

Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев, С.С. Виноградова,  
Л.Р. Назмиева, И.О. Исхакова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ  
ПАССИВИРУЮЩИХСЯ  
СПЛАВОВ И МНОГОСЛОЙНЫХ  
СИСТЕМ

Монография

Казань  
Издательство КНИТУ  
2013

УДК 620.193

**Кайдриков Р.А.**

Электрохимические методы исследования локальной коррозии пассивирующихся сплавов и многослойных систем : монография / Р.А. Кайдриков [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2013. – 144 с.

ISBN 978-5-7882-1403-0

В монографии описываются закономерности локальной коррозии пассивирующихся сплавов и многослойных систем. Рассматриваются электрохимические методы оценки стойкости к питтинговой коррозии хромоникелевых сталей и многослойных гальванических покрытий. Обсуждаются характеристики гальванодинамического режима растворения хромоникелевых сталей и сплавов. Обосновывается кулонометрический метод контроля коррозионной стойкости многослойных гальванических покрытий и рассматриваются области его применения.

Предназначена для инженеров, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области защиты металлов от коррозии.

Подготовлена на кафедре технологии электрохимических производств.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: зам. ген. директора ГУП РТ ВНИПИМИ  
канд. хим. наук *Р.Н. Войцеховская*  
ст. науч. сотр. «ТатНИПИнефть» ОАО «Татнефть»,  
канд. техн. наук *А.А. Фатхуллин*

ISBN 978-5-7882-1403-0

© Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л., Виноградова С.С., Назмиева Л.Р., Исакова И.О., 2013

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013

## **СОДЕРЖАНИЕ**

---

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	4
<b>1. ЛОКАЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ ПАССИВИРУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ</b>	5
1.1. Общая характеристика процессов питтинговой коррозии	5
1.2. Методы исследования и критерии оценки стойкости сталей	8
1.3. Гальваностатический метод исследования	10
1.4. Гальванодинамический метод исследования	17
1.4.1. Автоколебательный режим растворения сплавов	17
1.4.2. Пограничный режим растворения сплавов	19
1.4.3. Резонансные частоты локального растворения	26
1.5. Моделирование процессов питтинговой коррозии	29
<b>2. ЛОКАЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМ</b>	40
2.1. Коррозионные процессы в многослойных системах	40
2.2. Моделирование коррозионных разрушений	50
2.2.1. Модели, описывающие динамику процесса	50
2.2.2. Определение параметров моделей	58
2.3. Исследование электрохимических характеристик	73
2.4. Электрохимические методы испытаний	79
2.5. Кулонометрический метод испытаний	86
2.5.1. Теоретические основы кулонометрического метода	86
2.5.2. Экспериментальное обоснование метода	89
2.5.3. Потенциостатические условия испытаний	93
2.5.4. Гальваностатические условия испытаний	112
2.6. Статистические оценки коррозионной стойкости	117
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	130
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b>	131

Одним из распространенных видов локального разрушения металлов является питтинговая коррозия, которой подвергаются пассивирующиеся металлы и сплавы, эксплуатируемые в морской воде, атмосферных условиях и почве. Разновидностью питтинговой коррозии, имеющей свои особенности, является коррозия многослойных систем, в частности, защитно-декоративных покрытий.

Несмотря на имеющийся обширный экспериментальный и теоретический материал, посвященный проблемам питтинговой коррозии, актуальными остаются работы, направленные на совершенствование методов исследования, моделирования, прогнозирования и мониторинга.

В данной работе рассматриваются электрохимические методы исследования питтинговой коррозии. Основное внимание уделено результатам исследования локального растворения хромоникелевых сталей в гальваностатических и гальванодинамических условиях и обсуждению возможности использования низкочастотного тока для целей мониторинга пассивного состояния, делокализации коррозионного процесса и ускорения испытаний. Обсуждаются методы оценки защитных свойств многослойных систем. Рассматривается кулонометрический метод испытаний и области его применения для контроля технологии многослойных гальванических покрытий и прогнозирования срока службы покрытий в атмосферных условиях.

# 1. ЛОКАЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ ПАССИВИРУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ

---

## 1.1 Общая характеристика процессов питтинговой коррозии

Металлы и сплавы, находящиеся в пассивном состоянии при наличии в коррозионной среде анионов-активаторов в количестве, превышающем критическую концентрацию, и окислителя, способного сместить потенциал коррозии до значений положительнее некоторого критического потенциала, подвергаются питтинговой коррозии [1].

Распространенность питтинговой коррозии и опасность ее последствий для металлических конструкций самого различного назначения привели к тому, что над решением проблем питтинговой коррозии работают многочисленные группы исследователей по всему миру [2-7]. Несмотря на имеющийся обширный экспериментальный и теоретический материал, посвященный проблемам питтинговой коррозии, актуальными остаются работы, направленные на совершенствование методов исследования, моделирования, прогнозирования и мониторинга [8-10].

К причинам, вызывающим нарушение пассивности и зарождение питтингов, относят: миграцию ионов-активаторов через дефекты в пленке; механическое разрушение пассивной пленки; конкурирующую адсорбцию анионов-активаторов на поверхности металла, вытесняющих пассивирующий кислород и др. [11-14].

Влияние на питтингостойкость хромоникелевых сталей компонентов сплава связывают с изменениями фазовых структур, а также электрохимических характеристик внешних слоев и пассивных пленок [15]. Взаимосвязь между составом стали и склонностью ее к питтингообразованию оценивают индексом питтингостойкости [16]. Термическая обработка, приводящая к появлению избыточных фаз в структуре, ухудшает стойкость сплавов против питтинговой коррозии, прежде всего из-за возможного возникновения участков, обедненных хромом и молибденом. Центрами питтингообразования для кристаллических металлов и сплавов являются, чаще всего, границы металла с неметаллическими включениями, дислокации, трещины в пленке и др. [17, 18]. Местами возникновения питтингов на поверхности аморфных сплавов служат либо микроучастки с упорядоченной структурой, либо зоны с повышенным внутренним напряжением.

Влияние состава раствора на питтингостойкость сталей рассматривают с учетом: возможного замещения анионами раствора хемосорбированного кислорода на поверхности пассивной пленки; образования с ионами металла растворимых комплексов; ингибирования перечисленных процессов [2]. При снижении концентрации ионов-активаторов, в частности хлоридов, уменьшается скорость образования метастабильных питтингов [19]. От величины рН раствора количество зарождающихся питтингов не зависит [19]. Повышение рН раствора незначительно влияет на потенциал питтингообразования в кислых и нейтральных средах, и весьма значительно в сильнощелочных растворах [20].

В соответствии с адсорбционным механизмом для нарушения пассивности достаточно двух факторов [2]: адсорбционного взаимодействия ионов-активаторов с пассивной поверхностью и энергетической неоднородности поверхности металла. Агрессивные анионы за счет адсорбционного вытеснения пассивирующего кислорода с поверхности металла участвуют и в процессе депассивации участков поверхности металла, и в элементарном акте ионизации металлических ионов. Критическая концентрация активирующих ионов у отдельных участков пассивной поверхности создается из-за электрохимической неомогенности поверхности и повышенной миграции активирующих ионов к участкам, растворяющимся с наибольшей скоростью. Начавшаяся активация этих участков приводит к еще большей локализации тока и к самоускорению процесса растворения металла в отдельных точках поверхности. В соответствии с данной теорией критический потенциал питтингообразования - это минимальный потенциал, при котором ионы-активаторы приобретают возможность вытеснить с металлической поверхности пассивирующий кислород.

В развитии процесса питтинговой коррозии выделяют три фазы [2]: зарождение питтингов, возникновение взаимодействия между ними и рост питтингов. Взаимодействие питтингов между собой приводит к затуханию процесса на многих участках, что связано с сокращением «жизненного пространства» слабых питтингов.

Высокая плотность тока в зародыше питтинга приводит к быстрому пересыщению раствора и образованию солевой пленки на растворяющейся поверхности [21]. Рост размеров питтинга приводит к уменьшению плотности тока на растворяющейся поверхности и, когда она становится ниже определенной величины, в питтинге

начинаются репассивационные процессы. В процессе роста питтинга раствор внутри питтинга подкисляется, а концентрация хлорид-ионов в нем повышается.

Большое значение при локальном растворении металла имеет обезвоживание раствора в питтинге [2], которому противостоит компенсирующий подвод воды из периферийных районов. С появлением резистивного слоя, в котором имеются лишь гидратированные ионы металла и противоионы, изменяется механизм элементарного акта растворения, механизм ионной проводимости и омических потерь в питтинге. При этом наблюдаемая динамика процесса питтинговой коррозии определяется свойствами резистивного слоя.

Увеличение температуры приводит к активации большего «спектра активных мест», поэтому с повышением температуры количество питтингов на поверхности металла возрастает, а их глубина и диаметр изменяются незначительно [22]. Небольшое повышение температуры [23] ускоряет метастабильный рост питтингов. При более высоких температурах облегчается переход к устойчивому росту питтингов. Склонность стали к питтингообразованию в зависимости от температуры, характеризуют критической температурой питтингообразования.

Возникновение и развитие питтингов в условиях теплопередачи зависит не только от температуры поверхности металла, направления передачи тепла, но и от величины температурного перепада в системе: изменение потенциала питтингообразования тем значительнее, чем больший температурный перепад реализуется в тепловом пограничном слое.

Влияние движения среды на зарождение питтингов связывают [5] с затруднением достижения критической концентрации ионов депассиваторов, поскольку отвод катионов металла за счет конвективной диффузии снижает их концентрацию у активных центров и соответственно уменьшает миграционный подвод хлорид-ионов.

Скорость и характер процесса питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в атмосферных условиях зависят от типа атмосферы [24]. Электрохимическое состояние металла (локально - активное или пассивное) может изменяться с изменением толщины слоя электролита на его поверхности. Как в объеме, так и в тонких фазовых слоях электролита, содержащего хлорид-ионы, легированные стали, по электрохимическим характеристикам устойчивости к питтинговой коррозии, располагаются в один и тот же ряд.

## 1.2 Методы исследования и критерии оценки стойкости сплавов к питтинговой коррозии

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

Среди физических методов изучения процессов нарушения пассивности наиболее распространены методы зондирования поверхности, которое осуществляют электронами, рентгеновскими и световыми фотонами, ионами, нейтральными частицами, звуковыми волнами и др. Информацию о состоянии поверхности металла несут возникающие при зондировании вторичные частицы и электромагнитное излучение.

В химических методах исследования о склонности сплавов к питтинговой коррозии судят по числу питтингов, появляющихся на единице поверхности и потере массы образцов. Электролитами служат [1, 25] растворы хлорного железа  $\text{FeCl}_3$ ; хлорного железа, хлористого аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и железо-аммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ; гексацианоферрата калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и хлористого натрия и др. Условия проведения химических испытаний на стойкость сталей к питтинговой коррозии унифицированы [26-28].

Стандартный химический метод по ГОСТ 9.912-89 заключается в выдерживании образцов в растворе трихлорида железа с последующим определением потери массы образцов. Он не предусматривает варьирования отношения концентрации окислителя к активатору и потому в общем случае не позволяет прогнозировать стойкость против питтинговой коррозии в технологических и природных средах, отличающихся по составу от испытательного раствора. Он дает лишь возможность определения относительных характеристик стойкости, например, сравнение нержавеющей сталей различных марок.

К химическим методам относится и метод определения критической температуры питтингообразования, который предусматривает варьирование содержания хлоридов и других компонентов раствора, а также температуры [29]. Преимуществом метода является то, что результаты могут быть перенесены на реальные условия эксплуатации в том случае, когда температурные режимы работы оборудования и минеральный состав водных сред идентичны модельным.

Широкое распространение в исследованиях питтинговой коррозии получили электрохимические методы. Метод потенциоди-



намических поляризационных кривых удобен для получения приближенной картины взаимодействия процессов адсорбции, образования зародышей питтингов, их роста и репассивации. При этом в качестве потенциала питтингообразования принимается пороговый потенциал, при превышении которого регистрируется заметный рост тока [30].

Электрохимическая характеристика относительной стойкости нержавеющих сталей против питтинговой коррозии (базис питтингостойкости) позволяет оценить некоторую условную вероятность питтинговой коррозии [31]. Точное определение критического потенциала питтингообразования, отрицательнее которого вероятность образования питтингов равна нулю, является сложной задачей. В связи с чем, при исследованиях питтинговой коррозии вместо критического потенциала питтингообразования используют потенциалы, при которых вероятность питтингообразования достаточно велика [32, 33]. Потенциал начала образования питтингов зависит от скорости повышения поляризации. При определении величины потенциала репассивации существенным фактором является достигаемая плотность тока при поляризации в прямом направлении.

В качестве критерия стойкости металлов к питтинговой коррозии при потенциодинамических измерениях не только с повышением, но и с последующим понижением потенциала [34], используют количество электричества, соответствующего петле гистерезиса.

Большинство электрохимических исследований проведено в потенциостатических или потенциодинамических условиях, в то время как условия естественной питтинговой коррозии ближе гальваностатическому режиму растворения сталей [35]. Динамика процессов зарождения и репассивации питтингов в условиях гальваностатической поляризации проявляется флуктуациями потенциала. Гальваностатическая поляризация в стационарных условиях является простым и в то же время информативным методом исследования устойчивости пассивного состояния и склонности хромоникелевых сталей к питтинговой коррозии.

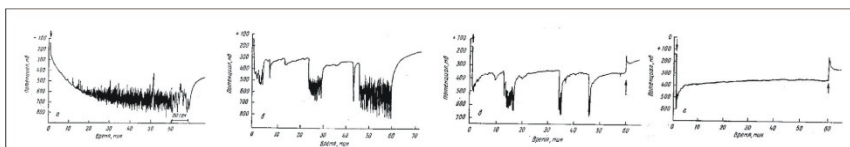
В соответствии с ГОСТ 9.912 - 89 гальваностатический метод является основным электрохимическим методом оценки стойкости металлов к питтинговой коррозии, при этом определяется одна плотность тока (наименьшая плотность тока, при которой образуются стабильные питтинги) и одно значение потенциала (минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии). Это значение граничного потенциала четко разделяет область метастабильно-

го развития питтингов (активно-пассивное состояние) и область устойчивого развития питтингов (локально-активное состояние).

Анализ флуктуаций потенциала при использовании плотностей тока, не приводящих к развитию устойчивых питтингов, позволяет исследовать динамику процесса питтинговой коррозии в переходной области между областью пассивности и областью локального растворения.

### 1.3 Гальваностатический метод исследования

Трансформацию динамики процесса питтинговой коррозии при изменении плотности тока впервые исследовал И. Л. Розенфельд [1]. Варьирование плотности поляризующего тока позволяет проследить изменение динамики процесса растворения от практически равномерного до ярко выраженного локального. При малых плотностях тока наблюдается автоколебательный режим растворения: на поверхности металла возникают активные центры, обусловленные микро - или субмикрорегетерогенностью поверхности, которые быстро пассивируются (рис. 1.1а). Перемещение положения активных центров по поверхности металла приводит к практически равномерному его растворению.



**Рис. 1.1.** Кривые заряжения анодно поляризованного электрода из нержавеющей стали X18H10T в 0,1 н. NaCl при плотности тока,  $A/cm^2$ : а –  $1 \cdot 10^{-6}$ , б –  $3 \cdot 10^{-6}$ , в –  $5 \cdot 10^{-6}$ , г –  $1 \cdot 10^{-5}$

Увеличение плотности тока переводит поверхность металла в пограничный режим растворения (рис. 1.1б, в), характеризующийся периодической сменой активно-пассивного и локально – активно-го состояния поверхности. Начиная с некоторого значения плотности тока, происходит очередное изменение режима растворения металла - начинают развиваться стабильные питтинги (рис. 1.1г). Частота флуктуаций потенциала, потенциалы активирования и пассивирования поверхности характеризуют склонность сплава к питтинговой коррозии [1].

Для оценки влияния материала электрода, состава коррозионной среды и плотности поляризующего тока на динамику развития процесса питтинговой коррозии в гальваностатических условиях использовали статистические характеристики [36, 37]. Хронопотенциограммы рассматривали как реализации случайных процессов [38-40]. Рассчитывали:

- математическое ожидание случайного процесса в пределах данной реализации

$$M_x = \lim_{T \rightarrow \infty} 1/T \int_0^T x(t) dt, \quad (1.1)$$

где  $x$  - текущее значение потенциала;

- среднее значение квадрата случайного процесса, дающее представление о суммарной его интенсивности

$$\Psi_x^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t) dt; \quad (1.2)$$

- дисперсию, характеризующую динамическую составляющую процесса

$$\sigma_x^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T [X(t) - M_x]^2 dt \quad (1.3)$$

- среднеквадратичное отклонение  $\sigma_x$ ;
- корреляционную функцию случайного процесса, показывающую степень изменчивости процесса

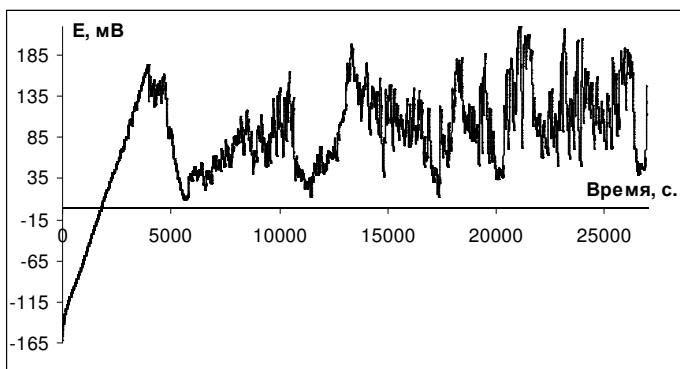
$$R_x(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T X(t)X(t + \tau) dt \quad (1.4)$$

- спектральную плотность мощности случайного процесса, описывающую общую его частотную структуру

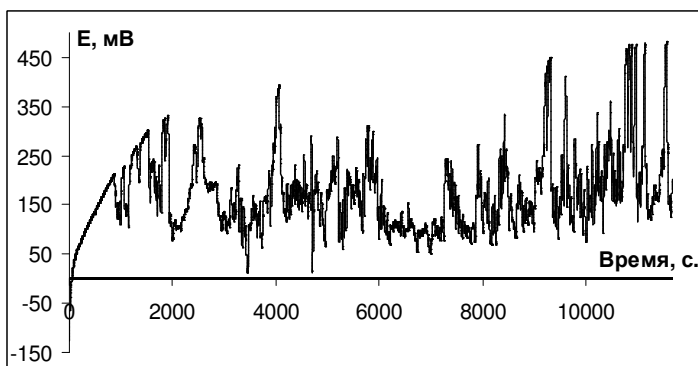
$$G_x(f) = \lim_{\Delta f \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta f T} \int_0^T X^2(t, f + \Delta f) dt, \quad (1.5)$$

где  $X(t, f + \Delta f)$  - составляющие функции  $x(t)$ , имеющие частоты в интервале от  $f$  до  $f + \Delta f$ .

Результаты оценки влияния плотности тока на динамику процесса питтинговой коррозии для стали 12X18H10T (рис. 1.2-1.3) приведены в табл.1.1 и представлены на рис. 1.4-1.6.



**Рис. 1.2.** Хронопотенциграмма стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 моль/л NaCl при плотности тока 0,5 мкА/см<sup>2</sup>

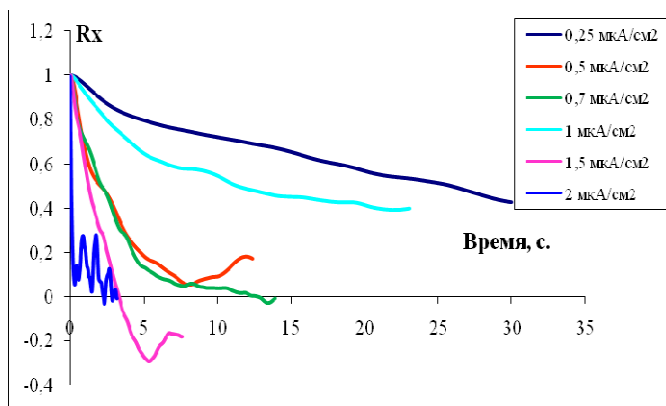


**Рис. 1.3.** Хронопотенциграмма стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 моль/л NaCl при плотности тока 1 мкА/см<sup>2</sup>

### Результаты статистической обработки хронопотенциограмм стали 12X18H10T (0,1 моль/л NaCl)

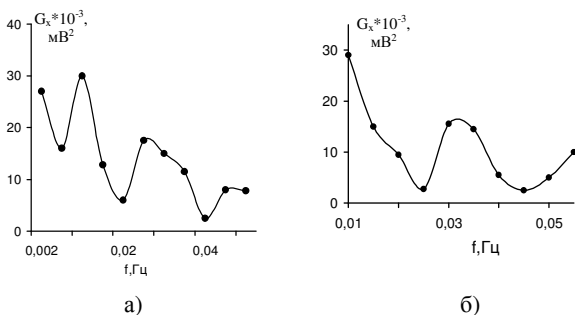
Плотность тока, мкА/см <sup>2</sup>	Объем выборки	Математич. ожидание	Миним. значения	Максим. значения	Размах	Дисперсия	Среднеквадр. отклонение
0,25	14617	85,7	10,9	197,7	186,8	1556,8	39,4
0,5	6207	119,2	-9,3	269,5	278,8	2369,2	48,6
0,7	6999	152,4	13,1	393,3	380,1	3607,6	60,1
1	11557	93,1	-16,0	225,3	241,3	1881,1	43,3
1,5	3782	97,9	39,8	198,3	158,5	669,8	25,8
2	1574	154,8	76,7	220,1	143,4	603,3	24,5

Рост плотности тока приводит к увеличению математического ожидания потенциала и его дисперсии, а начиная с определенного значения (1 мкА/см<sup>2</sup>) зависимость математического ожидания от плотности тока становится более сложной, при этом значения дисперсии снижаются. Для значений корреляционной функции наблюдается экстремальная зависимость от плотности тока (рис. 1.4).



**Рис. 1.4.** Значения корреляционной функции характерных участков хронопотенциограмм стали 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl

На графиках спектральной плотности хронопотенциограмм стали 12X18H10T (рис. 1.5) при малых плотностях тока четко прослеживаются два максимума (две доминирующие частоты), а при более высоких плотностях тока – один (одна доминирующая частота) [10].



**Рис. 1.5.** Значения спектральной плотности характерных участков хронопотенциограмм стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 моль/л NaCl при плотности тока ( $\text{мкА/см}^2$ ): а – 0,5; б – 5,0

Наиболее ярко наличие двух доминирующих частот в спектре флуктуаций потенциала проявилось для стали 10Х11Н23Т3МР (рис. 1.6) [8].

Влияние материала электрода на значения статистических характеристик автоколебательного режима растворения сталей показано в работе [8]. В автоколебательном режиме растворения сталей (0,1 моль/л NaCl, плотность тока  $0,1 \text{ мкА/см}^2$ ) отмечается различие в характере флуктуаций потенциала. Для сталей 12Х18Н10Т и 10Х11Н23Т3МР наблюдается медленный рост потенциала до достижения значения, соответствующего потенциалу образования питтингов, затем происходит резкий спад, связанный с процессом образования и роста питтингов, которые быстро пассивируются и опять начинается относительно медленный рост потенциала. Для стали 12Х18Н10Т время достижения потенциала образования питтингов выше, чем для стали 10Х11Н23Т3МР. Для сплава ХН77ТЮР вслед за резким возрастанием потенциала наблюдается его плавный спад, сопровождающийся высокочастотными флуктуациями.

При пограничном режиме растворения ( $5 \text{ мкА/см}^2$  и выше) возникновение питтингов более крупных размеров приводит к отсутствию флуктуаций потенциала на отдельных участках хронопотенциограмм. Для анализа и расчета статистических характеристик нестабильного в данных условиях динамического равновесия процессов зарождения - репассивации питтингов использовали участки хронопотенциограмм, в пределах которых случайный процесс можно считать стационарным.