

УДК 620.196.2

***ИЗУЧЕНИЕ КАТОДНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ
КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ***

Петровнина И.Н.,

к.т.н., доцент

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства
Россия, г. Пенза*

Романенко И.И.,

к.т.н., доцент

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства
Россия, г. Пенза*

Пинт Э.М.,

к.т.н., профессор

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства
Россия, г. Пенза*

Аннотация

Рассмотрена природа катодных реакций, протекающих при межкристаллитной коррозии (МКК) на нержавеющей стали 08X18H10T в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М KCNS. Оценка термодинамической возможности различных реакций с компонентами раствора показала, что процесс МКК в указанной системе протекает со смешанной кислородно-водородной деполяризацией. При повышении температуры происходит интенсификация катодного процесса, связанная с уменьшением перенапряжения восстановления окислителей. Вынужденное движение среды при невысокой температуре также облегчает катодный процесс, тогда как при повышенных температурах влияние конвективного движения среды снижается. Это происходит из-за уменьшения доли кислорода, участвующего в катодном процессе, так как с ростом температуры его концентрация в растворе понижается.

Ключевые слова: межкристаллитная коррозия, нержавеющая сталь, температурно-гидродинамические условия.

***STUDY OF CATHODE REACTIONS IN INTER-CRYSTAL CORROSION OF
STAINLESS STEEL***

Petrovnina I.N.,

Ph.D., Associate Professor

Penza State University of Architecture and Construction

Russia, Penza

Romanenko I.I.,

Ph.D., Associate Professor

Penza State University of Architecture and Construction

Russia, Penza

Pint E.M.,

Ph.D., professor

Penza State University of Architecture and Construction

Russia, Penza

Annotation

The nature of cathodic reactions occurring during intergranular corrosion (MCC) on 08Kh18N10T stainless steel in a solution of 0.5 M H₂SO₄ + 0.01 M KCNS is considered. Assessment of the thermodynamic feasibility of various reactions with the components of the solution showed that the MCC process in the indicated system proceeds with mixed oxygen-hydrogen depolarization. With increasing temperature, the cathodic process intensifies, associated with a decrease in the overvoltage of the oxidizing reduction. The forced movement of the medium at a low temperature also facilitates the cathodic process, while at elevated temperatures the effect of convective motion of the medium decreases. This is due to a decrease in the fraction of oxygen participating in the cathode process, since its concentration in solution decreases with increasing temperature.

Key words: intergranular corrosion, stainless steel, temperature and hydrodynamic conditions.

Коррозионно-стойкие хромоникелевые стали широко применяют в качестве конструкционного материала для технологического оборудования, работающего в агрессивных средах. В результате структурных превращений, происходящих в стали после ее замедленного охлаждения в интервале температур 450 – 850°C (например, при сварке) приобретают чувствительность к межкристаллитной коррозии (МКК). Известно, что МКК является причиной выхода из строя 11,5 % оборудования, в том числе 5,6% оборудования из нержавеющей сталей [1]. При этом интенсивность разрушения металла по границам зерен зависит от различных факторов, в частности, от температуры эксплуатационной среды и скорости ее движения.

При межкристаллитной коррозии на поверхности металла протекают катодные и анодные реакции. Поэтому для выяснения характера влияния на МКК изменяющихся температурно-гидродинамических факторов изучали отдельно и катодные и анодные процессы.

Объектом исследования служила сталь марки 08X18H10T. Сталь подвергали закалке и сенсбилизации. Исследования проводили на установке с вращающимся теплопередающим дисковым электродом.

Для определения склонности стали к МКК в переменных температурно-гидротермических условиях выбран метод электрохимической потенциодинамической реактивации [2]. Рабочей средой является раствор 0,5 М H_2SO_4 + 0,01 М КСНС. Интенсивность МКК оценивали по отношению наибольших анодных токов I_p/I_n , фиксируемых на поляризационных кривых обратного (I_p) и прямого (I_n) хода (рис. 1).

Для установления катодных реакций, протекающих при МКК на нержавеющей стали, проводили оценку термодинамической возможности

различных реакций с компонентами раствора. В данной среде возможны две катодные реакции: восстановление катионов водорода и молекулярного кислорода. Согласно [3], в кислой среде ($\text{pH} = 0$) при $25\text{ }^\circ\text{C}$ стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы H^+/H_2 равен нулю, а системы $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ – равен $+1,229\text{ В}$.

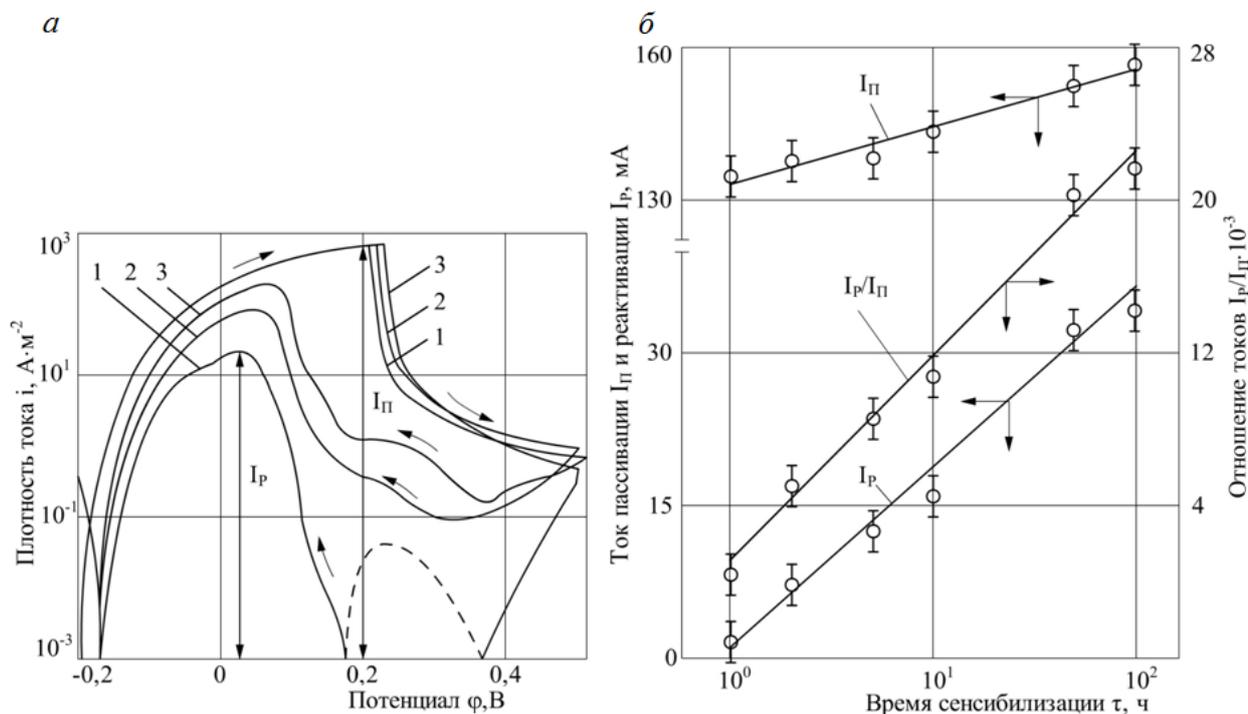
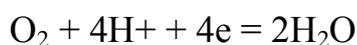
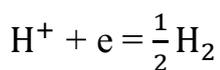


Рис. 1. Влияние продолжительности сенсбилизации на анодную поляризацию (а) и параметры поляризационных кривых (б) стали 08X18H10T в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,01 М KCNS при 30° :

1 – зак. 1250° + отп. 650° , $\tau = 1$ ч; 2 – то же, $\tau = 10$ ч; 3 – то же, $\tau = 100$ ч.

С учетом кислотности рабочего раствора ($\text{pH} = 0,8$), равновесные электродные потенциалы реакций восстановления катионов водорода, соответственно, принимают значения: $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^p = -0,047\text{ В}$ и $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^p = +1,153\text{ В}$. Указанные потенциалы положительнее потенциала коррозии нержавеющей стали в данной среде, который при той же температуре имеет значение около -

0,2 В, поэтому термодинамически в катодном процессе могут принимать участие обе реакции:



Благодаря присутствию в рабочем растворе окислителя с достаточно положительным равновесным потенциалом (молекулярного кислорода) окислительно-восстановительный потенциала раствора имеет значение +0,640 В, которое выше потенциала пассивации нержавеющей стали в данных условиях.

Характер катодных кривых, снятых на платиновом электроде в рассматриваемой среде показывает (рис. 2), что восстановление молекулярного кислорода протекает при потенциалах от +0,55 до 0,0 В в смешанном режиме, а при потенциале коррозии стали – практически, в диффузионном режиме.

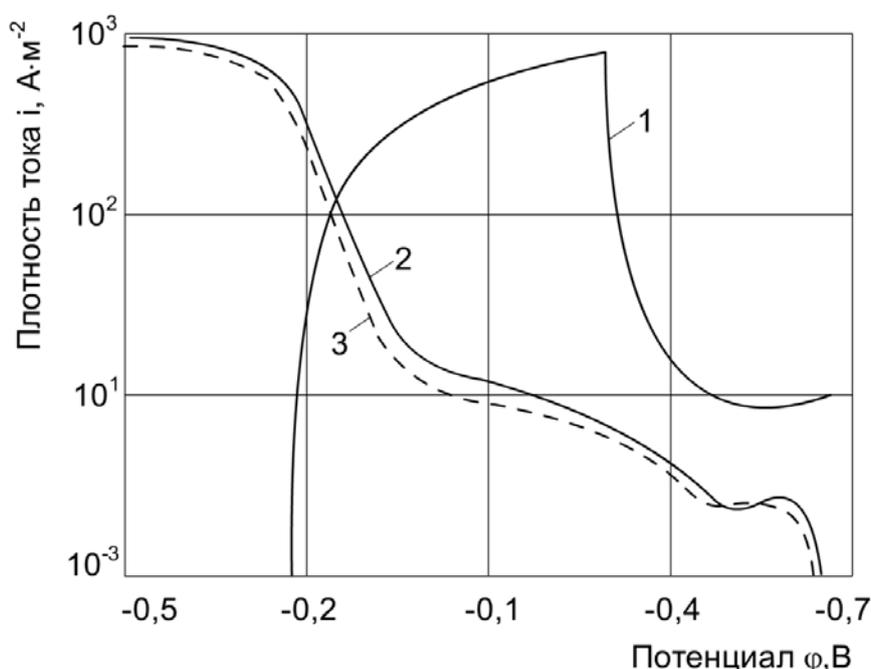


Рис. 2. Анодная кривая (1) для стали 08X18H10T (закалка 1250 °С) и катодные кривые (2, 3) для платинового электрода, снятые в 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М KCN (1, 2) и в 0,5 М H₂SO₄ (3) при 25 °С

Начиная с потенциала около $-0,05$ В на восстановление кислорода накладывается другой катодный процесс – восстановление катионов водорода. Таким образом, при потенциале коррозии стали ($-0,2$ В) одновременно могут восстанавливаться и кислород и катионы водорода. Соотношение величин предельного тока восстановления кислорода и тока восстановления катионов водорода при потенциале коррозии стали показывает, что катодный процесс идет со смешанным диффузионно-кинетическим контролем и можно ожидать определенного влияния гидродинамических условий на суммарный катодный процесс.

Имеющиеся в рабочем растворе анионы CNS^- в данных условиях восстанавливаться не могут и в катодном процессе участия не принимают. Это подтверждают поляризационные кривые, снятые на платиновом электроде в растворе $0,5$ М H_2SO_4 с добавкой роданид-ионов и без них, показавшие, что присутствие роданида калия практически не влияет на вид и параметры рассматриваемой катодной кривой (рис. 2). Анион CNS^- в сернокислых растворах обладает активирующим действием и ускоряет растворение основного металла [4, 5]. Поэтому наличие в растворе $0,5$ М H_2SO_4 добавки KCNS ($0,01$ М) вызывает резкое возрастание токов пассивации I_p и реактивации I_r (рис. 3).

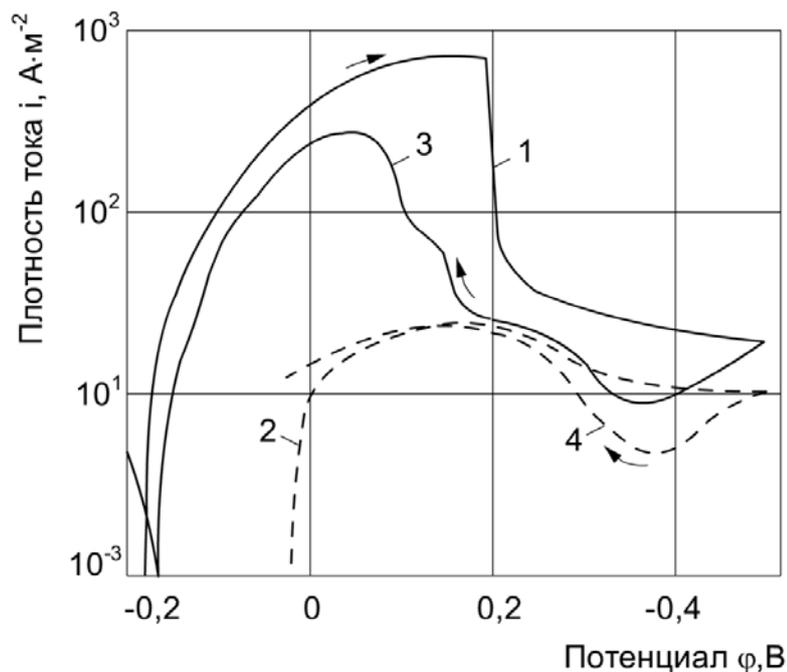


Рис. 3. Анодные кривые прямого (1, 2) и обратного (3, 4) хода стали 08X18H10T (отпуск $\tau = 100$ ч) в 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М KCNS (1, 3) и в 0,5 М H₂SO₄ (2, 4) при 20 °С

При повышении температуры происходит интенсификация катодных процессов (рис. 4), что выражается в увеличении катодных плотностей токов и уменьшении перенапряжения восстановления окислителей.

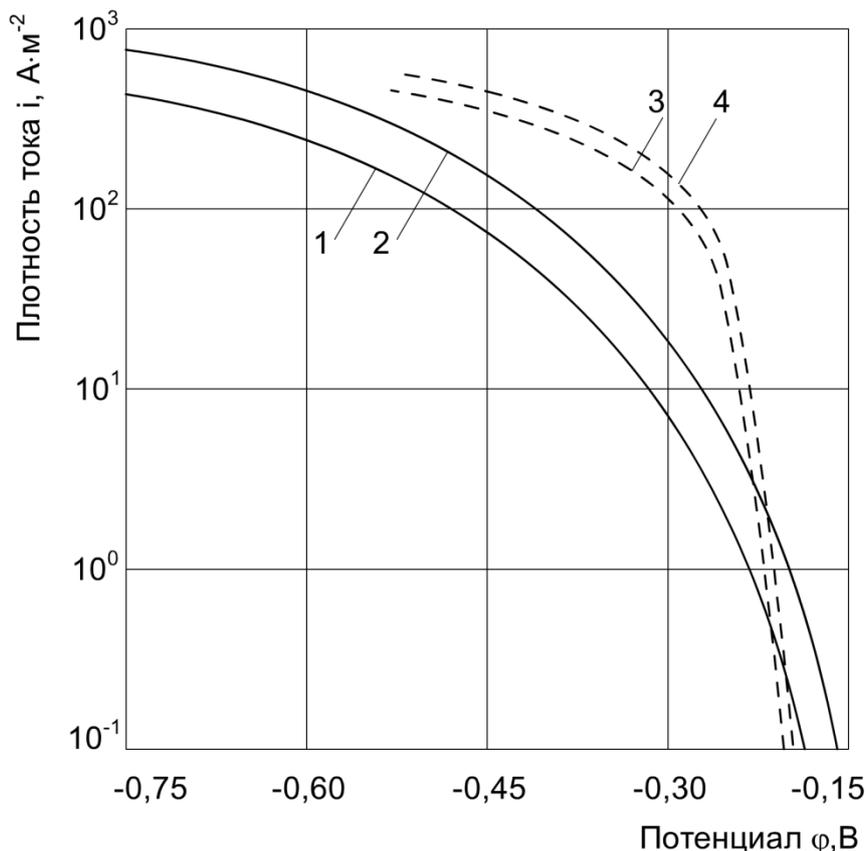


Рис. 4. Катодная поляризация стали 08X18H10T (закалка 1250 °С, 30 мин) в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М KCNS при температуре 30 °С (1, 2) и 60 °С (3, 4) на неподвижном (1, 3) и вращающемся со скоростью 150 с⁻¹ (2, 4) дисках

Вынужденное движение среды при невысокой температуре также облегчает катодный процесс (кривые 1 и 2). Это еще раз указывает на смешанный диффузионно-кинетический режим катодного процесса и ощутимую долю в нем диффузионных ограничений. Причем с повышением температуры влияние конвективного движения среды уменьшается из-за снижения доли кислорода, участвующего в катодном процессе, так как с ростом температуры понижается растворимость кислорода в растворе.

Таким образом, в системе в 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М KCNS процесс межкристаллитной коррозии нержавеющей стали протекает со смешанной

кислородно-водородной деполяризацией, облегчающейся с повышением температуры раствора. Причем доля катодного тока, обусловленная восстановлением кислорода, уменьшается с повышением температуры, тогда как доля водородной деполяризации в общем катодном процессе, соответственно, возрастает.

Библиографический список

1. Пахомов В.С. Коррозия и защита теплообменного оборудования химических производств: Монография. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. технол. ун-та, 2013 – 364 с.
2. Пахомов В.С., Лозовацкая Л.П., Петровнина И.Н. Количественная оценка влияния температурно-гидродинамических условий на склонность сталей к межкристаллитной коррозии // Защита металлов. 1998. – Т. 34. - № 3, С. 273-277.
3. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – М.: Иностранная литература, 1954. – 400 с.
4. Prazak M. Evaluation of corrosion-resistant steels using potentiostatic polarization curves. – Corrosion, 1963, Vol. 19, No. P. 75-80 pp.
5. Prazak M., Cihal V. Die Potentiostatische Untersuchung des Einflusses einiger legierungselemente auf die Electrochemischen und Korrosionseigenschaften Nichtrostender Stahle. – Corrosion Science, 1962, Vol. 2, 71-84 pp.

Оригинальность 93%