

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ

© 2019 г. К. В. Рыбалка<sup>а</sup>, \* , Л. А. Бекетаева<sup>а</sup>, А. Д. Давыдов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
Ленинский просп., 31, к. 4, Москва, 11907 Россия

\*e-mail: [mamaison2000@yandex.ru](mailto:mamaison2000@yandex.ru)

Поступила в редакцию 13.04.2018 г.

После доработки 28.06.2018 г.

Принята к публикации 25.07.2018 г.

Методом тафелевской экстраполяции получены значения коррозионного тока нержавеющей стали 17-4PH в растворе NaCl при разных содержаниях растворенного кислорода. Показано, что зависимости коррозионного тока от концентрации растворенного кислорода принципиально различаются на пассивном и катодно активированном образце, но близки после предварительной катодной активации и после анодной активации хлорид-ионами.

**Ключевые слова:** нержавеющая сталь 17-4PH, общая коррозия, коррозионный потенциал, коррозионный ток, влияние растворенного кислорода

DOI: 10.1134/S0424857018130479

### ВВЕДЕНИЕ

Нержавеющая сталь 17-4 PH — одна из сталей, применяемых для изготовления турбинных лопа-

ток и других частей [1], имеет следующий химический состав (мас. %)

C	Nb + Ta	Cr	Cu	Mn	Ni	P	S	Si	Fe
Не более 0.07	0.15–0.45	15.50–17.50	3.00–5.50	Не более 1.00	3.00–5.00	Не более 0.04	Не более 0.03	Не более 1.00	Остальное

В литературе имеется ряд статей, посвященных некоторым вопросам коррозии этой стали, например, влиянию микроструктуры на стойкость против питтинговой коррозии [2], влиянию скорости потока морской воды на скорость общей коррозии [3]. Наши предварительные исследования привели к заключению, что во многих случаях эта сталь весьма устойчива к питтинговой коррозии и даже в тех случаях, когда локальная коррозия может возникнуть, ей предшествует период общей коррозии. В настоящей работе проведены электрохимические исследования, результаты которых позволили сделать оценки величин коррозионных токов в 0.1 М растворе NaCl с различным содержанием растворенного кислорода. Эти результаты относятся к условиям общей коррозии стали.

Работа посвящена именно влиянию содержания растворенного кислорода на коррозию стали, так как работ в этом направлении значительно меньше, чем работ по влиянию других условий на коррозию различных материалов.

Можно выделить два основных направления влияния растворенного кислорода на коррозионный процесс. В одних случаях, при катодном контроле, скорость коррозии лимитируется скоростью реакции катодного восстановления растворенного кислорода, как правило, в диффузионном режиме. Кислород потребляется в катодной реакции как деполяризующий агент. В этом случае увеличение концентрации растворенного кислорода должно увеличивать коррозионный ток. Такое влияние растворенного кислорода хорошо известно [4, 5].

В других случаях кислород может влиять на состав коррозионных продуктов, на состав и свойства поверхностных пленок, часто оксидных, и снижать скорость коррозии.

Насыщение воды кислородом в системах горячего водоснабжения снижает скорость коррозии углеродистой стали, из которой изготовлены трубы. Растворенный кислород при достаточном его содержании в воде стабилизирует защитную оксидную пленку на стали, замедляет коррозию [6, 7].

Скорость коррозии малоуглеродистой стали в 0.1 М  $\text{NaHCO}_3$  увеличивается при увеличении концентрации растворенного кислорода [8].

Влияние растворенного кислорода на коррозионное поведение трубной стали АР1-Х80 в растворе, моделирующем почвенную среду (слабокислый водный раствор, содержащий ряд солей в небольших концентрациях, в первую очередь  $\text{NaCl}$  0.0468 г/л, рН 4.5) исследовано в работе [9]. Найдено, что скорость коррозии контролируется содержанием растворенного кислорода при его концентрации в растворе 0.85 м. д.; присутствие кислорода влияет на катодный процесс и при снижении концентрации кислорода скорость коррозии уменьшается. При содержании кислорода больше 1.90 м. д. скорость коррозии контролировалась анодным процессом. Наличие растворенного кислорода влияло также на состав продуктов коррозии.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследуемые образцы имели форму цилиндра диаметром 2 мм и высотой 15 мм. Перед опытом поверхность образцов шлифовалась стеклянным порошком и тщательно промывалась дистиллированной водой. В процессе экспериментов растворы в электрохимической ячейке перемешивались магнитной мешалкой. Эксперименты проводились при нескольких заданных парциальных давлениях кислорода от 1 до 100% (насыщенный раствор). С этой целью через ячейку пропускали смесь гелия и кислорода в заданном соотношении. Для этого использовался смеситель газов — стеклянный сосуд, заполненный большим количеством стеклянных шариков. Кислород и гелий подавались в смеситель через специальные капиллярные трубки одинакового диаметра с определенной скоростью. Для каждой трубки скорость подачи газа определялась ее длиной и разницей давлений на ее концах. Задавая разницу давлений (она измерялась двумя U-образными жидкостными манометрами) и при необходимости длину капиллярной трубки, можно обеспечить необходимое соотношение скоростей подачи кислорода и гелия в электрохимическую ячейку и, следовательно, соотношения парциальных

давлений газов в ячейке, т.е. нужную концентрацию растворенного кислорода.

При проведении экспериментов применялся 0.1 М раствор  $\text{NaCl}$  без буферных добавок. Температура раствора поддерживалась равной  $25^\circ\text{C}$  в электрохимической ячейке и в сосуде для электрода сравнения.

В одной, главной, серии опытов катодные и анодные потенциодинамические кривые при скорости развертки потенциала 0.2 мВ/с снимали после предварительной выдержки исследуемых образцов в том же растворе в течение 4 ч для стабилизации состояния поверхности образцов. Катодные кривые снимали от установившегося за 4 ч значения потенциала разомкнутой цепи до  $-0.6$  В. Анодные кривые снимали от того же потенциала разомкнутой цепи до потенциала немного меньшего потенциала питтингообразования, чтобы ограничиться условиями общей коррозии.

В другой, дополнительной серии опытов, потенциодинамические кривые снимали после выдержки образцов при потенциале  $-0.66$  В в течение 1 ч. Кривые снимали при смещении потенциала от  $-0.66$  В в сторону более положительных значений.

Коррозионные токи и потенциалы определялись по координатам точки пересечения тафелевских участков катодных и анодных поляризационных кривых.

Анодные кривые в ряде случаев не имеют прямолинейных участков в тафелевских координатах. В этих случаях плотность коррозионного тока определялась экстраполяцией катодного участка до потенциала коррозии, как это рекомендуется в работах [10–12] и ряде других.

Потенциалы были измерены относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения. В тексте и на рисунках значения потенциалов даны относительно стандартного водородного электрода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние концентрации растворенного кислорода на коррозионный потенциал  $E_{\text{кор}}$  и коррозионный ток  $i_{\text{кор}}$  стали 17-4PH показано на рис. 1 и 2.

Как следует из рис. 1а, при концентрации кислорода в растворе, не превышающей 20%, небольшое увеличение содержания кислорода в растворе приводит к существенному сдвигу коррозионного потенциала в сторону положительных значений. В этой же области концентраций коррозионный ток быстро уменьшается. При более высоких концентрациях растворенного кислорода и  $E_{\text{кор}}$  и  $i_{\text{кор}}$  почти не изменяются. Эти результаты свидетельствуют о решающей роли рас-

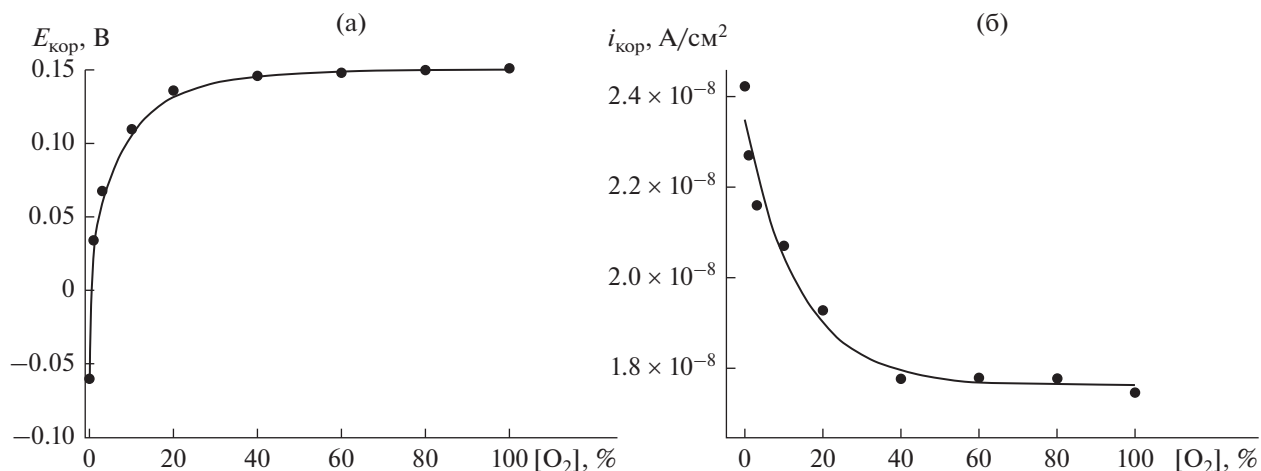


Рис. 1. Зависимости  $E_{\text{кор}}$  (а) и  $i_{\text{кор}}$  (б) от концентрации растворенного кислорода в 0.1 М растворе NaCl, полученные методом тафелевской экстраполяции, после выдержки образца при потенциале разомкнутой цепи в течение 4 ч.

творенного кислорода в анодной реакции, кислород способствует пассивации стали. Следует отметить также низкие скорости коррозии стали 17-4PH в растворе NaCl.

В специальной серии опытов потенциодинамические кривые снимали после предварительной катодной поляризации образцов при  $-0.66$  В в течение 1 ч (рис. 2 и 3). Такой метод стабилизации начального состояния поверхности для получения хорошей воспроизводимости результатов применяется во многих работах. Результаты показали существенное отличие от полученных при предварительной выдержке образцов при потен-

циале разомкнутой цепи. Примеры приведены на рис. 2. После предварительной катодной поляризации скорость восстановления кислорода значительно выше, чем после выдержки электрода при потенциале разомкнутой цепи. Очевидно, что катодная обработка приводила к значительной активации поверхности за счет восстановления естественного оксида, образующегося на поверхности образца при взаимодействии с содержащей кислород средой.

Полученные результаты показали, что катодная предобработка привела не только к изменению токов, но и к кардинальному изменению ха-

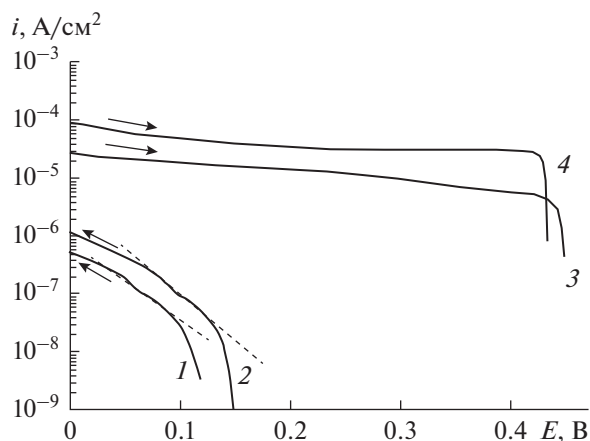


Рис. 2. Катодные вольт-амперные кривые, полученные в 0.1 М растворе NaCl при содержании растворенного кислорода 20% (кривые 1 и 3) и 100% (кривые 2 и 4). Кривые 1 и 2 получены после предварительной выдержки электродов в течение 4 ч при потенциале разомкнутой цепи. Кривые 3 и 4 регистрировали после выдержки электродов в течение 1 ч при потенциале  $-0.66$  В. Направление развертки потенциала при регистрации кривых показано стрелками.

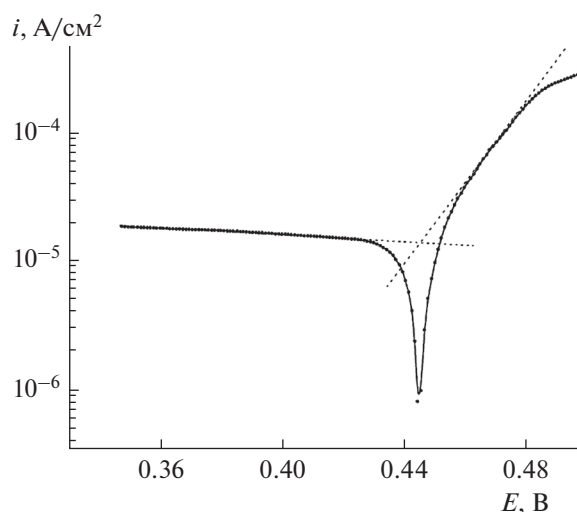
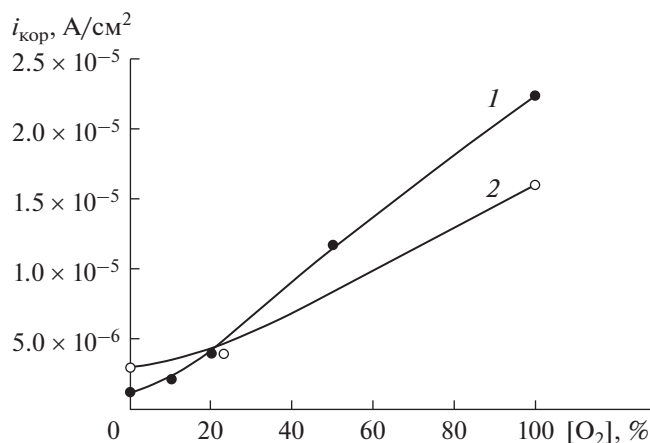


Рис. 3. Катодная и анодная поляризационные кривые, полученные в 0.1 М растворе NaCl при концентрации кислорода 50% после предварительной катодной поляризации исследуемого образца при потенциале  $-0.66$  В в течение 1 ч.



**Рис. 4.** Зависимости коррозионного тока от содержания растворенного кислорода, полученные после предварительной катодной обработки в течение 1 ч при потенциале  $-0.66$  В (1) и после анодной активации хлорид-ионами (2).

рактера зависимости коррозионного тока от содержания растворенного кислорода в растворе.

На рис. 3 для примера приведены анодная и катодная поляризационные кривые, полученные после предварительной катодной поляризации исследуемого образца при потенциале  $-0.66$  В в течение 1 ч при концентрации растворенного кислорода 50%.

На рис. 4 приведена (кривая 1) зависимость коррозионного тока от концентрации растворенного кислорода на катодно активированном электроде.

В отличие от образцов, покрытых естественной оксидной пленкой, для катодно активированной поверхности скорость коррозии повышается с увеличением концентрации кислорода (сравнение рис. 16 и 4).

Проведенные нами опыты на предварительно анодно активированной анионами  $Cl^-$  поверхности стали 17-4PH (методика проведения таких опытов описана в [13]), дали близкие результаты по коррозионным токам к полученным после предварительной катодной обработки (кривая 2 на рис. 4).

Таким образом, результаты экспериментов на образцах, покрытых естественной оксидной пленкой, существенно отличаются от результатов, полученных на активированной поверхности. Причем, по крайней мере в рассматриваемом здесь случае, нет существенной разницы в том, каким образом проведена активация поверхности: катодным восстановлением или анодным удалением оксидной пленки под действием агрессивных по отношению к ней ионов  $Cl^-$ .

Такой результат может представлять интерес для различных практически важных случаев. Например, в различных режимах эксплуатации паровой турбины среда имеет различное содержание кислорода, что может оказывать различное влияние кислорода на коррозионное поведение стальной конструкции в различные периоды эксплуатации.

При питтинговой коррозии сталей одна часть поверхности изделия находится в пассивном состоянии, а другая — в активированном. Влияние растворенного кислорода на активированную и запассивированную части поверхности различно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты свидетельствуют о различном влиянии концентрации растворенного кислорода на скорость общей коррозии нержавеющей стали 17-4PH в растворе NaCl при различном состоянии поверхности стали: выдержанной при потенциале разомкнутой цепи (состояние естественной пассивности), выдержанной при катодном потенциале (поверхность, активированная катодной обработкой) и выдержанной при потенциале, несколько превышающем потенциал питтингообразования (поверхность, анодно активированная анионами  $Cl^-$ ). На пассивной поверхности увеличение концентрации растворенного кислорода усиливает пассивность и снижает скорость коррозии. На активированной поверхности увеличение концентрации растворенного кислорода облегчает катодную реакцию и увеличивает скорость коррозии.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой стойкости нержавеющей стали 17-4PH против общей коррозии в растворе NaCl. Коррозионные токи имеют низкие значения (десятки  $nA/cm^2$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCloskey, T.H., Dooley, R.B., and McNaughton, W.P., *Turbine Steam Path Damage*. Palo Alto, CA: EPRI, Inc. 1999.
2. Syrett, B.C., Viswanathan, R., Wing, S.S., and Wittig, J.E., Effect of microstructure on pitting and corrosion fatigue of 17-4 PH turbine blade steel in chloride environments, *Corrosion*, 1982, vol. 38 (5), p. 273.
3. Davis, J.A. and Gehring, G.A., Effect of Velocity on the Seawater Corrosion Behavior of High-Performance Ship Materials, *Mater. Perform.*, 1975, vol. 14 (4), p. 32.
4. Скорчеллетти, В.В. *Теоретические основы коррозии металлов*. Л.: Химия, 1973. [Skortcheletti, V.V., Theoretical aspects of metals corrosion, L.: KHMIIYA, 1973].
5. Ангал, Р. *Коррозия и защита от коррозии*. Долгопрудный: ИНТЕЛЛЕКТ, 2013. [Angal, R.D., Princi-

- ples and Prevention of Corrosion, Alpha Science International Ltd., Oxford U.K., 2010.]
6. Kim, H.T., Paik, C.H., Cho, W.I., Cho, B.W., Yun, K.S., Kim, Y.H., Ju, J.B., Kim, J.S., Kang, M.S., Ha, J.S., and Kim, K.Y., Effect of dissolved oxygen and hydrogen ion on corrosion rate and passivation of carbon steel boiler tube, *J. Ind. & Eng. Chemistry*, 1997, vol. 3, p. 51.
  7. Kawai, N., Wada, K., Hirano, H., Naganuma, T., Suyoshi, M., Nakui, H., Saito, I., and Asakura, S., Critical concentration of dissolved oxygen to form protective iron oxides under combined water treatment conditions, *Corrog. Eng., Sci. and Techn.*, 2003, vol. 38, p. 286.
  8. Xue, F., Wei, X., Dong, J., Nabuk Etim, I.-I., and Wang, C., Effect of residual dissolved oxygen on the corrosion behavior of low carbon steel in 0.1 M NaHCO<sub>3</sub> solution, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2018, vol. 34, p. 1349.
  9. Wang, S., Liu, D., Du, N., Zhao, Q., Liu, S., and Xiao, J., Relationship between dissolved oxygen and corrosion characterization of X80 steel in acidic soil simulated solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, p. 4393.
  10. Stansbury, E.E. and Buchanan, R.A., *Fundamentals of the Electrochemical Corrosion*, Materials Park, Ohio, ASM International, 2000, Ch. 6.
  11. McCafferty, E., *Introduction to Corrosion Science*. N.Y., Springer, 2010, Ch. 7.
  12. Mansfeld, F., *Advances in Corrosion Science and Technology*, vol. 6. Eds. Fontana G., Staehle R.W. N.Y., L., Plenum Press, 1976, Ch. 2
  13. Давыдов, А.Д., Шалдаев, В.С., Энгельгардт, Г.Р. Закономерности процесса питтингообразования на стали 20Х13 в хлоридных растворах. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 142 [Davydov, A.D., Shaldaev, V.S., and Engel'gardt, G.R., Pitting on the 20 Kh13 steel in chloride solutions, 2006, *Russ. J. Electrochem.*, vol. 42, p. 121.]