

КОРРОЗИЯ:

материалы, защита

4

2003

Издается с июля 2003 г.

Главный редактор

академик А. Ю. ЦИВАДЗЕ

Заместитель главного редактора

проф. д-р хим. наук
Ю. И. КУЗНЕЦОВ

Редакционная коллегия

АКИМОВ А. Г.
АНДРЕЕВ Н. Н.
БАНЫХ О. А.
БУРЛОВ В. В.
ГОЛОВИН В. А.
ГОРЫНИН И. В.
ЗОЛОТОВ Ю. А.
КАБЛОВ Е. Н.
КУДРЯВЦЕВ В. Н.
ЛЕОНТЬЕВ Л. И.
ЛЯКИШЕВ Н. П.
МАРШАКОВ А. И.
МИХАЙЛОВ А. А.
МОИСЕЕВА Л. С.
ОЛЕЙНИК С. В.
ПЕТРОВ Н. А.
ПЕТРОВСКИЙ Г. Т.
ПОЛУКАРОВ Ю. М.
ПРИТУЛА В. В.
РЫБИН В. В.
СЕРГИЕНКО В. И.
СТЕПАНОВА В. Ф.
ФРИДЛЯНДЕР И. Н.
ЧУЖКО Р. К.
ЩЕРБАКОВ А. И.

Ответственный секретарь

д-р хим. наук
Р. Ш. ВАРТАПЕТЯН

Адрес редакции: 107076, Москва,
Стромынский пер., 4/1
e-mail: admin@nauka-technology.ru
http://www.nauka-technology.ru
Тел./факс: (095) 268-36-12, 269-49-96

Полное или частичное воспроизведение любых материалов, опубликованных в журнале "Коррозия: материалы, защита", допускается только с письменного разрешения редакции

© ООО «Наука и технологии», 2003

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КОРРОЗИИ

- Введенский А. В., Маршаков И. К. Селективное растворение
гомогенных сплавов и природа концентрации границ их
коррозионной стабильности. 2
- Рылкина М. В., Калашникова М. В. Влияние неорганических
анионов на депассивацию Cu—Zn-сплавов 6

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

- Васильев В. Ю., Баруленкова Н. В., Данилов Н. П., Колесников А. Г.
О причинах различной коррозионной стойкости стали 08Х22Н6Т 11
- Прицула В. В. Коррозионное растрескивание под напряжением
и катодная защита подземных трубопроводов 15

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

- Вартапетян А. Р., Кузнецов Ю. И., Олейник С. В. Неорганические
ингибиторы коррозии стали в водно-аммиачном растворе 20

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

- Андрюшин С. Г., Касаткин А. В. Формирование диффузных слоев
систем C-Me(IVa)-Si на углеродных материалах. 26
- Кузнецов Ю. И., Исаев В. А., Олейник С. В., Степанова В. Ф.
Бескислотные таниновые модификаторы ржавчины. 30
- Дьяченко А. В., Ильин В. И. Установка для получения цинковых
покрытий методом термографии 33

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОРРОЗИОННЫЙ МОНИТОРИНГ

- Карпов В. А., Маршаков А. И., Руднев В. П., Михайлов А. А.
Единая сеть климатических испытательных станций Российской
Академии наук. 36
- Боченин В. И., Кузнецов В. П. Радиоизотопный способ контроля
окалинстойкости поверхностного слоя лопаток газовых турбин 41

МИКРОБНАЯ КОРРОЗИЯ

- Герасименко А. А., Палагин В. Н., Матюша Г. В., Андрющенко Т. А.,
Лукина И. Б. Микробная коррозия и защита от нее.
Часть III. Защита металлов в условиях контакта с нефтепродуктами . . . 44

ИСТОРИЯ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

- Никон Данилович Томашов. 47

КОРРОЗИЯ В БЫТУ

- Отвечаем читателям. 48

особенностями селективного анодного растворения неблагородного компонента А. Чтобы эти особенности (рекристаллизация собственной фазы благородного металла В⁰ и развитие поверхности) проявились в коррозионном поведении сплава, необходимо не только значительное облегчение катодной реакции, но и существенное различие парциальных электродных потенциалов компонентов, без которого растворение сплава не будет являться селективным.

В свою очередь, анодно-стимулированный распад твердого раствора и возникновение морфологической нестабильности поверхности возможны лишь при достижении определенного критического уровня структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностного слоя сплава. Поэтому на вид диаграммы "химическая стойкость — состав" бинарной металлической системы можно влиять не только через кинетику анодной реакции, являющейся "источником" сверхравновесных вакансий, но и через эффективность работы вакансионных стоков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 01-03-33190).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tamman G. // Z. Anorg. Chem. 1919. Bd. 107. S. 289.
2. Tamman G. // Ann. Phys. 1929. Bd. 5. S. 309.
3. Tamman G., Brauns E. // Z. Anorg. und Allgem. Chem. 1931. Bd. 200. S. 209.
4. Masing G. // Z. Anorg. und Allgem. Chem. 1921. Bd. 118. S. 298.
5. Dehlinger U., Glocker R. // Ann. Phys. 1933. Bd. 16. S. 100.
6. Le Blanc M., Eiler W. // Ann. Phys. 1933. Bd. 16. S. 321.
7. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 492.
8. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Бокков Г. А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: ВГУ. 1988. 208 с.
9. Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1956. V. 103. P. 571.
10. Lighter B. D., Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. P. 168.
11. Gerischer H., Rickert H. // Z. Metallk. 1955. Bd. 46. S. 681.
12. Pickering H. W., Byrne P. J. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. P. 209.
13. Kaiser H., Kaesche H. // Werkst. und Korros. 1980. Bd. 31. S. 347.
14. Kaesche H. // Werkst. und Korros. 1988. Bd. 39. S. 153.
15. Введенский А. В., Бобринская Е. В., Маршаков И. К., Стороженько В. Н. // Защита металлов. 1993. Т. 29. С. 560.
16. Fischer R. P., Gerischer H. // Z. Elektrochem. 1958. Bd. 62. S. 50.
17. Gniawek J., Pezy J., Baker B. G., Bokris J. O'M. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. P. 17.

УДК 620.193.01

Влияние неорганических анионов на депассивацию Cu—Zn-сплавов

М. В. Рылкина, М. В. Калашникова

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Статья поступила в редакцию 21.07.2003 г.

Исследовано влияние природы и концентрации неорганических анионов (НА) на начальные стадии депассивации латуней в водных средах. Найдено, что в боратных буферах (рН 7,4) в присутствии НА стойкость Cu—Zn-сплавов против локальной активации ниже, чем у меди. Из изученных НА наиболее агрессивным по отношению к латуням на начальной стадии депассивации является I⁻-ион, тогда как NO₃⁻-ион проявляет слабое активирующее действие.

Сплавы на основе меди составляют значительную долю материалов в производстве систем водяного охлаждения, подземных трубопроводов, оборудования гидростанций, эксплуатируемого в пресной и морской воде. Cu—Zn-сплавы — латуни, используемые в производстве теплообменников, конденсаторов, сантехнической арматуры, склонны к обесцинкованию, межкристаллитной коррозии, сезонному растрескиванию.

Исследования последних лет показали, что латуни подвергаются и такому опасному виду коррозии, как питтинговая (ПК), приводящей к выходу из строя дорогостоящего оборудования. Из широкого круга возможных депассиваторов наиболее полно изучено влияние Cl⁻-ионов на устойчивость латуней против ПК [1—3]. Между тем, известно [4, 5], что анионный состав среды определяет кинетику начального селективного растворения Cu—Zn-сплавов, что, несомненно, влияет на дальнейшее растворение латуней и их склонность к локальным разрушениям.

Кроме того, знание закономерностей локальной депассивации латуней позволит разработать эффективные ингибиторы ПО и продлить срок эксплуатации латунных конструкций. В связи с этим в настоящей работе исследовано влияние природы и концентрации неорганических анионов на начальные стадии депассивации латуней в водных средах.

Экспериментальная часть

Электрохимическими методами исследована склонность к питтингообразованию (ПО) α -латуни Л70 (69,8 % (ат.) Cu), ($\alpha + \beta$)-латуни Л61 (61,1 % (ат.) Cu) и ($\beta + \gamma$)-латуни Л45 (45,3 % (ат.) Cu) в боратных буферах pH 7,4 (0,33 М $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0,017$ М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) без и с добавками солей NaAn или KAn (где $\text{An} = \text{Cl}^-$, Br^- , F^- , I^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^-), концентрация которых составляла $C_{\text{An}^-} = 0,01 \dots 50$ ммоль/л. Фазовый состав образцов определен рентгеноструктурным анализом [6].

Устойчивость латуней против депассивации характеризовали потенциалами ПО $E_{\text{пт}}$ и пробоя $E_{\text{пр}}$, индукционным периодом ПО (τ). Потенциал $E_{\text{пр}}$, выше которого питтинг устойчив, определяли по резкому непрекращающемуся возрастанию анодного тока на поляризационной кривой. Начальным стадиям депассивации соответствует $E_{\text{пт}}$, за который принимали наименьший потенциал образования первого питтинга, часто репассивирующегося при дальнейшей анодной поляризации. Образование такого питтинга сопровождается осцилляциями или всплесками тока на поляризационной кривой, и возможно уже при потенциале свободной коррозии $E_{\text{кор}}$.

Именно в вышеуказанных характеристических точках на поляризационной кривой проводили визуальный контроль поверхности электрода с помощью микроскопа (увеличение в 56 раз). Методика определения τ представлена в [7].

Обсуждение результатов

Известно [6, 8], что в боратном буфере (pH 7,4) латуни пассивируются, а образующаяся при анодной поляризации оксидная пленка состоит из ZnO , Cu_2O , CuO . Смещение $E_{\text{кор}}$ в область отрицательных значений и повышение плотности тока пассивации $i_{\text{пас}}$ в присутствии агрессивных анионов определяется как природой и концентрацией последних, так и содержанием цинка в сплавах (ω_{Zn}) (рис. 1).

В боратных буферах, содержащих исследованные анионы, латуни локально активируются с образованием питтингов. Отличительной особенностью их коррозионного поведения является образование первых питтингов при $E_{\text{кор}}$ и в области потенциалов активно-пассивного перехода при определенной C_{An^-} , величина которой определяется как природой аниона, так и фазовым составом сплавов. Так, для α -латуни эта C_{An^-} меньше, чем для ($\beta + \gamma$)-латуни, однако, в йодидсодержащих средах она тем выше, чем больше ω_{Zn} .

В зависимости от природы активатора и его концентрации, а также ω_{Zn} $E_{\text{пт}}$ либо остается практиче-

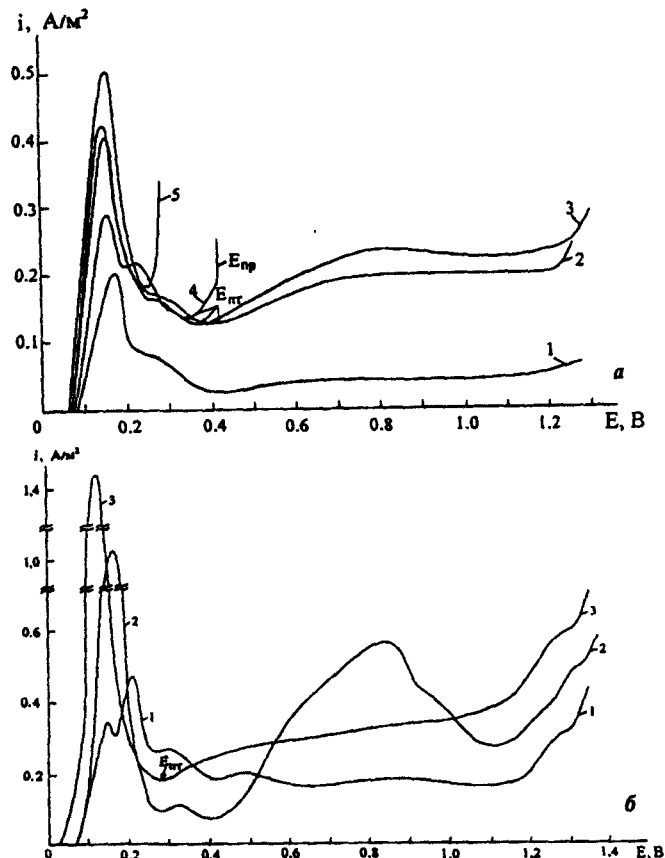


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые в боратном буфере (pH 7,4):

а — сплава Л45 при $C_{\text{SO}_4^{2-}}$, моль/л: 1 — 0; 2 — 10^{-5} ; 3 — 10^{-4} ; 4 — 10^{-3} ; 5 — 10^{-2} ; б — при $C_{\text{I}^-} = 10^{-4}$ моль/л для сплавов: 1 — Л70; 2 — Л61; 3 — Л45

ски постоянным, либо разлагораживается с увеличением $\lg C_{\text{An}^-}$ (рис. 2). Если $C_{\text{An}^-} < 10$ ммоль/л, то сопротивление Cu—Zn-сплавов к ПО в хлорид-, бромид- и фторидсодержащих средах тем ниже, чем больше ω_{Zn} . В присутствии же кислородсодержащих анионов количественный и фазовый состав латуней не оказывает существенного влияния на их коррозионную стойкость против ПО. В йодидсодержащих буферах при $C_{\text{I}^-} < 10$ ммоль/л стойкость против депассивации, оцененная по $E_{\text{пт}}$, возрастает в ряду Л70 < Л61 < Л45 (рис. 3).

При $C_{\text{An}^-} > 10$ ммоль/л (кроме F^- и ClO_4^- -ионов) стойкость латуней против ПО не зависит от их химического и фазового состава, как отмечалось ранее [6, 8], а питтинги зарождаются, как правило, в период установления $E_{\text{кор}}$.

Зная $E_{\text{пт}}$, можно составить ряд анионов, отражающих их способность инициировать начальные стадии депассивации α -, ($\alpha + \beta$)-латуней ($C_{\text{An}^-} > 5$ ммоль/л): $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^- > \text{F}^- \approx \text{NO}_3^-$; а для ($\beta + \gamma$)-латуни порядок анионов сле-

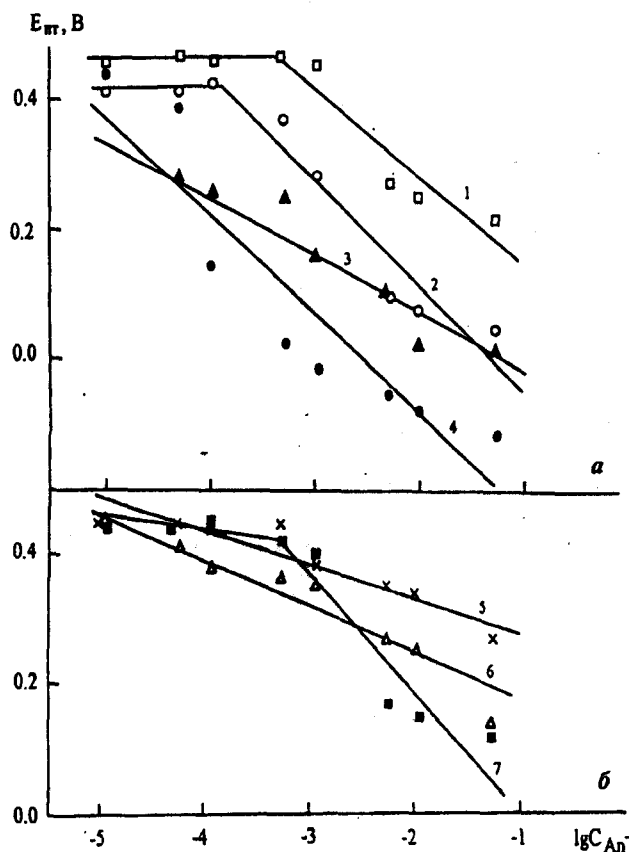


Рис. 2. Зависимость $E_{пт}$ от $\lg C_{An-}$ в боратном буфере (рН 7,4) для сплава Л61:

а — 1 — F^- , 2 — Cl^- ; 3 — Br^- ; 4 — I^- ; б — 5 — NO_3^- ; 6 — SO_4^{2-} ; 7 — ClO_4^-

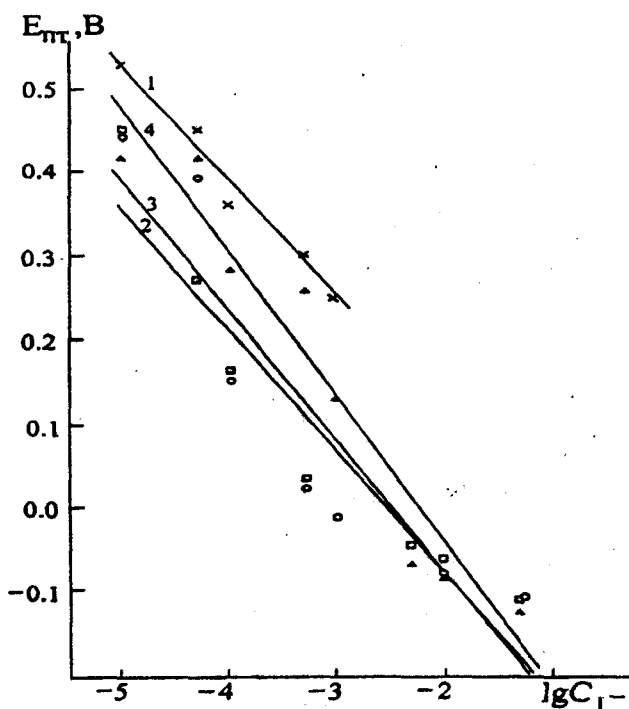


Рис. 3. Зависимость $E_{пт}$ от $\lg C_{l-}$ в боратном буфере (рН 7,4) для: 1 — Cu [9]; 2 — Л70; 3 — Л61; 4 — Л45

дующий: $I^- > Br^- > Cl^- > ClO_4^- > F^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$. Согласно [9], зависимость $E_{пт}$ от реакционной способности анионов описывается уравнением

$$E_{пт} = a - b\pi + c \lg MR, \quad (1)$$

где MR — молекулярная рефракция; π — константа гидрофобности Ханша атомов или групп атомов, составляющих анион. Коэффициенты a , b , c учитывают состав поверхностных комплексов. Полученные экспериментальные данные по $E_{пт}$ подтвердили справедливость этого уравнения для всех изученных латуней.

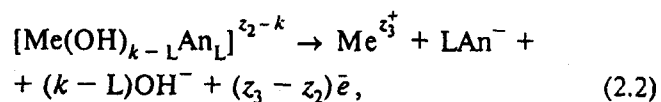
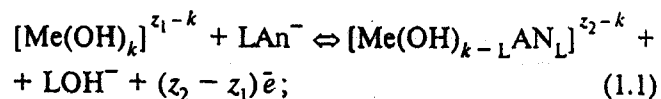
В отличие от гидрофобности, поляризуемость анионов, учитываемая величиной $\lg MR$, практически не оказывает влияние на их способность вызывать депассивацию латуней (табл. 1), поэтому можно воспользоваться и однопараметровой зависимостью $E_{пт} = f(\pi)$:

$$Л70 \quad E_{пт}' = -0,38\pi + 0,50 \quad R = 0,97; \quad (2)$$

$$Л61 \quad E_{пт} = -0,42\pi + 0,51 \quad R = 0,97; \quad (3)$$

$$Л45 \quad E_{пт} = -0,35\pi + 0,44 \quad R = 0,93. \quad (4)$$

Согласно Ю. И. Кузнецову [9], ПО происходит вследствие нуклеофильного замещения пассивирующих лигандов в поверхностных комплексах агрессивными анионами с образованием хорошо растворимых, часто легко гидролизующихся ионных ассоциатов. Этот процесс можно представить в виде схемы



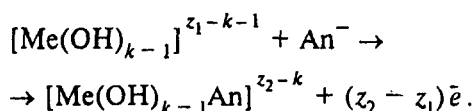
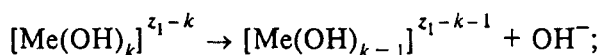
из которой можно видеть, что влияние концентрации и природы анионов будет сказываться на скорости и механизме процесса депассивации. Начальные стадии ПО могут иметь диссоциативный S_N1 или ассоциативный S_N2 механизм.

Установлено, что коэффициенты a , b , c в уравнении (1) не зависят от ω_{zn} (см. табл.), следовательно, состав атакуемых нуклеофилами комплексов одинаков для всех сплавов, но, по-видимому, отличается от такового на меди, $E_{пт}$ которой не чувствителен к природе анионов [7]. Отрицательный знак перед π в уравнениях (1—4) свидетельствует об ускорении процесса ПО с увеличением гидрофобности исследованных анионов. Вероятно, именно дегидратация анионов-активаторов является наиболее медленной стадией процесса, а их дальнейшее участие в реакции (1.1) происходит беспрепятственно.

Измерениями индукционного периода τ оценена средняя скорость появления первого питтинга $1/\tau$, а зависимость $\lg(1/\tau)$ от $\lg C_{\text{An}^-}$ позволила определить порядок реакции (1.1) по исследованным анионам (n_{An^-}). Полученные значения n_{An^-} близки к нулю и подтверждают предположение о слабом влиянии концентрации анионов на скорость ПО:

Сплав	n_{Cl^-}	n_{Br^-}	$n_{\text{SO}_4^{2-}}$
Л70	0,10	0,17	0,11
Л45	0,17	0,11	0,11

Можно сделать вывод, что начальные стадии депассивации, как гетерогенная реакция нуклеофильного замещения, протекают на латунях преимущественно по S_N1 механизму, т. е. лимитирующей стадией может быть диссоциация исходного комплекса, за которым следует быстрое присоединение анионов к образующемуся ассоциату:



Свойства образующихся поверхностных комплексов — растворимость, устойчивость, зависящие непосредственно и от природы металла, — оказывают заметное влияние на скорость процесса депассивации. Известно, что комплексы цинка образуются в области отрицательных потенциалов [1], легче гидролизуются в сравнении с комплексами меди, поэтому наблюдается уменьшение стойкости Cu—Zn-сплавов при переходе от α - к ($\beta + \gamma$)-латуни.

Процесс ПО связан с нарушением пассивного состояния металла, в связи с чем состав, структура и толщина (δ) формирующихся пассивных слоев, несомненно, имеют важное значение в иницировании питтинга. Известно, что оксид цинка, обладая электронной проводимостью, не устойчив против активирующего действия анионов [10]. Пониженное коррозионное сопротивление Cu—Zn-сплавов по сравнению с медью обусловлено наличием ZnO в пленке. Из кулонометрических из-

мерений рассчитана δ образующейся пассивной пленки с учетом послойной модели ее формирования.

Ранее нами было показано [8], что применительно к сплавам кулонометрия имеет свои особенности. С одной стороны, восстановление оксидов должно происходить быстро, а на E, t -кривых фиксироваться задержки потенциалов, отвечающие восстановлению поверхностных соединений обоих компонентов сплавов — и меди, и цинка. В то же время необходимо подобрать катодный поляризующий ток таким образом, чтобы эти задержки потенциала имели достаточную длину для расчета δ .

В данных исследованиях хроноамперометрию проводили при постоянном катодном токе $I_k = 0,3$ мА в деаэрированном боратном буфере (рН 7,4) без и в присутствии 1 ммоль/л анионов-активаторов. В указанном боратном буфере величина δ_{ZnO} в пленке увеличивается от 1,83 до 2,00 нм для α - и ($\alpha + \beta$)-латуни соответственно.

Изменения δ и состава пассивных слоев определяются природой неорганических анионов. Так, δ незначительно уменьшается в присутствии F^- -ионов. В хлоридсодержащих средах общая толщина δ пленки увеличивается по сравнению с боратным буфером в основном за счет утолщения слоя ZnO от α - к ($\beta + \gamma$)-латуни, что приводит к снижению стойкости Cu—Zn-сплавов против локальной активации с повышением ω_{Zn} [6].

Поскольку в бромидсодержащих боратных буферах Cu_2O в пленке отсутствует, а δ_{ZnO} значительна и равна 9,67 нм на Л70 и 7,4 нм на Л45, то формирующиеся в данных условиях пассивные пленки обладают слабыми защитными свойствами. Предположено, что повышенное содержание в пленке ZnO связано с малой скоростью начального селективного растворения (СР) латуней в присутствии Br^- , по сравнению с другими анионами [5]. В результате этого приповерхностная зона сплавов обогащается ZnO, а коррозионная стойкость латуней против ПО снижается.

Еще большего содержания ZnO в составе пассивной пленки следует ожидать в I^- -содержащих средах, в которых Cu—Zn-сплавы наименее подвержены обесцинкованию [4]. В них на поверхно-

Коэффициенты в уравнении (1) для Cu—Zn-сплавов в боратном буфере, содержащем 1 и 10 ммоль/л активатора

Сплав	$C_{\text{An}^-} = 1$ ммоль/л					$C_{\text{An}^-} = 10$ ммоль/л				
	a	b	c	R	σ	a	b	c	R	σ
Л70	0,48	0,40	0,01	0,97	0,044	0,37	0,47	0,07	0,99	0,002
Л61	0,53	0,38	-0,06	0,95	0,001	0,32	0,44	0,09	0,99	0,053
Л45	0,43	0,37	0,03	0,85	0,087	0,21	0,39	0,12	0,99	0,015

* R — коэффициент корреляции, σ — среднее квадратичное отклонение.

сти латунных электродов формируется видимая малорастворимая пленка, состоящая, по-видимому, из йодидов металлов. Как отмечено нами в [8], причиной уменьшения стойкости сплавов против ПО при переходе от α - к $(\beta + \gamma)$ -латуни может быть совместное действие двух факторов: содержания меди в сплавах и I^- -ионов в растворе.

Сравнивая циклические вольтамперограммы без и в присутствии кислородсодержащих анионов ($C_{An^-} = 1$ ммоль/л) по потенциалам и площади пиков образования и восстановления соответствующих оксидов, можно качественно оценить состав образующихся на поверхности исследованных латуней пассивных слоев и их толщину δ . Было найдено, что в перхлоратных и сульфатных средах состав пленки аналогичен фоновому электролиту. В нитросодержащих буферах токи в анодной и катодной областях на порядок ниже, чем в фоновом растворе, а в катодной области не фиксируется максимум, соответствующий восстановлению ZnO . Его отсутствие, возможно, связано с восстановлением NO_3^- при этих потенциалах [11]. Кроме того, в таких средах может быть высока степень обесцинкования сплавов, в результате чего поверхностных слой становится обеднен цинком.

Как указывалось выше, $E_{пр}$ практически не зависит от ω_{Zn} при $C_{An^-} \geq 10$ ммоль/л. Возможно, формирующиеся в таких условиях пассивные слои незначительно различаются по своей стойкости против ПО, как отмечалось и для сплавов Fe—Ст в хлоридсодержащих буферах [12]. При высоком содержании агрессивных анионов в растворе достигается предельная степень заполнения ими дефектов поверхности. С другой стороны, скорость обесцинкования на начальных этапах может быть высокой независимо от ω_{Zn} в сплавах, и именно на стадии СР вследствие структурного разупорядочивания поверхностного слоя происходит локальная активация латуни, что наблюдалось и в ряде других исследований [13, 14].

В изученных средах сплав Л45 обладает самой низкой коррозионной стойкостью. В отличие от других латуней, при $E_{кор}$ на поверхности Л45 образуется слой ZnO , а не Cu_2O или CuO , формирование которых начинается лишь при анодной поляризации [8]. Кроме того, особенностью анодного растворения сплавов с высоким содержанием легирующего элемента является ионизация только электрохимически отрицательного компонента, приводящая к образованию большого количества вакансий [14, 15]. Кластеры вакансий перерастают в участки локальных разрушений, что наблюдалось на γ -, ϵ -латунях [16].

Если судить по $E_{пр}$, как относительной характеристике устойчивости металлов против ПК, то в области $C_{An^-} = 0,05...5,0$ ммоль/л наиболее агрессивными являются кислородсодержащие ионы —

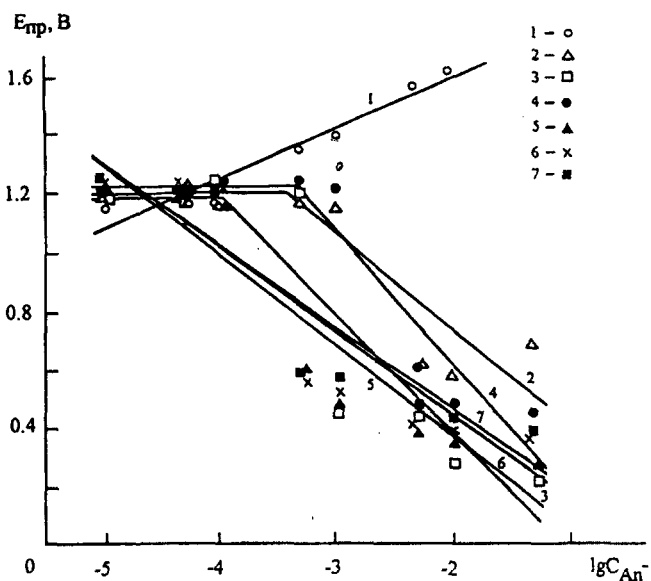


Рис. 4. Зависимость $E_{пр}$ от $\lg C_{An^-}$ в боратном буфере (pH 7,4) для сплава Л70:

1 — I^- ; 2 — Br^- ; 3 — Cl^- ; 4 — F^- ; 5 — SO_4^{2-} ; 6 — NO_3^- ; 7 — ClO_4^-

SO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , так как $E_{пр}$ более отрицателен, чем в присутствии других анионов и линейно разблагораживается по мере увеличения $\lg C_{An^-}$ (рис. 4).

В присутствии Br^- , Cl^- и F^- -ионов, когда $C_{An^-} \leq 1$ ммоль/л $E_{пр}$ α -, ($\alpha + \beta$)-латуни постоянен и составляет $1,20 \pm 0,03$ В, и лишь при $C_{An^-} > 1$ ммоль/л $E_{пр}$ разблагораживается по мере повышения $\lg C_{An^-}$.

В йодидсодержащих буферах, напротив, чем больше C_{I^-} , тем положительнее $E_{пр}$ латуни Л70 и Л61, что связано с формированием толстой пленки из продуктов коррозии, которые надежнее, по сравнению с другими нерастворимыми солями, защищают сплавы от ПК. Исключение составляет $(\beta + \gamma)$ -латунь Л45, для которой во всех изученных средах сохраняется тенденция снижения $E_{пр}$ по мере увеличения C_{An^-} . По-видимому, решающим фактором оказывается высокое содержание цинка в сплаве.

Таким образом, коррозионная стойкость латуни против ПК и ПО определяется, с одной стороны, количественным и фазовым составом сплавов, а с другой, природой и концентрацией агрессивных анионов.

Выводы

1. В боратных буферах (pH 7,4) в присутствии неорганических анионов стойкость Cu—Zn-сплавов против локальной активации ниже, чем меди. Отличительной особенностью электрохимического поведения латуни является возможность зарождения питтингов при $E_{кор}$ и в области потенциалов активно-пассивного перехода.

2. Из изученных анионов наиболее агрессивным по отношению к латуням на начальных стадиях депассивации является Γ^- -ион, тогда как NO_3^- -ион проявляет слабое активирующее действие. Питтинг латуней, как и меди, имеет преимущественно диссоциативный $\text{S}_\text{N}1$ механизм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morales J., Fernandez G. T., Esparza P. et al. // Corros. Sci. 1995. V. 37. N 2. P. 211.
2. Morales J., Fernandez G. T., Esparza P. et al. // Corros. Sci. 1998. V. 40 N 2/3. P. 177.
3. Ismail K. M., El-Egamy S. S., Abdelfatah M. // J. Appl. Electrochem. 2001. V. 31. N 6. P. 663—670.
4. Lee C. K., Shin H. C. // Corrosion (USA). 1996. V. 52, N 9. P. 690.
5. Кондрашин В. Ю., Боков Г. А., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 3. С. 229.

6. Рылкина М. В., Кузнецов Ю. И., Калашикова М. В., Еремича М. А. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 387.
7. Кузнецов Ю. И., Рылкина М. В. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 3. С. 395.
8. Рылкина М. В., Кузнецов Ю. И., Калашикова М. В., Андреева Н. П. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 133—140.
9. Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 4. С. 341—351.
10. Sathiyanaarayanan S., Manoharan Sp., Rajagoral G., Balakrishnan K. // Corros. Sci. 1992. V. 33. N 5. P. 819.
11. Камкин А. Н., Цзу Гу Дин // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 6. С. 592.
12. Валуев И. А., Тыр Е. В., Кузнецов Ю. И., Алексеев В. Н. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 2. С. 215.
13. Xia Z., Szklarska-Smialowska Z. // Corrosion (USA). 1990. V. 46. N 1. P. 85.
14. Введенский А. В. // Тез. докл. Третьей Междунар. конф. Ижевск: Изд-во УдГУ, 2001 С. 17.
15. Macdonald D. // Corros. Contr. Low-Cost Reliab.: 12th Int. Corros. Congr. Houston. Tex. 1993. P. 2065.
16. Червяков В. Н., Пчельников А. П., Лосев В. В. // Электрохимия. 1991. Т. 9. № 12. С. 1647.

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

УДК 620.192.2:669.14

О причинах различной коррозионной стойкости стали 08Х22Н6Т

В. Ю. Васильев, Н. В. Баруленкова, Н. П. Данилов, А. Г. Колесников

Московский государственный институт стали и сплавов (МИСиС)

ОАО "Кучуксульфат", пос. Степное Озеро Алтайского края

Статья поступила в редакцию 20.06.2003 г.

Изучены причины различной коррозионной стойкости стали 08Х22Н6Т вновь изготовленной и бывшей в эксплуатации 12 лет. В работе использован комплекс металлографических, металлофизических и электрохимических методов исследования. Показана эффективность капельного электрохимического метода диагностики состояния металла.

Процесс получения сульфата натрия ОАО "Кучуксульфат" основан на промышленном методе обезвоживания мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Это — непрерывный процесс, состоящий из следующих стадий: полного растворения мирабилита; очистки растворов сульфата натрия; выпаривания очищенных растворов; центрифугирования пульпы сульфата натрия и последующей сушки сульфата натрия.

На стадии выпаривания растворов сульфата натрия при 120...170 °С среда является наиболее коррозионно-агрессивной. При работе цеха возможны варианты эксплуатации выпарной установки на растворах с повышенным содержанием хлоридов.

В условиях достаточно жесткого режима как по температуре (120...170 °С), так и по содержанию хлоридов (до 15 %) в растворе наиболее стойкой к коррозионному износу является сталь 08Х22Н6Т.

Трехкорпусная выпарная батарея из стали 08Х22Н6Т — основное оборудование стадии выпаривания — обладала высокой коррозионной стойкостью в течение 12 лет. Однако некоторые части установки, изготовленные из "новой" стали 08Х22Н6Т, имели следы общей коррозии. Как показала практика, части установки из "новой" стали выходили из строя через месяц после введения в эксплуатацию.

Целью данной работы является изучение различной коррозионной стойкости стали 08Х22Н6Т: вновь изготовленной и бывшей в эксплуатации около 12 лет.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали образцы "новой" и "старой" стали 08Х22Н6Т. Химический анализ данных образцов проводили методами атомно-эмиссионной спектроскопии по