

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В МОРСКОЙ СРЕДЕ ТРОПИКОВ

АНУФРИЕВ Н.Г. ⁽¹⁾, КАРПОВ В.А. ⁽¹⁾, КОВАЛЬЧУК Ю.Л. ⁽¹⁾, ДОНГ ВАН КИЕН ⁽²⁾,
ФИЛИЧЕВ Н.Л. ⁽¹⁾, МИ ЛЕ ТХИЕП ⁽²⁾

1. ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения химической, биологической и экологической безопасности РФ и СРВ, снижения аварийности, экономического и экологического ущерба при эксплуатации морских сооружений и объектов, актуальны исследования закономерностей морской коррозии и обрастания морских сооружений, разработка новых методов их предотвращения и систем мониторинга.

Целью настоящей работы было определение скорости общей и локальной коррозии основных конструкционных материалов судостроения-углеродистых и нержавеющей сталей, в морской среде тропиков в условиях биообрастания.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения скорости коррозии углеродистых и нержавеющей сталей (табл.1) в лабораторных и натурных условиях применялся портативный коррозиметр «Эксперт-004» [1] (рис. 1), который обеспечивает автоматическое получение в режиме реального времени комплекса основных коррозионных показателей металлов, сплавов и покрытий в водных средах: скорости общей коррозии (K_n), питтинговой коррозии (P) и потенциала коррозии (E_{corr}) методами линейного поляризационного сопротивления, амперометрии нулевого сопротивления, потенциометрии и хроноамперометрии. Результаты электрохимического определения скорости коррозии сопоставлялись с данными гравиметрии, визуальных наблюдений и оптической микроскопии.



Рис. 1. Автоматический коррозиметр "Эксперт-004" с коммутатором

Таблица 1. Химический состав образцов сталей для исследования скорости коррозии в морской среде тропиков

№ п/п	Марка стали	Химический состав												
		Содержание легирующих элементов, % масс.												
		C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	N	Cu	Ti	Nb	V	P	S
1	30ХГСА	0,28 - 0,34	0,8 - 1,1	до 0,3	0,8 - 1,1	-	0,9 - 1,2	-	до 0,3	-	-	-	до 0,025	до 0,025
2	08кп	0,05 - 0,11	до 0,1	до 0,25	0,25 - 0,5	-	до 0,03	-	до 0,25	-	-	-	до 0,035	до 0,04
3	Ст3	0,14 - 0,22	до 0,3	до 0,3	0,4 - 0,65	-	0,15 - 0,3	до 0,008	до 0,3	-	-	-	до 0,04	до 0,05
4	12Х18Н10Т	0,08	18,1	9,8	0,62	0,04	0,54	-	0,16	0,53	0,01	-	0,023	0,023
5	08Х13	0,08	12,7	-	0,13	-	0,67	-	<0,01	-	0,01	-	0,028	0,020
6	НС5-Т	0,04	20,2	13,8	6,44	2,45	0,35	0,37	-	-	0,23	0,02	0,021	0,012

Для определения скорости коррозии сталей в морской среде тропиков были разработаны и изготовлены трехэлектродные электрохимические датчики (рис. 2). Использовалась специальная схема коммутации электродов, которая должна обеспечивать наибольшую точность определения скорости коррозии сталей в морской воде при наличии биообрастания: одинаковые плоские электроды датчиков располагались линейно, рабочий электрод в центре. Датчики погружались на глубину около 1 м.



Рис. 2. Электрохимические датчики перед испытаниями

Разъемы датчиков во время измерений на стенде подключались к автоматическому коммутатору и коррозиметру. Измерения скорости общей коррозии проводились при величине поляризующего импульса 10 мВ, его продолжительности 20 с. Пауза между измерениями общей и питтинговой коррозии -30 с, пакетами измерений коррозионных показателей составляла 10÷15 мин.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При исследовании зависимостей величин потенциала коррозии (E_{corr}) сталей 30ХГСА, 08кп и Ст3 от времени испытаний в морской воде в лабораторных условиях было установлено, что в начале испытаний E_{cor} углеродистых сталей (рис. 3) сдвигается в отрицательную сторону и через 10÷12 ч стабилизируется на постоянном уровне. Установившееся значение E_{corr} через 24 ч для трех испытанных сталей практически одинаково - 670 ± 5 мВ. Зависимости $E_{cor}-\ln t$ выражаются уравнением 1, которое соблюдается с высокой степенью корреляции ($R^2 0,91 \div 0,93$):

$$E_{corr} = a (\ln t)^2 - b \ln t - \text{const} \quad (1)$$

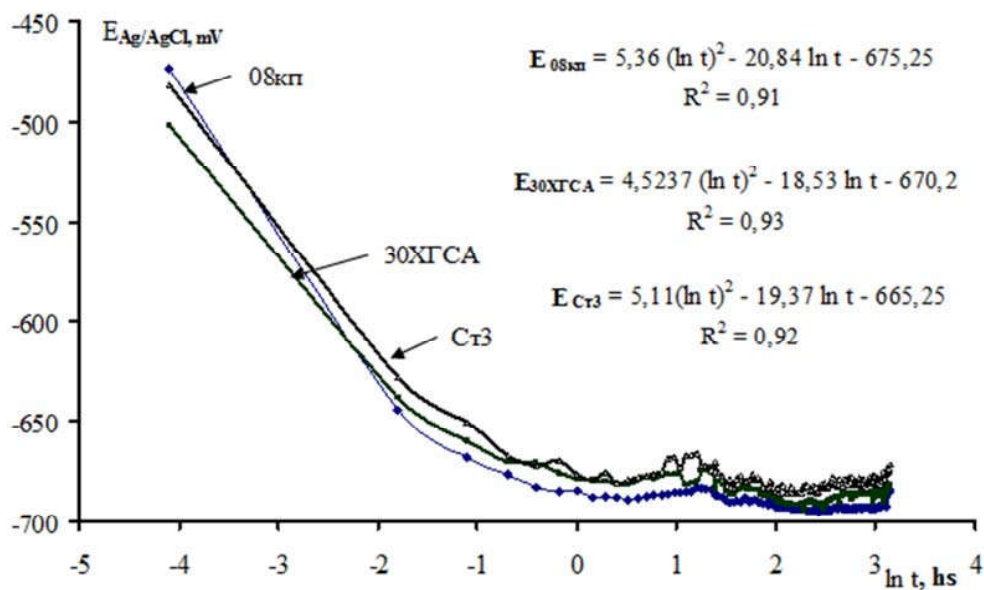


Рис.3. Зависимости $E_{cor}-\ln t$ для углеродистых сталей в морской воде при 30°C (в лабораторных условиях)

Величины E_{corr} сталей 08Х13, 12Х18Н10Т и НС5-Т в течение 1 суток, напротив, сдвигаются в положительную сторону вследствие пассивации поверхности и далее стабилизируются (рис. 4). Зависимости $E_{corr}-\ln t$ для легированных сталей 08Х13, 12Х18Н10Т и НС5-Т в морской воде при 30°C в лабораторных условиях описываются уравнением 2 с высокой степенью корреляции ($R^2 0,9 \div 0,97$):

$$E_{\text{corr}} = a_2 \ln t - b_2 \quad (2)$$

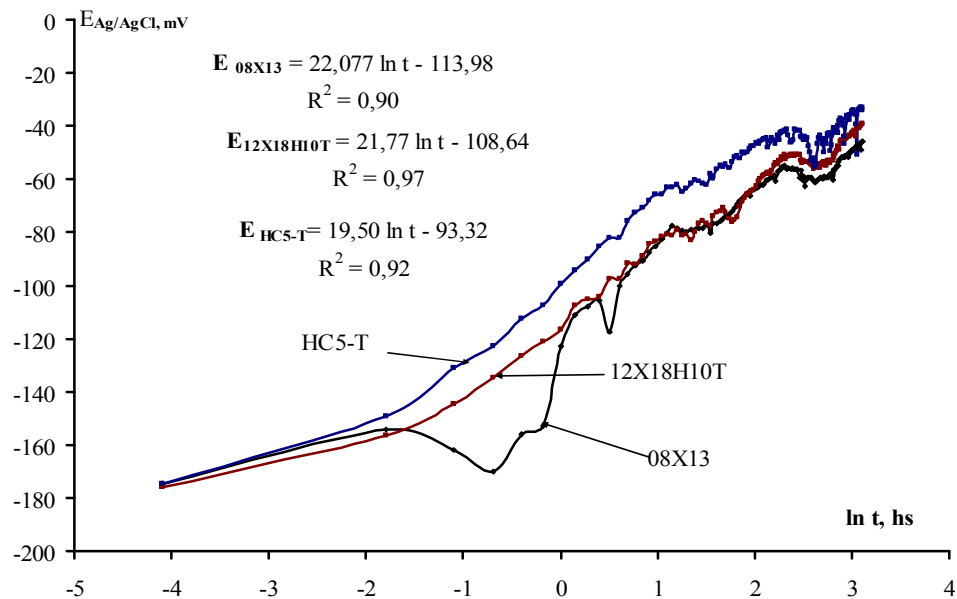


Рис. 4. Зависимости $E_{\text{corr}}-\ln t$ для легированных сталей 08X13, 12X18H10T и HC5-T в морской воде при 30°C (в лабораторных условиях)

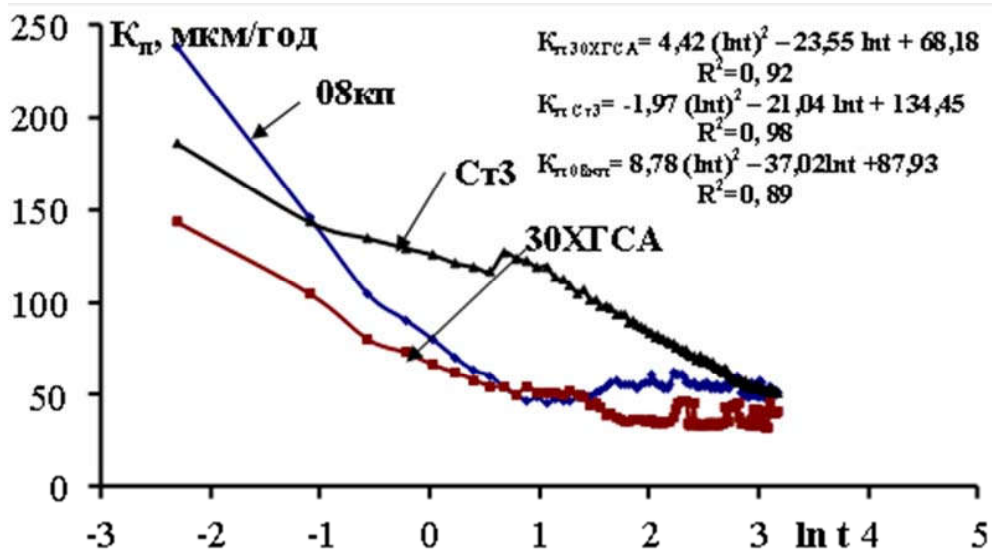


Рис. 5. Зависимости $K_n-\ln t$ для углеродистых сталей в морской воде при 30°C (в лабораторных условиях)

Зависимости скорости общей коррозии сталей 08кп, 30ХГСА и Ст3 от времени выдержки в морской воде в координатах K_n - $\ln t$ в течение 1 суток (рис.5) описываются уравнением 3 также с высоким коэффициентом корреляции (R^2 0,89÷0,98), что может свидетельствовать о диффузионно-кинетическом контроле коррозионного процесса

$$K_n = a_3 (\ln t)^2 - b_3 \ln t - c \quad (3)$$

Полученные кинетические зависимости будут использованы для количественного определения вклада электрохимических коррозионных процессов и биообрастания.

При использовании рекомендованных выше параметров измерений, обеспечивается удовлетворительная корреляция ($\delta \sim 15\%$) результатов определения скорости общей коррозии сталей 08кп, 30ХГСА и Ст3 в морской воде с данными гравиметрии при выдержке от 1 до 10 сут.

Электрохимическое определение скорости, потенциала коррозии, визуальное и микроскопическое исследование нержавеющей сталей 08Х13, 12Х18Н10Т и НС5-Т проводилось на образцах размерами 15х74 мм на морском стенде с 5 сентября по декабрь 2016 г. Температура морской воды за время испытаний составляла $26 \div 29^\circ\text{C}$.

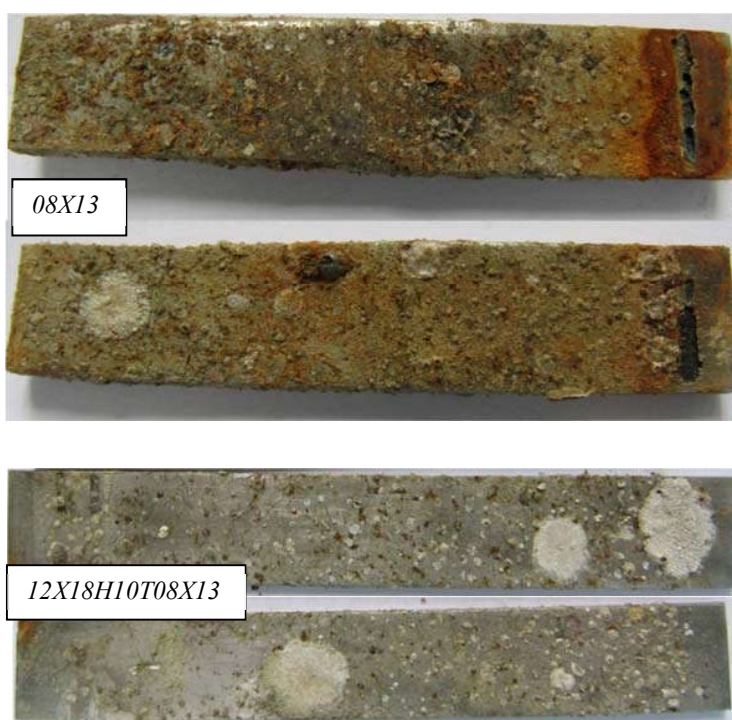




Рис. 6. Внешний вид поверхности сталей 08X13, 12X18Н10Т и HC5-T после 30 сут выдержки в морской воде на МНИИС Дам Бай

Через 30 сут выдержки в морской воде (рис.6) на поверхности стали 08X13 наблюдаются пятна красной ржавчины, имеются небольшие непрочкорродировавшие участки, наблюдаются колонии макрообрастателей. На поверхности стали 12X18Н10Т наблюдаются многочисленные мелкие точки ржавчины, 3 крупных белых колонии биообрастателей диаметром 8÷10 мм. На поверхности стали HC5-T после 30 сут выдержки в морской воде наблюдаются отдельные питтинги и тонкие пятна ржавчины. Биообрастание стали 08X13 выше, чем в сталей 12X18Н10Т и HC5-T через 30 сут испытаний. По данным визуальных наблюдений, скорость коррозии в морской воде стали 08X13 весьма высока, а сталей 12X18Н10Т и HC5-T-низкая и имеет локальный характер, причем для стали 12X18Н10Т характерна питтинговая коррозия, для стали HC5-T-коррозия пятнами.

На рис. 7÷12 приведены микрофотографии поверхности сталей 08X13, 12X18Н10Т и HC5-T после 30 сут экспозиции в морской воде, в таблице 3 - результаты оценки их питтингостойкости. На поверхности стали 08X13 через 30 сут экспозиции в морской воде наблюдается образование сплошного слоя ржавчины, мелких и средних питтингов -150 пит/см² диаметром 0,05÷0,3 мм, образуются коррозионные язвы, протекает интенсивная общая коррозия, растравливание поверхности.

Сталь 12X18Н10Т через 30 сут также подвергается интенсивной питтинговой коррозии. Образуются мелкие и, возможно, глубокие питтинги диаметром 0,01÷0,05 мм в количестве 300÷400 пит/см². Наиболее высокой питтингостойкостью характеризуется сталь HC5-T, на которой наблюдается образование тонких пятен продуктов коррозии диаметром 0,05÷0,2 мм (30÷75пит/см²).



Рис. 7. Микрофотография поверхности стали 08X13 после 30 сут выдержки в морской воде на МНИИС Дам Бай $\times 80$



Рис. 8. Микрофотография поверхности стали 08X13 после 30 сут выдержки в морской воде на МНИИС Дам Бай и химического травления $\times 80$



Рис. 9. Микрофотография поверхности стали 12X18H10T после 30 сут выдержки в морской воде на МНИИС Дам Бай $\times 80$



Рис. 10. Микрофотография поверхности стали 12X18H10T после 30 сут выдержки в морской воде на МНИИС Дам Бай и химического травления $\times 80$



Рис. 11. Микрофотография поверхности стали HS5-T после 30 сут выдержки в морской воде на МНИИС Дам Бай x80



Рис. 12. Микрофотография поверхности стали HS5-T после 30 сут выдержки в морской воде на МНИИС Дам Бай и химического травления x80

Таблица 2. Количество и диаметр питтингов на сталях после экспозиции в морской воде на МНИИС по данным микроскопии (x80)

Время экспоз., ч	08X13 */		12X18H10T**/		HS5-T***/	
	N, пит/см ²	d,мм	N, пит/см ²	d,мм	N, пит/см ²	d,мм
240	80	0,03-0,2	300	0,01-0,03	30	0,05-0,06
480	150	0,03-0,3	400	0,02-0,05	45	0,05-0,06
720	150	0,05-0,3	450	0,02-0,05	75	0,15-0,2

*/Интенсивная общая коррозия, питтинг, язвы

**/Интенсивный мелкий питтинг

***/Поверхностная коррозия пятнами

По данным микроскопии, за 30 сут сталь 08X13 подвергается биообрастанию в существенное большей степени, чем стали 12X18H10T и HS5-T. Очевидно, этому способствует более разветвленная поверхность стали 08X13 вследствие интенсивной коррозии.

В таблице 3 приведены усредненные значения K_n и P , полученные на морском стенде по результатам измерений на трех датчиках - для сталей 12X18H10T и HS5-T, и на двух- для стали 08X13 при экспозиции до 720 ч.

Таблица 3. Результаты определения показателей общей (K_n) и питтинговой коррозии (P) сталей 08X13, 12X18H10T и HC5-T при полном погружении (1 м) в морскую воду на стенде МНИИС Дам Бай методами ЛПС, АНС и гравиметрии (K_m)

Время экспозиции, ч	08X13			12X18H10T			HC5-T		
	$K_n^{ЛПС}$, мкм/год	$P^{АНС}$, мкм/год	$K_m^{грав}$, мкм/год	$K_n^{ЛПС}$, мкм/год	$P^{АНС}$, мкм/год	$K_m^{грав}$, мкм/год	$K_n^{ЛПС}$, мкм/год	$P^{АНС}$, мкм/год	$K_m^{грав}$, мкм/год
1	5,67	5,37		4,61	1,67		9,07	7,88	
46,5	9,13	13,83		7,92	1,08		12,89	17,42	
240	50,5	54,7	188	8,46	4,46	0,63	26,5	19,0	15,20
344	39,34	46,31		2,05	0,73		20,48	4,44	
480	66,67	41,84	110	4,78	1,59	0,50	22,38	8,5	19,22
720	386,2	165,2	105	1,02	1,92	1,70	15,72	5,5	20,29
К сред за 720ч	129,5		164,24	4,71		1,05	15,02		22,76

Из результатов, приведенных в табл. 3, можно сделать следующие заключения и выводы. Скорость общей коррозии стали 08X13 в натуральных условиях на морском стенде с увеличением времени экспозиции до 720ч значительно возрастает - с 5,67 мкм/год в начале испытаний до 386,2 мкм/год. Величины показателей общей (K_n) и питтинговой коррозии (P) до 480 ч экспонирования этой стали примерно равны, что свидетельствует о протекании равномерной и питтинговой коррозии примерно в одинаковой степени. Через 720ч для стали 08X13 преобладает равномерная коррозия. Среднее значение K_n для стали 08X13 по результатам определения электрохимическим методом ЛПС за 720ч в натуральных условиях составило 129,5 мкм/год, по данным гравиметрии - 164,24 мкм/год, отклонение результатов ЛПС от данных гравиметрии составляет 21,2%, что вполне удовлетворительно. По результатам испытаний, сталь 08X13 в морской воде тропиков относится к пониженностойким материалам (6-й балл по ГОСТ 9.908-85) [2].

Скорость общей коррозии стали 12X18H10T в натуральных морских условиях по данным ЛПС на морском стенде незначительна - увеличивается с 4,61 до 8,46 мкм/год через 240 ч и далее снижается до 1,02 мкм/год через 720ч экспозиции. Величины показателя питтинговой коррозии стали 12X18H10T до

480ч экспозиции ниже K_n . Через 720ч P стали 12X18H10T больше K_n , что, вероятно, свидетельствует о преобладании питтинговой коррозии, что подтверждается результатами микроскопического исследования (табл. 2). Среднее значение K_n для стали 12X18H10T по результатам определения электрохимическим методом ЛПС за 720ч в натурных условиях составило 4,71 мкм/год, по данным гравиметрии - 1,05 мкм/год, хотя данные за 720ч близки - 1,02 и 1,7мкм/год. Полученное отклонение результатов ЛПС от данных гравиметрии для стали 12X18H10T, возможно, связано с удержанием продуктов коррозии в многочисленных мелких питтингах, которые не удаляются полностью при обработке в растворе ортофосфорной кислоты. Сталь 12X18H10T относится в морской воде тропиков к весьма стойким материалам (2-й балл по ГОСТ 9.908-85) [2].

Скорость общей коррозии стали HC5-T в натурных морских условиях по данным ЛПС увеличивается с 9,07 до 26,5 мкм/год через 240 ч и далее снижается до 15,72 мкм/год через 720ч экспозиции. Величины показателя питтинговой коррозии стали HC5-T за 240÷720 ч экспозиции существенно ниже K_n , это свидетельствует о преобладании равномерной коррозии и подтверждается результатами микроскопического исследования (табл. 2).

Среднее значение K_n для стали HC5-T по результатам определения электрохимическим методом ЛПС за 720ч в натурных условиях составило 15,02 мкм/год, по данным гравиметрии - 22,76 мкм/год, отклонение результатов ЛПС от данных гравиметрии составляет 34,0%, что вполне удовлетворительно. По результатам испытаний в течение 720 ч, сталь HC5-T в морской воде тропиков относится к стойким материалам (4-й балл по ГОСТ 9.908-85) [2].

4. ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики, датчики для измерений скорости коррозии сталей в морской среде тропиков с помощью портативного электрохимического комплекса на основе коррозиметра «Эксперт-004», а также мероприятия по обеспечению тропикостойкости комплекса в зоне брызг на морском стенде Приморского отделения Тропического центра до 30 сут.

2. Разработанные методики и оборудование для электрохимического определения скорости коррозии сталей 30ХГСА, 08кп, Ст3, 08Х13 и HC5-T обеспечивают получение адекватных результатов в морской воде тропиков в сравнении с гравиметрией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ануфриев Н.Г., *Новые возможности применения метода линейного поляризационного сопротивления в коррозионных исследованиях и на практике*, Коррозия: материалы, защита, 2012, №1, с.36-43.
2. ГОСТ 9.908-85, *Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости*.

SUMMARY

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL CORROSION OF STEEL IN TROPICAL MARINE ENVIRONMENT

An automatic electrochemical equipment has been developed to determine the corrosion rate of mild and stainless in tropical marine environment using methods such as linear polarization, zero-resistance and potentiometer. Long term performance and tropical stability of the equipment have been tested in laboratory conditions and the spray zone at sea stand in the Nha Trang bay. Testing results showed that the developed technique and equipment to determine electrochemical corrosion rate of 30KhGSA, 08kp, St3, 08Kh13 and NS-5T steels in tropical seawater provide adequate results in comparison with gravimeter methods.

Keywords: Sea water, tropical, carbon steel and stainless steel, corrosion rate determination, polarization resistance method, electrochemical process.

Nhận bài ngày 06 tháng 9 năm 2017

Hoàn thiện ngày 9 tháng 10 năm 2017

⁽¹⁾ *ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова, РАН, Москва.*

⁽²⁾ *Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр, Нячанг, СРВ*