

## Катодные процессы при межкристаллитной коррозии хромоникелевой нержавеющей стали

*И.Н. Петровнина, В.А. Скороходов*

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства*

**Аннотация:** Рассмотрена природа катодных реакций, протекающих при межкристаллитной коррозии (МКК) на нержавеющей стали 08X18H10T в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  + 0,01 М КСНС. 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, а при повышенных температурах влияние конвективного движения среды уменьшается. Это происходит из-за снижения доли кислорода, участвующего в катодном процессе, так как с ростом температуры повышается его концентрация в растворе.

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

Коррозионностойкие стали, используемые для технологического оборудования, приобретают чувствительность к межкристаллитной коррозии (МКК) в результате структурных изменений, происходящих во время технологических операций (при сварке), или при эксплуатации в агрессивных средах в опасном температурном интервале, который для аустенитных сталей составляет 450-800 °С. Анализ причин выхода из строя промышленного оборудования выявил, что из-за МКК разрушается 11,5 % оборудования, в том числе 5,6% оборудования из нержавеющей сталей [1]. Интенсивность межзеренного разрушения зависит от многих факторов, в том числе от температуры коррозионной среды, скорости ее движения и теплопереноса.

Для определения склонности нержавеющей стали 08X18H10T к МКК в переменных температурно-гидротермических условиях выбран метод электрохимической потенциодинамической реактивации [2]. Рабочей средой

является раствор  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M KCNS}$ . Образец выдерживался в растворе при потенциале коррозии. Далее потенциал потенциодинамически поднимали до  $+ 0,5 \text{ В}$  и затем сразу же изменяли его направление. Интенсивность МКК устанавливали по отношению максимальных анодных токов  $I_p/I_{п}$ , фиксируемых на поляризационных кривых обратного ( $I_p$ ) и прямого ( $I_{п}$ ) хода (рис. 1).

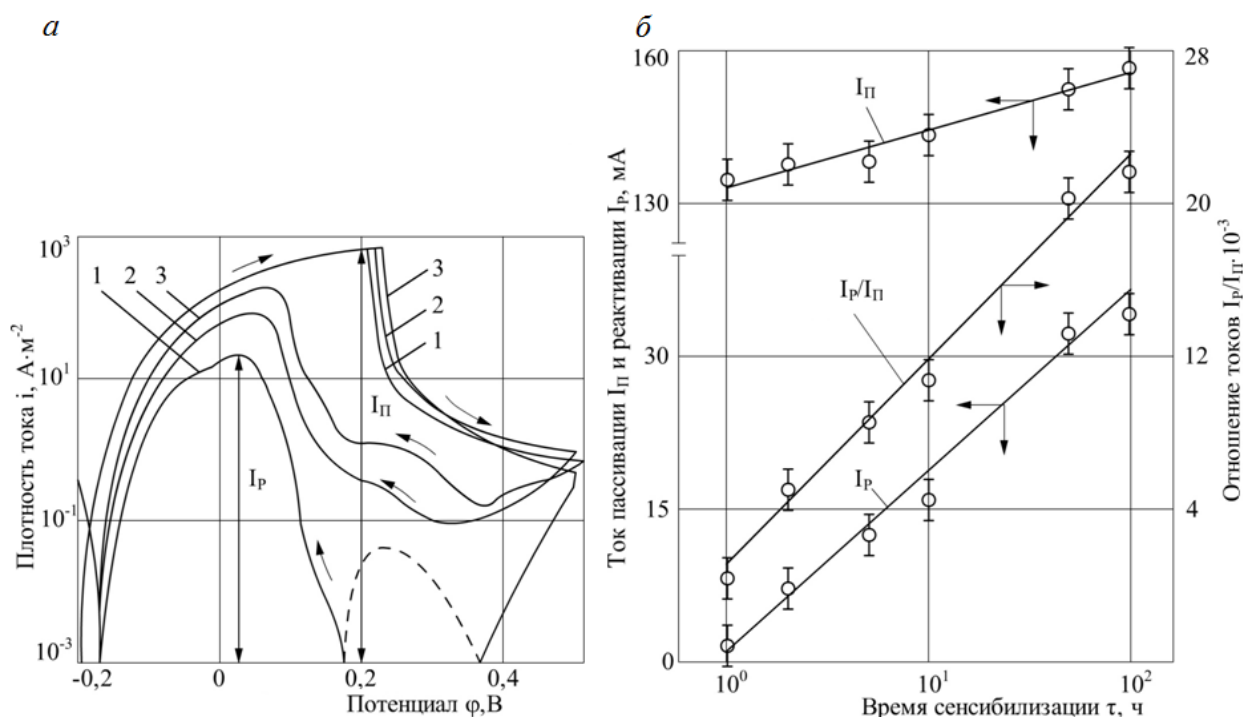


Рис. 1. Влияние продолжительности сенсбилизации на анодную поляризацию (а) и параметры поляризационных кривых (б) стали 08X18H10T в растворе  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M KCNS}$  при  $30^\circ$ :  
1 – зак.  $1250^\circ + \text{отп. } 650^\circ$ ,  $\tau = 1 \text{ ч}$ ; 2 – то же,  $\tau = 10 \text{ ч}$ ; 3 – то же,  $\tau = 100 \text{ ч}$ .

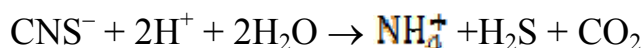
Исследования проводили на установке с вращающимся теплопередающим дисковым электродом.

Межкристаллитная коррозия, как любой коррозионный процесс, представляет собой совокупность катодных и анодных реакций, протекающих на поверхности металла. Поэтому для понимания характера

влияния на межкристаллитную коррозию таких внешних эксплуатационных факторов, как температура и скорость движения среды важным является раздельное изучение катодных и анодных процессов.

При изучении влияния температурно-гидродинамических условий на возникновение и развитие межкристаллитной коррозии часть экспериментов необходимо проводить при повышенных температурах. Однако, раствор роданида калия в кислых средах обладает низкой термической устойчивостью, поэтому предварительно определяли температурные пределы применимости рабочего раствора серной кислоты, содержащего различные добавки роданида калия.

О потере рабочих свойств раствора судили по изменению его цвета (раствор приобретал зеленый цвет) и появлению сероводорода, образующегося при разложении роданида калия. Согласно [3], процесс разложения роданида в кислой среде с образованием сероводорода протекает по реакции:



Появление сероводорода определяли с помощью качественной реакции при его взаимодействии с раствором  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Разложение активирующей добавки  $\text{KCNS}$  при повышенных температурах происходит тем быстрее, чем больше ее концентрация (рис. 2).

Принимая это во внимание и учитывая, что по данным [4] добавки роданида калия более 0,03 М не повышают чувствительность метода потенциодинамической реактивации определения степени МКК, в настоящей работе содержание роданида калия в растворе было принято равным 0,01 М.

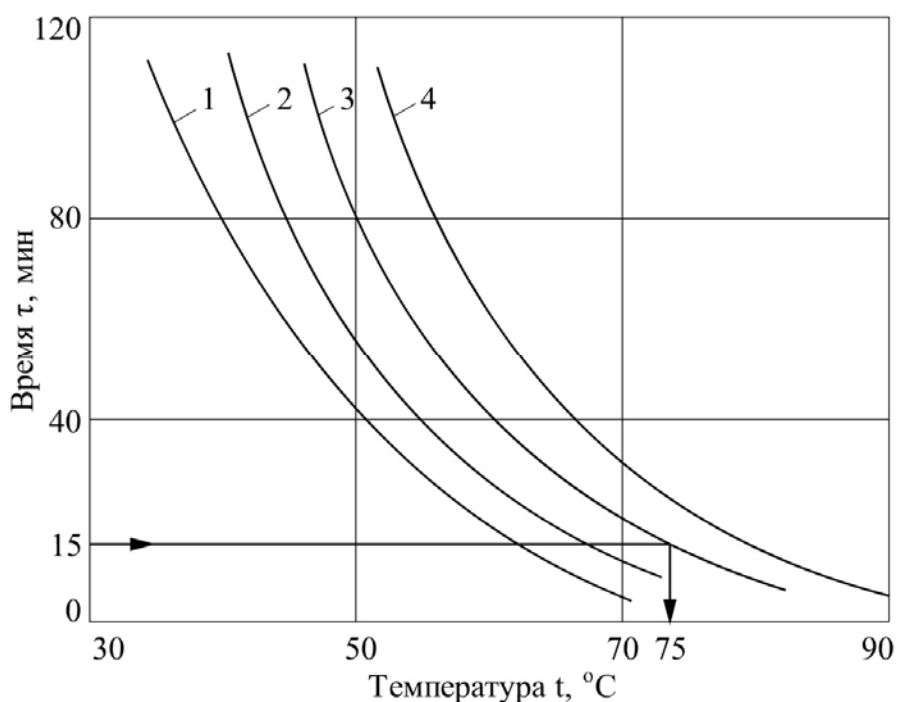


Рис. 2. Влияние температуры на время сохранения рабочих свойств раствором 0,5 М  $H_2SO_4$ , содержащем добавки KCN, М:  
1 – 0,1; 2 – 0,05; 3 – 0,01; 4 – 0,005

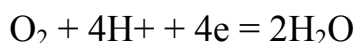
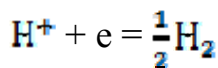
Продолжительность анодной поляризации образца стали 08X18H10T в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  + 0,01 М KCN в прямом и обратном направлениях при определении МКК составляет около 15 минут. Тогда с учетом времени, необходимого для снятия одной поляризационной кривой, можно определить предельную температуру применения рабочего раствора (рис. 2) как равную 75 °С.

Для определения катодных реакций, протекающих при межкристаллитной коррозии на нержавеющей стали 08X18H10T в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  + 0,01 М KCN, проводили оценку термодинамической возможности различных реакций с компонентами раствора. В данном случае наиболее вероятны две катодные реакции: восстановление катионов водорода и молекулярного кислорода. Согласно [5], в кислой среде (рН = 0) при 25 °С стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы

$H^+/H_2$  равен нулю, а системы  $O_2/H_2O$  – равен +1,229 В. С учетом кислотности рабочего раствора ( $pH = 0,8$ ), равновесные электродные потенциалы реакций восстановления катионов водорода, соответственно, принимают значения:

$\varphi_{H^+/H_2}^P = -0,047$  В и  $\varphi_{O_2/H_2O}^P = +1,153$  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 потенциал 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. 3), 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.

Начиная с потенциала около -0,05 В на восстановление кислорода накладывается новый катодный процесс – восстановление катионов водорода. Таким образом, при потенциале коррозии стали (-0,2 В) одновременно могут восстанавливаться и кислород и катионы водорода.

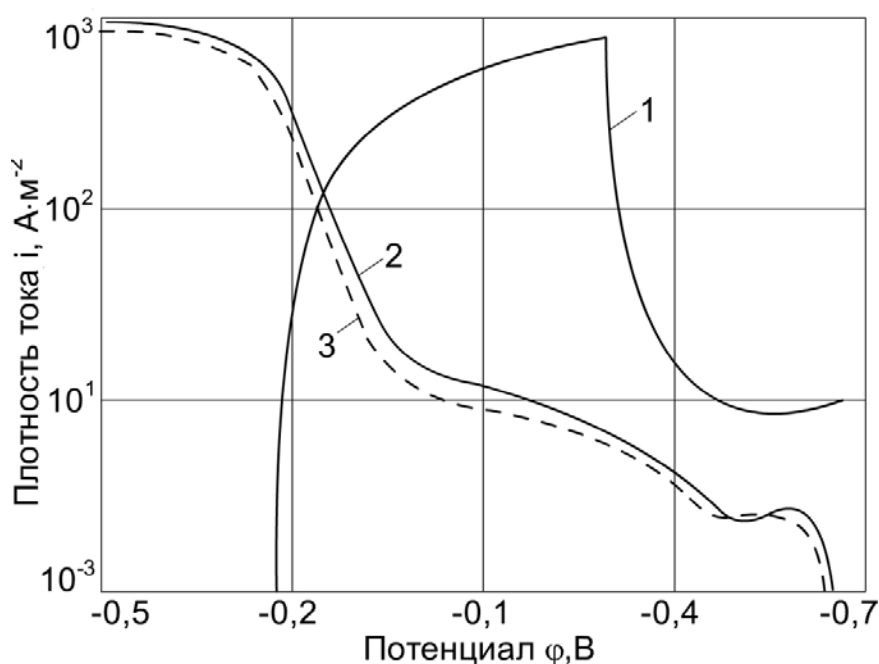


Рис. 3. Анодная кривая (1) для стали 08X18H10T (закалка 1250 °С) и катодные кривые (2, 3) для платинового электрода, полученные в 0,5 М  $H_2SO_4$  + 0,01 М  $KCNS$  (1, 2) и в 0,5 М  $H_2SO_4$  (3) при 25 °С

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). По данным [6, 7], анион  $CNS^-$  в сернокислых растворах обладает высоким активирующим действием и ускоряет растворение основного металла. 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. 4).

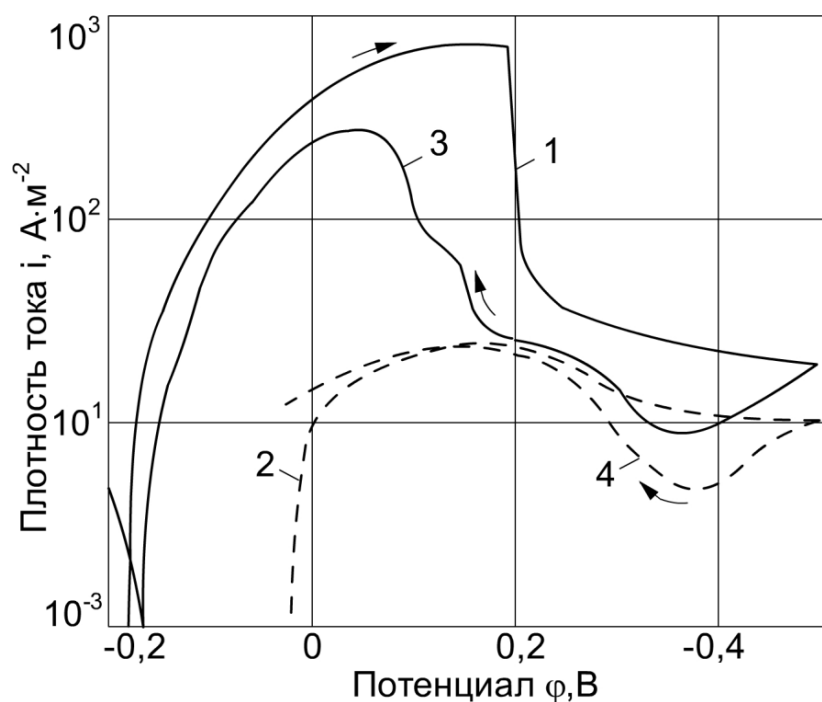


Рис. 4. Анодные кривые прямого (1, 2) и обратного (3, 4) хода стали 08X18H10T (отпуск  $\tau = 100$  ч) в 0,5 М  $H_2SO_4 + 0,01$  М KCNS (1, 3) и в 0,5 М  $H_2SO_4$  (2, 4) при 20 °С

При повышении температуры происходит интенсификация катодных процессов (рис. 5), что выражается в увеличении катодных плотностей токов и уменьшении перенапряжения восстановления окислителей.

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.

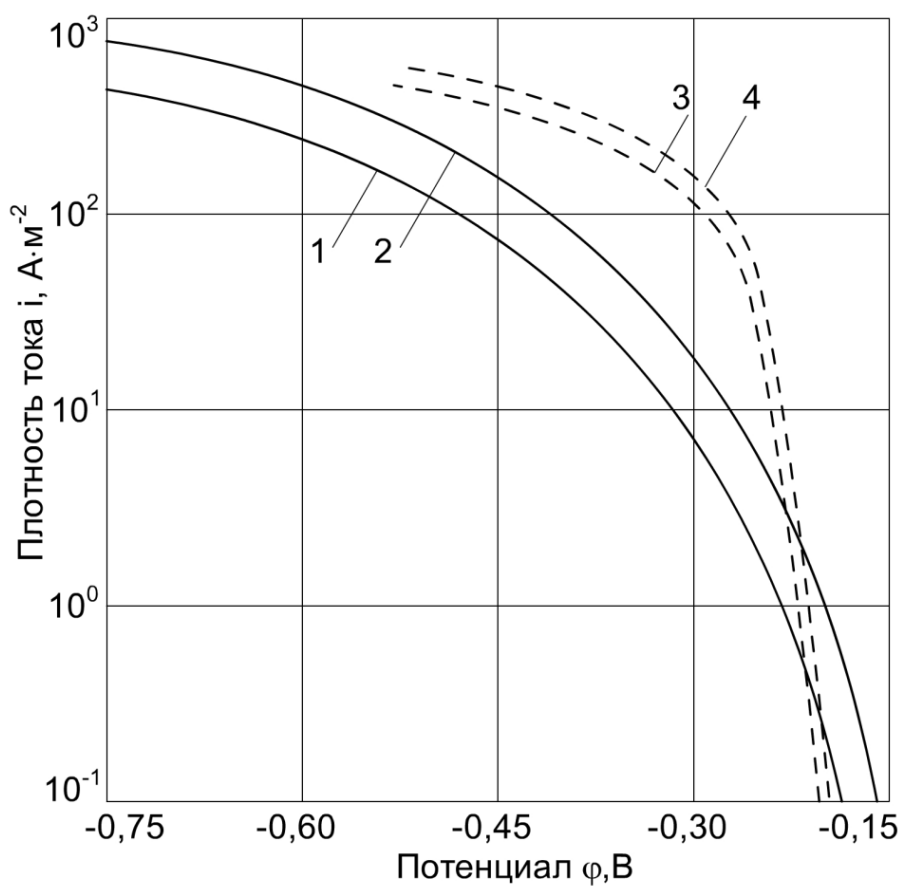


Рис. 5. Катодная поляризация стали 08X18H10T (закалка 1250 °С, 30 мин) в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 М KCNS при температуре 30 °С (1, 2) и 60 °С (3, 4) на неподвижном (1, 3) и вращающемся со скоростью 150 с<sup>-1</sup> (2, 4) дисках

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 [8-11].

Таким образом, в системе в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 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.

### Литература

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. Hall W.T. Reduction of selenious acid by Thiocyanic acid. – Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed., 1938, Vol. 10, No. 7, pp. 395-396.

4. Majidi A.P., Streicher M.A. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 and 304L stainless steels. – Corrosion, 1984, Vol. 40, No. 8, pp. 393-408.

5. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – М.: Иностранная литература, 1954. – 400 с.

6. Prazak M. Evaluation of corrosion-resistant steels using potentiostatic polarization curves. – Corrosion, 1963, Vol. 19, No 3. Pp. 75-80.

7. Prazak M., Cihal V. Die Potentiostatische Untersuchung des Einflusses einiger legierungselemente auf die Electrochemischen und Korrosionseigenschaften Nichtrostender Stahle. – Corrosion Science, 1962, Vol. 2, pp. 71-84.

8. Вирясов А.Н., Гостинин И.А., Семенова М.А. Применение труб коррозионностойкого исполнения для обеспечения надежности нефтегазотранспортных систем Западной Сибири // Инженерный вестник Дона, 2013, № 1, URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1487](http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1487).

9. Бойко М.В., Булгаревич С.Б., Коган В.А. Улучшение эксплуатационных свойств конструкционных сталей за счет модификации их поверхностных оксидных пленок на наноуровне // Инженерный вестник Дона 2009, №3, URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2009/146.

10. Bertolini, L.; Elsener, B.; Pedferri, P.; Redaelli, E.; Polder, R.B. Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2013. 434 p.

11. Geng, J.; Easterbrook, D.; Liu, Q.-F.; Li, L.-Y. Effect of carbonation on release of bound chlorides in chloridecontaminated concrete. Mag. Concr. Res. 2015, 68, pp. 353–363. [CrossRef].

### References

1. Pahomov V.S. Korroziya i zashchita teploobmennogo oborudovaniya himicheskikh proizvodstv [Corrosion and protection of heat exchange equipment of chemical plants]. Monografiya. Penza: Izd-vo Penz. gos. tekhnol. un-ta, 2013, 364 pp.

2. Pahomov V.S., Lozovackaya L.P., Petrovnina I.N. Zashchita metallov. 1998. T. 34 № 3. 273-277pp.

3. Hall W.T. Reduction of selenious acid by Thiocyanic acid. Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed., 1938, Vol. 10, No. 7, pp. 395-396.

4. Majidi A.P., Streicher M.A. The double loop reactivation metod for detecting sensitization in AISI 304 and 304L stainless steels. Corrosion, 1984, Vol. 40, NO. 8, pp. 393-408.

5. Latimer V.M. Okislitel'nye sostoyaniya ehlementov i ih potencialy v vodnyh rastvorah. [Oxidative states of elements and their potentials in aqueous solutions]. M.: Inostrannaya literatura, 1954, 400 p.

6. Prazak M. Corrosion, 1963, Vol. 19, No. 3, pp. 75-80.



7. Prazak M., Cihal V. Die Potentiostatische Untersuchung des Einflusses einiger legierungselemente auf die Electrochemischen und Korrosionseigenschaften Nichtrostender Stahle. Corrosion Science, 1962, Vol. 2, pp. 71-84.

8. Viryasov A.N., Gostinin I.A., Semenova M.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013, № 1. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1487](http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1487).

9. Bojko M.V., Bulgarevich S.B., Kogan V.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2009, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2009/146](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2009/146).

10. Bertolini, L.; Elsener, B.; Pedferri, P.; Redaelli, E.; Polder, R.B. Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2013. 434 p.

11. Geng, J.; Easterbrook, D.; Liu, Q.-F.; Li, L.-Y. Effect of carbonation on release of bound chlorides in chloridecontaminated concrete. Mag. Concr. Res. 2015, 68, pp. 353–363. [CrossRef].