих сталях, зависящих от уровня Ферми. Согласно работе [13] пассивные пленки на сталях без молибдена заряжены положительно в нейтральных и кислых растворах и представляют собой анионообменную униполярную мембрану, в связи с чем они отличаются повышенной адсорбционной способностью к активирующим анионам. При легировании стали молибденом на пассивной пленке образуется внешний катионообменный слой. Наличие отрицательного скачка потенциала на границе пассивная пленка — раствор из-за перезарядки поверхности уменьшает миграционный поток анионов-депассиваторов к поверхности сплава и увеличивает перенапряжение питтингообразования.

Таким образом, полученные данные позволяют на основе электрохимических исследований и предварительных расчетов прогнозировать питтингостойкость нержавеющей сталей в реальных технологических средах.

Список литературы

1. Rosenfeld I.L., Danilov I.S., Oranskaya R.N. // J. Electrochem. Soc., 1978. V. 125. N 11. P. 1720.
2. Hunkeler F., Frankel G.S., Bohni H. // Corrosion (NACE). 1987. 43. N 3. P. 189.
3. Фрейман Л.И., Флис Я., Пражак М., Гарц И. и др. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 2. С. 179.
4. Таранцева К.Р., Богатков Л.Г., Пахомов В.С. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 4. С. 337.
5. Новаковская В.М., Сорокина А.Н. // Защита металлов. 1966. Т. 2. № 4. С. 416.
6. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 288 с.
7. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // 1-й Конгресс ВАКОР «Защита-92». Москва, 1992. Т. 1. С. 87.
8. Чуланов О.Б., Чигиринская Л.А., Чернова Г.П., Томашов Н.Д. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 5. С. 829.
9. Кузнецов Ю.И., Валуев И.А. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 5. С. 822.
10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1978. 392 с.
11. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. 358 с.
12. Marcus P. // Corros. Sci. 1994. V. 36. N 13.
13. Назаров А.П., Петрунин М.А., Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 4. С. 564.