

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 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [1] и др. Штофелс и Швенк в своих работах [2] использовали растворы, содержащие гексацианоферрат калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и хлористый натрий NaCl . О склонности нержавеющей стали 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 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 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 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (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). а б в

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 субмикрорегетерогенностью 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.