

05

Кинетика коррозии стали в воде

© В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, К.Г. Данчуков, Г.И. Морозов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
С.-Петербургский государственный политехнический университет
E-mail: Victor Vettegren@pop.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 5 июля 2002 г.

Изучена кинетика накопления коррозионных повреждений сталей различного состава в растворе NaCl и морской воде. Показано, что степень коррозионного повреждения связана со временем выражением для реакции первого порядка. Определены величины энергий активации коррозии и параметра, характеризующего защитные свойства коррозионной пленки.

В настоящее время накоплен большой опыт в области исследования коррозии сталей и сплавов [1–4]. Однако научно обоснованные методы описания кинетики коррозии металлов до сих пор отсутствуют. Существующие методы описания являются эмпирическими, основанными на подборе интерполяционных зависимостей, наилучшим образом описывающих экспериментальные данные [3]. Основная причина такого состояния — сложность механизма коррозии.

В настоящей работе изучена кинетика коррозии сталей в растворе каменной соли и морской воде. Установлено, что она хорошо описывается выражением для кинетики реакций первого порядка.

Исследовали образцы сталей следующих составов: Cr–Ni–Mo–Ti, Cr–Ni–Mn–N–V, Cr–Ni–N–Mn–Mo, Cr–Ni–Nb, Cr–Ni–Ti, Cr–Mn–Ni, Mn–Al–Nb–Si, Mn–Cr–Al–Si и Mn–Al–Si. Определение степени коррозионных повреждений производилось с использованием показателей, учитывающих вид, степень и масштаб дефектов [4].

Проведены 2 серии испытаний. В первой — исследованы образцы сталей после различной обработки поверхности и погружения в 3%-ный раствор NaCl, а во второй — после погружения в воду Черного моря.

Получено два типа временных зависимостей степени коррозионных повреждений. Чаще всего скорость коррозии монотонно уменьшалась со временем (рис. 1). Такой вид зависимостей часто наблюдался ранее для сталей, корродирующих как во влажном воздухе, так и в жидкой

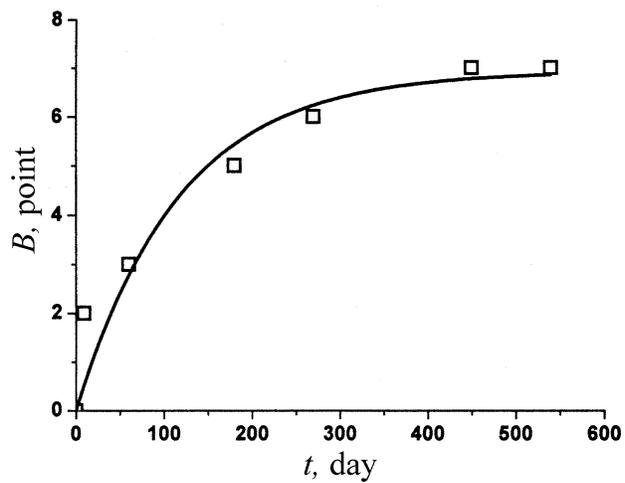


Рис. 1. Зависимость степени коррозионного повреждения стали состава Cr-Ni-Mn-N от времени пребывания в воде Черного моря

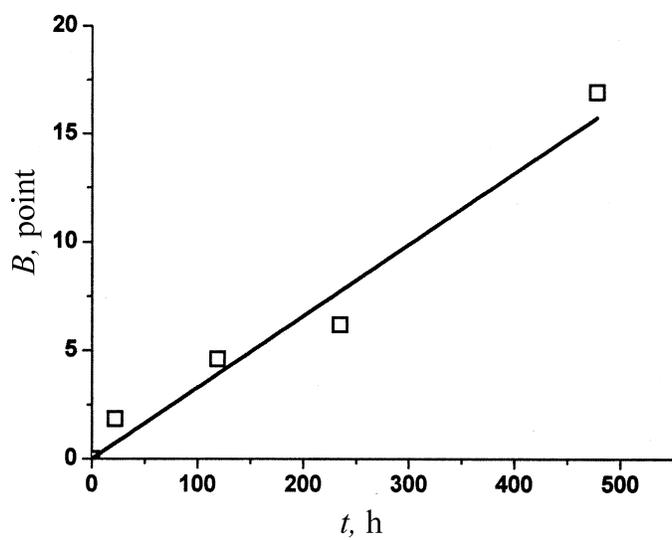


Рис. 2. Зависимость степени коррозионного повреждения стали состава Cr-Ni-Ti от времени пребывания в 3%-ном растворе NaCl.

коррозионной среде [1–4]. Реже степень коррозионного повреждения росла приблизительно пропорционально времени (рис. 2).

Известно, что при коррозии на поверхности сталей образуется слой из окислов железа, который затрудняет доступ кислорода к поверхности [1–4]. В результате скорость коррозии постепенно уменьшается. В условиях недостатка одного из реагентов зависимость концентрации продуктов реакции от времени $B(t)$ может быть приближенно описана выражением для реакции первого порядка [6]:

$$B(t) = B_{\infty}(1 - \exp(-k_c t)), \quad (1)$$

где B_{∞} — концентрация продуктов при $t \rightarrow \infty$, k_c — константа скорости реакции, связанная с энергией активации U_{0C} и температурой T известным выражением Аррениуса:

$$k_c = k_0 \exp\left(-\frac{U_{0C}}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где $k_0 \approx 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ [1,5], k_B — константа Больцмана.

В случае, когда слой окисла слабо препятствует проникновению кислорода к поверхности металла (константа B_{∞} велика), концентрация продуктов реакции растет приблизительно пропорционально времени:

$$B(t) = B_{\infty} k_c t. \quad (3)$$

Выражения (1) и (3) хорошо описывают экспериментальные зависимости степени коррозионного повреждения от времени. В этом можно убедиться, рассматривая рис. 1 и 2, на которых сплошными кривыми изображены зависимости $B(t)$, вычисленные по (1) и (3).

Следовательно, стойкость сталей к коррозии характеризуется двумя параметрами: энергией активации U_{0C} и параметром B_{∞} . Величина первого определяется механизмом коррозии и связана с величиной анодного тока. Второй параметр B_{∞} отражает защитные свойства коррозионной пленки, образующейся на поверхности металла.

В табл. 1 и 2 представлены значения энергий активации и параметра B_{∞} для исследованных образцов.

Видно, что электрополировка увеличивает значение энергии активации коррозии из-за изменения химического состава поверхности стали.

Замена Nb на Ti в составе стали не влияет на скорость коррозионного повреждения (значения U_{0C} и B_{∞} в пределах погрешности

Таблица 1. Энергии активации и предельные значения коррозионного повреждения образцов сталей после различной обработки поверхности и погружения в 3%-ный раствор NaCl

Состав стали	Обработка поверхности	U_0 , kJ/mol	B_∞ , point
Cr-Ni-Nb	Пескоструйная	48 ± 2	100 ± 23
Cr-Ni-Ti		63 ± 2	92.5 ± 9
Cr-Ni-Ti	Электрополировка	55 ± 1	20 ± 6
Cr-Mn-Nb		55 ± 2	33 ± 1.8
Mn-Al-Si		54 ± 1	81 ± 2.4
Mn-Al-Ni-Si		59 ± 1	> 100

Таблица 2. Энергии активации и предельные значения коррозионного повреждения образцов сталей после различной обработки поверхности и погружения в воду Черного моря

Состав стали	U_0 , kJ/mol	B_∞ , point
Mn-Cr-Al-Si	59 ± 1	8.5 ± 0.1
Cr-Ni-Mn-Ti	60 ± 2	7.5 ± 0.4
Cr-Ni-Mn-N-V	62 ± 2	7 ± 0.6
Cr-Ni-N-Mn-Mo	66 ± 1	3.5 ± 0.4
Cr-Ni-N-Mn-Mo со смазкой СМТ-11	66 ± 2	2 ± 0.1

остаются неизменными). По-видимому, величина анодного тока и защитные свойства коррозионной пленки при такой замене остаются неизменными. Однако при замене Ni на Nb энергия активации коррозии уменьшается (табл. 1).

Стали состава Cr-Mn-Nb и Mn-Al-Si имеют одинаковые значения энергии активации U_{0C} , т.е. величина анодного тока при коррозии приблизительно одинакова. В то же время на первой из них образуется значительно более плотная пленка окисла, чем на второй (параметр B_∞ приблизительно в 5 раз меньше). Нанесение смазки на поверхность стали состава Cr-Ni-N-Mn-Mo не изменяет энергии активации процесса,

но уменьшает приблизительно в два раза величину V_{∞} (табл. 2), так как смазка служит дополнительным барьером для молекул кислорода.

Таким образом, степень коррозионного повреждения сталей в морской воде и растворе NaCl связана со временем выражением (1) для реакции первого порядка. Скорость процесса коррозии характеризуется двумя параметрами: энергией активации U_{0C} и предельной степенью коррозии V_{∞} .

Работа поддержана Министерством образования РФ, грант № E00–4.0–21.

Список литературы

- [1] *Ulig H.H., Revie R.W.* Corrosion and Corrosion Control. An introduction to Corrosion Science and Engineering. 3-th Ed. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1985. 456 p.
- [2] *Спейдель М.О., Хитт М.В.* Достижения науки о коррозии и технология защиты от нее: Коррозионное растрескивание металлов. М.: Металлургия, 1985. С. 149–312.
- [3] *Цикерман Л.Я.* Долгосрочный прогноз опасности грунтовой коррозии металлов. М.: Недра, 1966. 175 с.
- [4] *Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник / Под ред. Герасименко А.А.* Т. 1. М.: Мир, 1987. 688 с.
- [5] *Берштейн В.А.* Механогидролитические процессы и прочность твердых тел. Л.: Наука, 1987. 318 с.
- [6] *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1969. 432 с.