

А. Н. Макарова, С. С. Виноградова, А. Х. Каримов

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ $K_3[Fe(CN)_6]$ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ 12X18H10T В ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ

Ключевые слова: пассивное состояние, хромоникелевые стали, окислитель.

Рассмотрено влияние концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ на вид хронопотенциограмм стали 12X18H10T в 0,1 М растворе хлорида натрия. Показано, что при постоянной концентрации активатора повышение концентрации окислителя $K_3[Fe(CN)_6]$ увеличивает значения потенциалов образования питтингов, которые достигают своего максимального значения при концентрации окислителя равной 0,04 г/л. Показано, что использование электрохимических измерений в процессе химических испытаний позволяет установить связь между концентрацией окислителя и режимом растворения металлов.

Key words: passive state, stainless steel, oxidant.

The influence of the concentration of $K_3[Fe(CN)_6]$ to form chronopotentiograms 12X18H10T steel in 0.1 M sodium chloride solution. It is shown that at a constant concentration of activator increased concentration oxidant $K_3[Fe(CN)_6]$ increases the pitting potential values which reach their maximum values at a concentration of oxidizing agent to be 0.04 g/l. It is shown that the use of electrochemical measurements in chemical testing can establish a link between the concentration of oxidizing agent and a mode of dissolution of metals.

Питтинговая коррозия – один из опасных видов локального коррозионного разрушения, которому подвергаются хромистые и хромоникелевые стали, а также ряд других металлов и сплавов [1].

Для исследования питтинговой коррозии сталей применяются физические, химические и электрохимические методы.

Преимуществом химических методов исследования является то, что результаты могут быть перенесены на реальные условия эксплуатации, т.е. можно имитировать технологические и природные среды.

При использовании химических методов исследования о склонности сплавов к питтингообразованию судят по числу питтингов, появляющихся на единице поверхности за определенный промежуток времени, в электролитах, содержащих окислители и активаторы. Наличие окислителей в растворах приводит к смещению потенциала стали в положительную сторону. В качестве окислителей используются растворы хлорного железа $FeCl_2$, хлорного железа, хлористого аммония NH_4Cl и железо-аммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [1] и др.

Штофелс и Швенк в своих работах [2] использовали растворы, содержащие гексацианоферрат калия $K_3[Fe(CN)_6]$ и хлористый натрий $NaCl$. О склонности нержавеющей сталей к питтингообразованию судили по количеству проявившихся на поверхности точек (питтингов).

Известно, что склонность сталей к питтинговой коррозии и скорость ее развития находятся в сложной зависимости от соотношения концентраций окислителя и активатора. При постоянной концентрации активатора повышение концентрации окислителя сильно увеличивает число питтингов [1].

Актуальным остается повышение информативности методов исследования питтинговой коррозии, в частности за счет объединения преимуществ химического метода исследования и электрохимических измерений в процессе испытаний.

Цель данной работы заключалась в использование метода снятия хронопотенциограмм для получения информации о влиянии концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ на значения потенциала образования питтингов.

В качестве объекта исследования выбрана сталь 12X18H10T как наиболее распространенная. Исследования проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в растворах хлорида натрия (0,1 М $NaCl$) с добавлением гексацианоферрата калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (диапазон концентраций 0,001 - 0,1 г/л) при комнатной температуре в условиях естественной аэрации. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ – ИМЗ. Экспериментальная установка состояла из потенциостата – гальваностата "IPC – Pro" и персонального компьютера.

В условиях естественной аэрации и отсутствии анодной поляризации потенциал стали 12X18H10T устанавливается отрицательнее критического значения [1], и его поверхность не активируется хлор-ионами.

По мере увеличения концентрации окислителя (0,001 - 0,005 г/л) потенциал пассивной поверхности образца смещается в положительную сторону (рис.1).

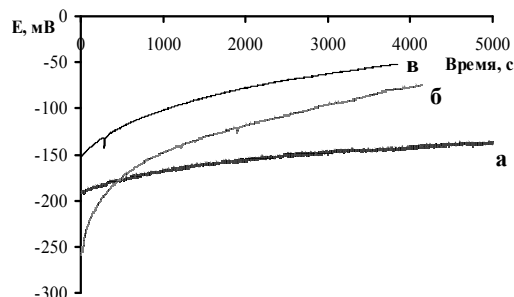


Рис. 1 - Хронопотенциограммы 12X18H10T в растворах 0, 001(а); 0,01(б) и 0,1 (в) г/л $K_3[Fe(CN)_6]$ + 5,85 г/л $NaCl$

Начиная с определенной концентрации окислителя на кривой заряжения появляются характерные колебания, связанные с локальным активированием и пассивированием поверхности, каждое колебание потенциала соответствует зарождению нового питтинга и его пассивации (автоколебательный режим растворения) [3,4].

Динамическое равновесие процессов зарождения – пассивации питтингов наблюдается в определенном интервале концентраций окислителя. Возникновение питтингов на поверхности металла связано с микро - или субмикронеоднородностью поверхности. Которые являются слабыми местами пассивной пленки, вытравливающимися в автоколебательном режиме растворения. Перемещение положения зарождающихся – пассивирующихся питтингов по поверхности металла приводит к практически равномерному его растворению.

При более высоких концентрациях окислителя поверхность металла переходит в пограничный режим растворения, характеризующийся смещением потенциала зарождения питтингов в положительную сторону и периодическим появлением на поверхности растущих и пассивирующихся питтингов с значительно большим временем существования (рис.2).

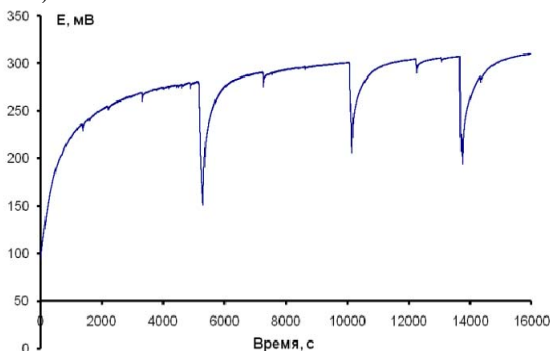


Рис. 2 – Хронопотенциограмма 12X18H10T в растворе 0,04 г/л $K_3[Fe(CN)_6]$ + 5,85 г/л NaCl

При дальнейшем увеличении концентрации окислителя до 0,1 г/л начинают развиваться устойчивые (непассивирующиеся) питтинги (рис.3) и поверхность металла переходит в локально – активный режим растворения.

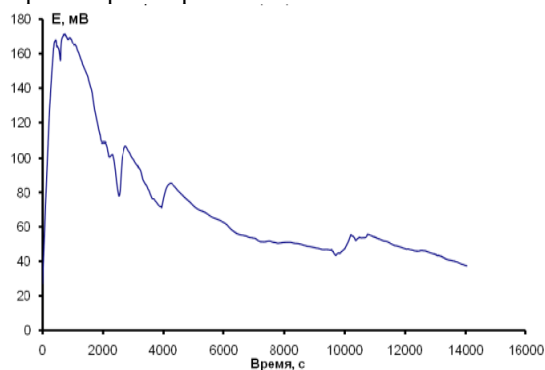


Рис. 3 – Хронопотенциограмма 12X18H10T в растворе 0,1 г/л $K_3[Fe(CN)_6]$ + 5,85 г/л NaCl

Измерение потенциалов образцов в процессе химических испытаний позволяет легко определять режим растворения стали (автоколебательным, пограничным, локально – активным). Поскольку для безопасной эксплуатации оборудования его поверхность должна находиться в пассивном состоянии наибольший интерес представляет исследование положения границы между пассивным и автоколебательным режимами растворения. Полученная информация может быть использована для оценки запаса питтингостойкости сталей в предполагаемых условиях эксплуатации.

Выводы

1. При постоянной концентрации активатора (0,1 М NaCl) повышение концентрации окислителя $K_3[Fe(CN)_6]$ увеличивает значения потенциалов образования питтингов на поверхности стали 12X18H10T, которые достигают своего максимального значения (310 мВ) при концентрации окислителя равной 0,04 г/л. При больших концентрациях окислителя потенциал зарождения питтингов смещается в отрицательную область.
2. Использование электрохимических измерений в процессе химических испытаний позволяет установить связь между концентрацией окислителя и режимом растворения металлов (автоколебательным, пограничным, локально – активным) в реальных технологических средах.

Литература

1. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). - М.: Металлургия, 1970. - 448 с.
2. Stoffels H., Schwenk W. Untersuchungen über die Lochfrasskorrosion an chromisch bestandigen stählen mit Hilfe der TumbuUs-Blau-Farbreaktion / AVerkst. und Korros. - 1961. - Bd. 12, N.8. - S.493-500.
3. Исакова, И.О. Влияние плотности тока и продолжительности гальваностатической поляризации на потенциал зарождения питтингов / И. О. Исакова, С.С. Виноградова, Р. А. Кайдриков // Вестн. Казан. технол. ун.-та. – 2012. – Т.15. - №15. – С. 157-158.
4. Егорова И.О. Частотный анализ флуктуаций потенциала стали 12X18H10T при гальваностатической поляризации в хлоридных растворах / Р.А. Кайдриков, С.С.Виноградова, Б.Л. Журавлев // Вестн. Казан. технол. ун.-та. – 2011. – №7. – С. 143-146.