

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА КОРРОЗИЮ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ X18H10T В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

© Г.Г. Бердникова, И.С. Провоторов

Ключевые слова: ингибиторы анодного действия; пассиваторы; защитный эффект.

Гравиметрическим и потенциостатическим методами осуществлена экспериментальная проверка предположения о пассивирующих свойствах добавок фосфорной кислоты в 0,1–1,0 н солянокислых растворы при комнатной температуре и свободной аэрации на стали марки X18H10T. Показана инверсия свойств добавок H_3PO_4 в зависимости от концентрации последней.

Актуальность темы. Среди многочисленных коррозионностойких сталей и сплавов наибольшее применение в различных отраслях промышленности всех технически развитых стран нашли аустенитные хромоникелевые стали типа (18–10, 18–9, 18–8) и их модификации [1]. В настоящее время свыше 70 % от общего мирового и российского производства коррозионностойких сталей и сплавов приходится на хромоникелевые стали, содержащие в среднем 18 % хрома и 10 % никеля. Стали такого типа широко используются в нефтегазовых и других отраслях промышленности, таких как химические и нефтехимические производства, авиа- и судостроение, атомная энергетика, пищевая и фармацевтическая промышленности, автомобилестроение и т. д. Эти стали отвечают самым разнообразным потребительским требованиям и в современной технике во многих случаях незаменимы.

В качестве эффективных ингибиторов нержавеющей сталей в азотнокислых средах выступают фосфорсодержащие соединения в виде ортофосфорной кислоты или ее производных, в частности комплексонов ОЭДФ и НТФ, относящихся к ингибиторам, тормозящим анодный процесс. Эти ингибиторы непосредственно повышают анодную пассивность стали, что может достигаться путем экранирования анодной поверхности металла за счет образования фосфатных пленок, вследствие специфической адсорбции ионов поверхностью металла, увеличением хемосорбции кислорода или химического окисления поверхности [2]. Добавление ингибиторов подобного типа даже в недостаточном количестве должно уменьшать общую коррозию, однако возможно стимулирование локальных поражений вследствие уменьшения площади анодной поверхности.

В то же время имеются сведения о том, что даже в чистой ортофосфорной кислоте эти стали находятся в неустойчивом пассивном состоянии и при изменении условий эксплуатации активируются [3].

Целью данной работы явилось изучение поведения нержавеющей хромоникелевой стали X18H10T в солянокислых растворах как функции концентрации фонового электролита, а также оценка возможности применения в этих средах фосфорной кислоты в каче-

стве добавки, стабилизирующей пассивное состояние стали.

Объекты и методы исследования: хромоникелевая нержавеющая сталь X18H10T (состав: 17–19 % Cr; 9–11 % Ni; $\leq 0,12$ % C; $\leq 0,8$ % Si; $\leq 2,0$ % Mn; $\leq 0,5$ % Ti). Рабочие растворы – 0,1–1 н HCl. В качестве пассиватора – добавки фосфорной кислоты в количестве 1–50 мас. %.

Скорость коррозии определена гравиметрическим методом (на аналитических весах СартГосм ЛБ210-А с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г) в условиях свободной аэрации. Время экспозиции составляло 2, 24 и 240 часов. Электрохимические измерения – потенциостатическим методом посредством поляризации рабочего электрода из катодной области в анодную на потенциостате IPC-PRO (скорость развертки составляла 0,66 мВ/с). Все измеренные потенциалы пересчитаны на шкалу нормального водного водородного электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным данным, нержавеющие стали, в т. ч. и исследуемая сталь X18H10T, не является стойкой в концентрированной соляной кислоте, поскольку ион Cl^- , обладающий активными депассивирующими свойствами, сообщает ей крайнюю агрессивность [4]. Влияние хлоридов на коррозию хромоникелевых нержавеющей сталей приводит к коррозионному растрескиванию стали, особенно в присутствии кислорода. Ионы хлора способны адсорбироваться оксидными пленками и вытеснять из них кислород, образуя при этом растворимый хлорид железа, что приводит к развитию межкристаллитной коррозии. Применять нержавеющие стали можно лишь в растворах с малой концентрацией HCl, поскольку пассивное состояние подобной стали в HCl возможно, но часто анодная защита добавками окислителей не дает положительного эффекта [5, 6].

Согласно коррозионным испытаниям, проведенным на стали X18H10T, в фоновых солянокислых растворах не наблюдается четкой концентрационной зависимости коррозионных потерь от содержания HCl (табл. 1): в

случае двухчасовых испытаний скорость коррозии проходит через минимум, в суточных – наблюдается убывающая зависимость с ростом концентрации хлороводорода, а при десятисуточных испытаниях какие-либо закономерности отсутствуют. Коррозия носит равномерный характер, после экспозиции образцы теряют металлический блеск и покрываются серым налетом, интенсивность окраски которого увеличивается пропорционально концентрации HCl в растворе и продолжительности испытания. Продукты коррозии во всех случаях легко снимаются жестким ластиком.

Анализ зависимости скорости коррозии стали от времени экспозиции образцов для разных концентраций фонового электролита показал, что в 0,1 н растворе HCl гравиметрическая скорость коррозии проходит через максимум, в 0,5 н солянокислом растворе массовые потери образцов слабо возрастают во времени, а с увеличением концентрации фонового электролита до 1 н наблюдается четкая тенденция к снижению скорости коррозии с увеличением продолжительности эксперимента. В 0,1 солянокислых растворах уже небольшие добавки фосфорной кислоты существенно снижают величину скорости коррозии нержавеющей стали. Значения коэффициентов торможения ($\gamma = K_0/K_{\text{инг}}$, где K_0 – скорость коррозии в фоновом растворе, $K_{\text{инг}}$ – в ингибированном) существенно больше единицы: γ лежит в интервале от 20 в случае 1 мас.% H_3PO_4 в 2-часовых испытаниях до 68,5 в суточных экспериментах (табл. 1). Отметим, что с увеличением продолжительности испытания до 240 часов и концентрации добавки ингибирования сменяется стимулированием, что особенно заметно в присутствии 50 мас.% H_3PO_4 .

С увеличением концентрации фонового электролита в изученном интервале картина существенно не меняется. Во всех растворах в присутствии добавок фосфорной кислоты на фоне HCl коррозионные потери стали X18H10T ниже независимо от концентрации последней и времени экспозиции.

Проанализируем влияние концентрации добавки H_3PO_4 на коррозионную стойкость стали. В краткосрочных 2-часовых опытах установлено, что скорость коррозии стали в 0,1 н и 0,5 н растворах HCl с ростом концентрации H_3PO_4 , включая 5 мас.%, заметно снижается симбатно содержанию добавки. В более концентрированных по хлорид-аниону 1 н растворах минимальные коррозионные потери наблюдаются уже с введением 1 мас.% H_3PO_4 . Высокое содержание фосфорной кислоты (50 мас.%) во всех фоновых растворах обнаруживает худшие защитные свойства в присутствии хлорид-иона, чем ее небольшие добавки. На фоне 1,0 н HCl в присутствии 50 мас.% фосфорной кислоты происходит инверсия свойств добавки с ингибирования на стимулирование независимо от времени экспозиции.

С увеличением продолжительности коррозионных испытаний до 24 и 240 часов сохраняется качественная картина зависимости общих коррозионных потерь от концентрации добавки. Четкой концентрационной зависимости снижения скорости коррозии под влиянием добавок H_3PO_4 не наблюдается.

Отметим, что состояние поверхности стальных образцов в растворах HCl, содержащих до 5 мас.% фосфорной кислоты, после коррозионных испытаний принципиально не отличается от таковой, наблюдаемой после экспозиции в фоновых растворах. При одно-

временном присутствии в коррозионной среде 0,1 н раствора соляной кислоты и 50 мас.% фосфорной кислоты в случае выдержки электродов 240 часов визуально наблюдается коррозионное разрушение, значимая ломкость и охрупчивание сплава, коррозионная среда приобретает черно-зеленый цвет. Интенсивность окраски раствора после проведения опыта и степень разрушения образцов симбатны времени экспозиции. В более концентрированных по хлороводороду 0,5 и 1,0 н растворах с тем же содержанием H_3PO_4 коррозия носит более равномерный характер.

Таким образом, введение небольших добавок фосфорной кислоты в солянокислые растворы существенно снижает общие коррозионные потери нержавеющей стали X18H10T при комнатной температуре в интервале концентрации фона 0,1–1,0 н и продолжительности

Таблица 1

Влияние концентрации фонового электролита, добавки фосфорной кислоты и времени экспозиции на скорость коррозии стали X18H10T

Добавка	Концентрация HCl	Время t , ч	Средняя скорость коррозии, $K_{\text{ср}}$ 10^2 , г/м ² ·ч	Коэффициент торможения γ
–	0,1 н	2	50,00	–
		24	63,7	
		240	6,85	
	0,5 н	2	33,70	–
		24	41,00	
		240	45,8	
	1,0 н	2	76,00	–
		24	23,50	
		240	9,95	
1 мас.% H_3PO_4	0,1 н	2	2,5	20
		24	0,93	68,5
		240	0,17	40,29
	0,5 н	2	21,0	1,6
		24	19,0	2,16
		240	6,90	6,60
	1,0 н	2	1,10	69,09
		24	13,40	1,75
		240	8,60	1,16
5 мас.% H_3PO_4	0,1 н	2	1,00	50,00
		24	2,50	25,48
		240	15,00	0,46
	0,5 н	2	13,00	2,59
		24	15,20	2,70
		240	19,00	2,41
	1,0 н	2	15,00	5,07
		24	19,00	1,24
		240	7,00	1,42
50 мас.% H_3PO_4	0,1 н	2	48,00	1,04
		24	26,00	2,45
		240	116,84	0,09
	0,5 н	2	125,54	0,27
		24	22,00	1,86
		240	28,00	1,60
	1,0 н	2	99,76	0,76
		24	28,00	0,84
		240	15,00	0,66

испытания 2–240 часов. Высокие концентрации H_3PO_4 в присутствии хлорид-анионов приводят к стимулированию коррозионного разрушения, приводя к растрескиванию и расслаиванию образцов. Оптимальная концентрация добавки зависит от концентрации хлорид-иона и времени экспозиции.

С целью выяснения характера влияния концентрации аниона фона и добавок фосфорной кислоты на парциальные электродные реакции электрохимического растворения сплава в кислых хлоридных растворах были проведены электрохимические измерения на потенциостате IPC-PRO.

Поляризационные кривые, полученные на неподвижном стальном электроде X18H10T в фоновых растворах посредством поляризации из катодной области в анодную, имеют продолжительные катодные участки, характеризующие легкость протекания реакции восстановления окислителя-деполяризатора, и не выходящие в исследованной области потенциалов на предельный ток. Анодные кривые характеризуются протяженными тафелевскими участками, которые с углублением анодной поляризации переходят в область переменного тока и далее пассивации.

Потенциал коррозии нержавеющей хромоникелевой стали в солянокислых растворах лежит в области отрицательных потенциалов по н.в.ш. и в 0,1 н растворе HCl составляет $-0,06$ В (табл. 2). С ростом концентрации HCl потенциал коррозии закономерно разблагораживается: с увеличением C_{HCl} в 10 раз на 110 мВ. Скорость электрохимической коррозии, определенная по пересечению начальных участков поляризационных кривых, с ростом концентрации HCl закономерно растет, увеличиваясь при переходе от 0,1 н раствора к 0,5 н раствору HCl в 2,5 раза, а затем с ростом концентрации фона до 1,0 еще в 4 раза (табл. 2). Тафелевский наклон катодных поляризационных кривых лежит в интервале 110–120 мВ, а наклон анодных кривых имеет тенденцию к снижению, что указывает на облегчение протекания процесса ионизации металла с ростом C_{HCl} .

Электрохимические измерения были проведены также в растворах с 5 и 50 мас. % H_3PO_4 . Добавки 5% H_3PO_4 по массе согласно электрохимическим данным слабо влияют на электрохимическое поведение стали X18H10T (табл. 2). Однако можно выявить следующие тенденции: повышение потенциала коррозии в присутствии добавки имеет место лишь на фоне 1 н раствора HCl; в этом же растворе наблюдается слабое торможение скорости электрохимического растворения; в случае более разбавленных фоновых растворов добавка либо не оказывает влияния, либо наблюдается незначительное его разблагораживание.

Скорость электрохимического растворения в присутствии H_3PO_4 на фоне 0,1 н раствора HCl в 2,5 раза выше, чем в фоновом растворе. Повышение концентрации HCl до 0,5 моль/л усиливает стимулирующее действие добавки. Наклоны тафелевских участков поляризационных кривых практически не отличаются от таковых, полученных в фоновых растворах. Следовательно, содержание H_3PO_4 в солянокислых растворах в количестве 5 мас.% не проявляет эффективного ингибирования электрохимического растворения стали X18H10T при комнатной температуре. Незначительное облагораживание потенциала стального электрода и

Таблица 2

Электрохимические параметры на стали X18H10T в растворах HCl с добавками H_3PO_4

Концентрация HCl	Добавка H_3PO_4 , мас. %	$\Phi_{\text{корр}}$, В	$i_{\text{э/х}}$, А/м ²	B_A , В	B_K , В
0,1 н	–	–0,06	0,02	0,08	0,12
	5	–0,06	0,05	0,08	0,13
	50	–0,21	0,48	0,08	0,11
0,5 н	–	–0,15	0,05	0,05	0,11
	5	–0,16	0,69	0,06	0,11
	50	–0,22	0,92	0,06	0,11
1,0 н	–	–0,17	0,20	0,07	0,12
	5	–0,14	0,22	0,07	0,12
	50	–0,23	0,55	0,08	0,12

слабое торможение анодной реакции в присутствии этой добавки наблюдается лишь в 1 н растворе HCl.

С введением 50 мас.% фосфорной кислоты в фоновый электролит происходит разблагораживание коррозионного потенциала электрода, тем более существенное, чем ниже концентрация фона (табл. 2). Анодные поляризационные кривые характеризуются короткими тафелевскими участками и лежат в более отрицательной области потенциалов, чем анодные кривые, полученные в соответствующих фоновых растворах. Таким образом, результаты электрохимических измерений в солянокислых растворах в присутствии 50 мас.% H_3PO_4 коррелируют с коррозионными данными и свидетельствуют о том, что стимулирование коррозии стали X18H10T в данных средах имеет электрохимическую природу.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано введение добавок фосфорной кислоты в 0,1–1,0 н солянокислые растворы в количестве 1–50 мас.% на коррозионную стойкость стали X18H10T. Показано, что небольшие добавки H_3PO_4 (1–5 мас.%) существенно снижают общие коррозионные потери исследуемой стали X18H10T при комнатной температуре в интервале концентрации фона 0,1–1,0 н и продолжительности испытания 2–240 часов. Высокие концентрации H_3PO_4 в присутствии хлорид-анионов приводят к стимулированию коррозионного разрушения, приводя к растрескиванию и расслаиванию образцов. Оптимальная концентрация добавки зависит от концентрации хлорид-иона и времени экспозиции.

2. Исследовано электрохимическое поведение стали X18H10T в 0,1–1,0 н солянокислых растворах в присутствии добавок фосфорной кислоты. Показано, что содержание H_3PO_4 в солянокислых растворах в количестве 5 мас.% не проявляет эффективного ингибирования электрохимического растворения стали X18H10T при комнатной температуре. В растворах, содержащих 50 мас.% фосфорной кислоты, в изученных солянокислых растворах имеет место стимулирование электрохимического растворения, что коррелирует с результатами коррозионных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура и коррозия металлов и сплавов / под ред. Е.А. Ульянина. М.: Металлургия, 1989. 400 с.
2. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Химия, 1968. 264 с.
3. Реформатская И.И., Подобаев А.И., Родионова И.Г., Ащеулова И.И., Рыбкин А.А., Бакланова О.Н. Коррозионная стойкость биметаллов с плакирующими слоями из нержавеющей стали в близких к нейтральным водных средах // Защита металлов. 2006. № 6. С. 563-567.
4. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. М.: Металлургия, 1973. 232 с.
5. Разыграев В.П., Боловнева Р.С., Пономарева Е.Ю., Лебедева М.В. О кинетике восстановления азотной кислоты на нержавеющей стали и сплавах // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 1. С. 54.
6. Игнатенко В.З., Маршаков А.И. Влияние азотсодержащих окислителей на скорость растворения железа в сернокислых электролитах // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 4. С. 357-363.

Поступила в редакцию 25 ноября 2010 г.

Berdnikova G.G., Provotorov I.S. Influence of additives of phosphorus acid on corrosion of nickel chrome corrosion-resistant steel X18H10T in muriatic solutions

The experimental check of supposition about passive features of additives of phosphorus acid in 0,1–1,0 n muriatic solutions at room temperature and free airing on steel X18H10T was made by gravimetric and potentiostatical methods. The inversion of features of additives of H_3PO_4 depending on concentration of the last is shown.

Key words: inhibitors of anode action; passivators; protection effect.