

КОРРОЗИЯ СТАЛИ 3 В ПАРЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ АЭРАЦИИ ПРИ ОДИНАКОВОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ПОЛУЭЛЕМЕНТОВ

© 2006 С.М. Ухловцев, И.И. Реформатская, Н.Н. Глазов

НИФХИ им. Л.Я. Карпова

Поступила в редакцию 11.10.04

Исследованы пары дифференциальной аэрации, возникающие при контакте стали 3 с грунтами, увлажненными до 6/9% и 15/18% раствором 0,3М NaCl, работающих в активно-активном и пассивно-пассивном режимах. Показано, что в обоих случаях преобладающим видом коррозии является локальная. Причем глубина и скорость развития локальных повреждений максимальна для полуэлементов пассивно-пассивной пары.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты по определению влияния дифференциальной аэрации грунта на коррозионно-электрохимическое поведение стали 3 проводили в специально разработанной электрохимической ячейке [1], имеющей два пространства размером 8x20x10 см, соединенных ионообменной мембраной. Дифференциальную аэрацию моделировали, изменяя содержание электролита в модельном грунте. Исследования проводили в грунтах влажностью 6/9% и 15/18%. В ячейке одновременно располагали протяженный образец длиной 40 см и составную модель, представляющую собой 12 образцов, соединенных стальными проводниками (по 6 образцов в каждом из пространств ячейки). На протяжении всего эксперимента контролировали потенциалы и токи, протекающие между отдельными образцами составной модели. По окончании экспозиции, которая длилась около 90 суток, измеряли рН приповерхностного слоя грунта и при помощи оптического микроскопа НЕОРНОТ-32 исследовали характер, состояние поверхности и глубину коррозионных повреждений.

В системе грунтов влажностью 6/9% потенциал E металла протяженного электрода и составной модели зависит от места расположения точки его измерения. В грунтах обеих влажностей некоторая стабилизация E достигается на 18-20 сутки с последующим сдвигом в положительную сторону на 30-40 мВ (рис. 1а).

Наиболее существенный разброс значений E наблюдается в первые дни экспозиции. Это наи-

более характерно для металла, расположенного на расстоянии 2,5 см от мембраны, и для грунта меньшей влажности. Вероятно, это связано с наличием воздушно-окисной пленки на поверхности металла, которая в дальнейшем заменяется на характерную для раствора грунтового электролита. Металл, расположенный в более влажном грунте, приобретает анодные свойства – его потенциал становится отрицательнее E металла, расположенного в менее влажном грунте. С учетом области потенциалов, в которой устанавливается E металла обоих полуэлементов пары дифференциальной аэрации при контакте с грунтом влажности 6/9%, саму ПДА можно отнести к пассивно-пассивному типу. Однако на каждом полуэлементе возникают собственные очаги локальной коррозии, E которых отличен от E полуэлемента. Таким образом, каждый полуэлемент интегрально пассивно-пассивной ПДА растворяется не равномерно с низкой скоростью, а с развитием на пассивной поверхности острых очагов локальной коррозии.

Стабилизация E образцов составной модели наступает на 40-45 сутки экспозиции (рис. 1б). Однако и в этом случае не наблюдается строгой зависимости E электродов от расстояния до мембраны. Аномальные свойства проявляет образец, расположенный на максимальном (17,5 см) расстоянии от мембраны в грунте влажности 9%. Его E возрастает на 18-20 сутки экспозиции до значения -410 мВ, а сам электрод выступает в роли локального анода по отношению ко всем остальным образцам составной модели. Как и на протяженной модели, здесь

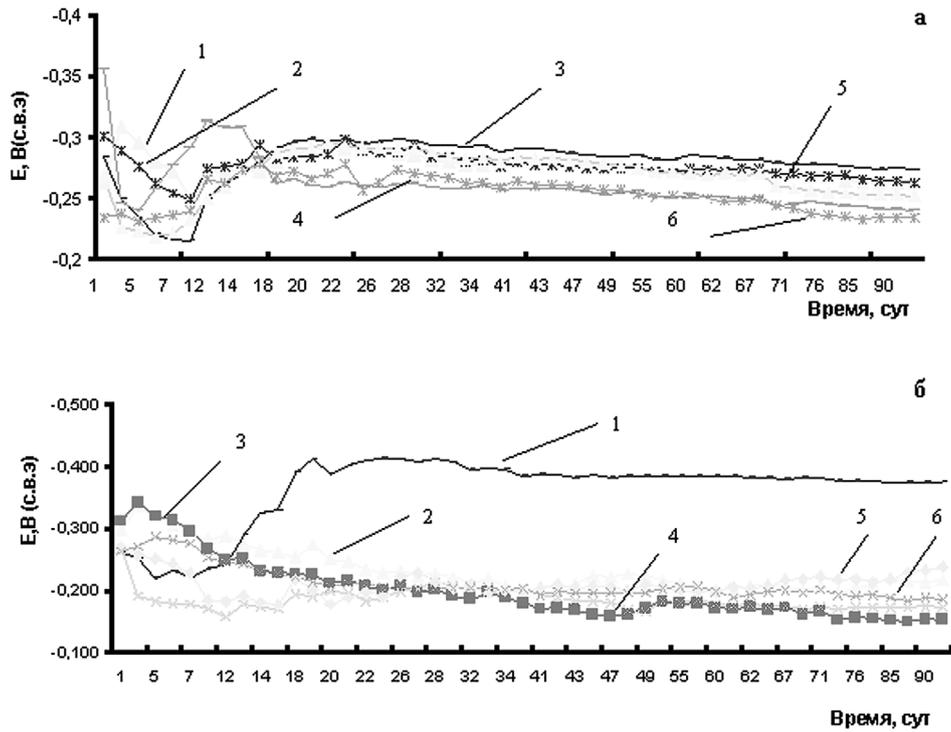


Рис. 1. Зависимость потенциалов протяженного электрода (а) и составной модели (б) от времени экспозиции в грунте, увлажненном 0,3М NaCl до 6% и 9%. Расстояние от мембраны (см): 1,6 – 17,5; 2,5 – 10; 3,4 – 2,5. Влажность: 1-3 – 9%; 4-6 – 6%.

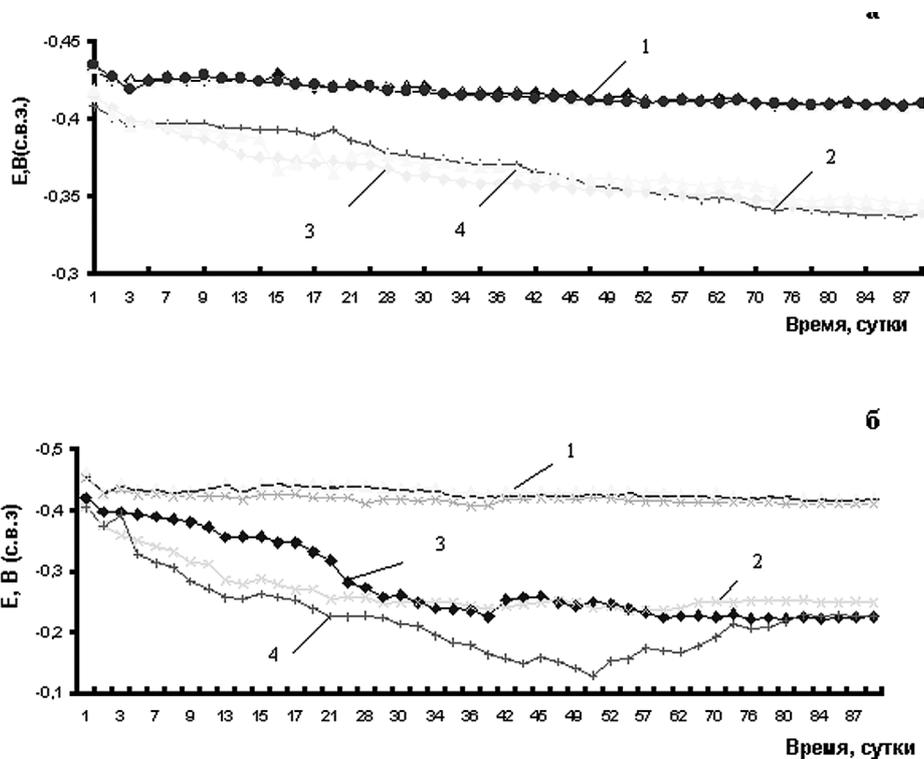


Рис. 2. Зависимость потенциалов протяженного электрода (а) и составной модели (б) от времени экспозиции в грунте, увлажненном 0,3М NaCl до 15% и 18%. Расстояние от мембраны (см): 1 – 0-20; 2 – 2,5; 3 – 10; 4 – 17,5. Влажность: 1 – 18%; 2-4 – 15%.

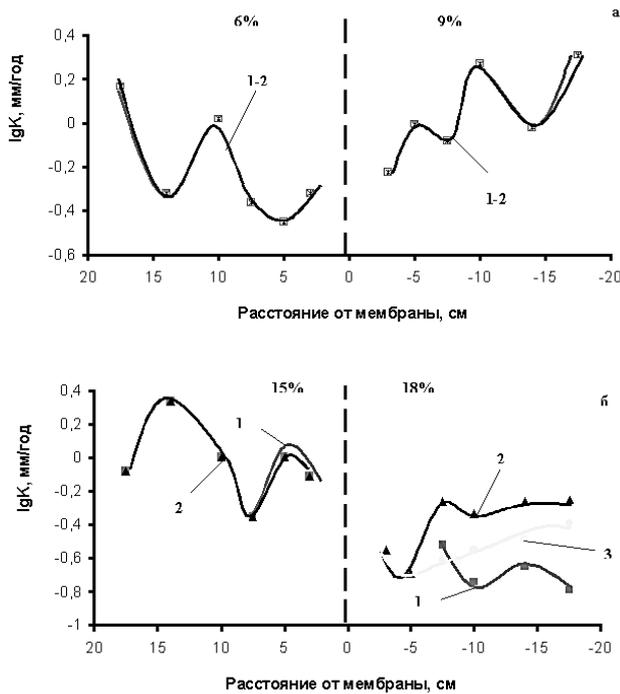


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии образцов составной модели от их расстояния от границы раздела грунтов: а – 6/9%; б – 15-18%. 1 – $K_{лок}$; 2 – $K_{сум}$; 3 – $K_{равн}$

также возникает собственная гальваническая пара, образование которой не определяется влажностью грунта и расстоянием до границы раздела грунтов. Такое поведение металла, вероятно, объясняется тем, что на потенциалы образцов, расположенных в грунтах влажности 6% и 9%, существенное влияние оказывают локальные незначительные изменения внешних условий, среди которых можно выделить pH приповерхностного слоя грунта и его влагонасыщение. Так же это может быть обусловлено гетерогенностью металла.

Если первая пара дифференциальной аэрации (влажности 6/9%) является пассивно-пассивной, то вторая исследованная пара (влажностью 15/18%) – может быть квалифицирована как активно-активная. Здесь, в отличие от первой пары, четко прослеживаются закономерности её работы.

В грунте, увлажненном до 18%, E протяженного электрода практически не зависит от места расположения точки контроля потенциала (рис. 2а). Его стабилизация наступает на 45-50 суток экспозиции, а сам потенциал составляет – 410 мВ. Для E металла в пространстве ячейки с менее влажным грунтом, на протяжении первых 75 суток экспозиции смещается в положительном направлении, а затем стабилизируется на уровне – 345 мВ.

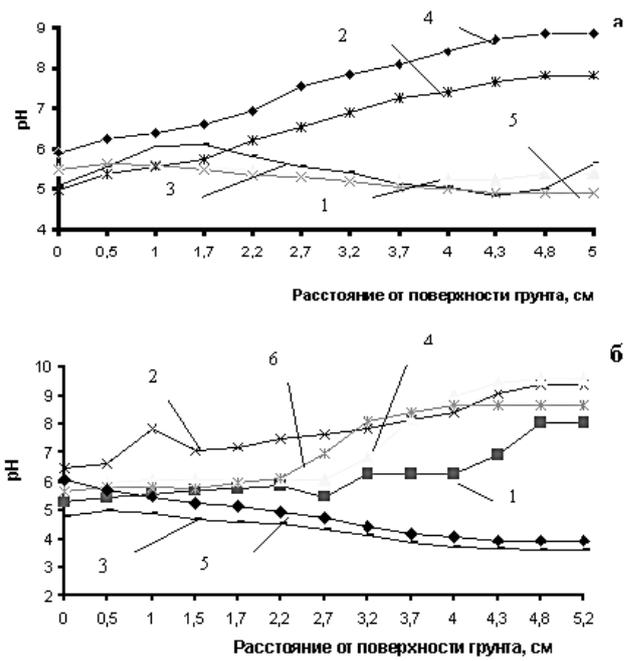


Рис. 4. Зависимость pH грунта от расстояния от поверхности электрода: а – составная модель; б – протяженный электрод. Расстояние от мембраны (см): а) 1- 15-20; 2 – 10; 3,4 – 0-10; 5 – 10-20; б) 1- 15-20; 2 – 5-10; 3 – 0-5; 4 – 0-10; 5 – 15; 6 – 17,5. Влажность грунтов: 1-3 – 6%; 4-6 – 9%.

Для составной модели (рис. 2б) наблюдается подобная тенденция. Однако в грунтах влажностью 18% E составной модели устанавливается в течение первой недели испытаний и затем практически не изменяется (-410 мВ). В пространстве ячейки с грунтом влажностью 15% так же практически отсутствует зависимость E от расстояния до границы раздела грунтов (ГРГ). Исключение составляет электрод, расположенный на максимальном расстоянии (17,5 см). По истечении срока испытаний его потенциал составляет –240 мВ. Полученные результаты позволяют предполагать, что в паре дифференциальной аэрации 6/9% будут наблюдаться только локальные повреждения поверхности металла, тогда как в паре 15/18% на металле, расположенном в грунте большей влажности, будет протекать как равномерная, так и локальная коррозия.

На рис. 3а приведены зависимости скорости коррозии, измеренной глубинометрическим методом, от расстояния от ГРГ. Как видно, в грунтах обеих степеней влажности наблюдается только локальная коррозия. При влажности 9% она максимальна для образца составной модели, расположенного на

расстоянии 17,5 см от ГРГ. В этом грунте преимущественным видом является язвенная коррозия. Скорость коррозии стали в грунте влажностью 6% так же максимальна на расстоянии 17,5 см от мембраны. Основным видом локальной коррозии в данном случае является питтинговая. В целом, скорость коррозии металла в пространстве ячейки с грунтом влажностью 9% выше, но более острая локализация коррозионного процесса характерна для грунта влажности 6%.

Аналогичная зависимость получена и для пары дифференциальной азрации 15/18% (рис. 3б). Как и ожидалось, металл в пространстве ячейки с грунтом влажности 18% подвергнулся локальной коррозии, протекающей на фоне равномерного растворения. Это наиболее характерно для образцов, расположенных на расстоянии 5–20 см от ГРГ. В пространстве с грунтом влажностью 15% единственным видом коррозии является локальная, скорость которой максимальна на расстоянии ~ 14 см от ГРГ. Это не связано с расстоянием от мембраны, а вызвано образованием собственной гальванической пары в грунте рассматриваемой влажности. Здесь, как и в предыдущей паре, более острая локализация и более высокая скорость коррозии характерна для грунта с меньшей влажностью.

Как и ожидалось, в соответствии с литературными данными [1,2] в обоих пространствах ячейки скорость коррозии определенная глубинметрическим методом оказывается существенно больше, чем гравиметрическим.

На рис. 4а представлена зависимость pH приповерхностного слоя грунта у образцов составной модели пассивно-пассивной пары (6/9%). В более влажном грунте pH подкисляется по сравнению с исходным значением. Исключение составляет электрод составной модели, расположенный на расстоянии ~ 10 см от ГРГ. Вблизи его поверхности наблюдается подщелачивание грунта, которое связано с образованием катодного участка большой площади вблизи локального анода. В противоположном пространстве ячейки наиболее сильное подщелачивание грунта характерно у поверхности образцов, расположенных на расстоянии до 8 см от ГРГ. При дальнейшем удалении от нее pH приповерхностного слоя резко смещается в кислую область, что также связано с образованием функционирующей собственной гальванической пары.

Аналогичная картина наблюдается и для протяженной модели (рис. 4б). В каждом из пространств

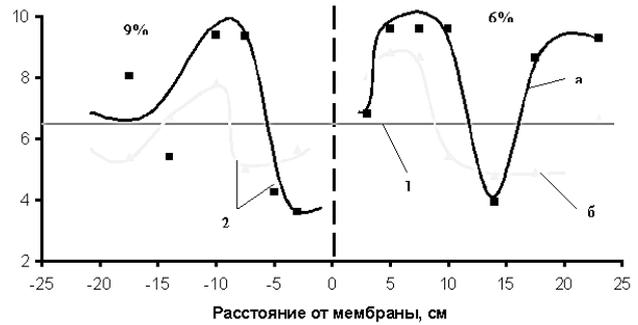


Рис. 5. Зависимость pH приповерхностного слоя грунта у образцов протяженной (а) и составной моделей (б) от расстояния до границы раздела грунта: 1 – первые сутки; 2 – 90-ые сутки испытаний. Влажность грунтов: 6/9%.

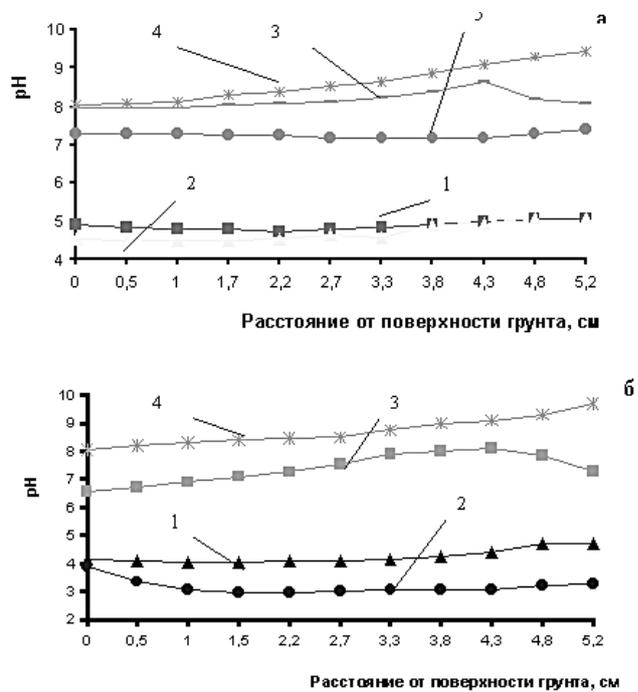


Рис. 6. Зависимость pH грунта от расстояния от поверхности электрода: а – составная модель; б – протяженный электрод. Расстояние от мембраны (см): а) 1 – 23; 2 – 0-20; 3 – 2,5; 4 – 5-20; 5 – 23; б) 1,4 – 5-20; 2,3 – 2,5. Влажность грунтов: 1,2 – 18%; 3-5 – 15%.

ячейки с функционирующей пассивно-пассивной парой существует нескольких точек, где происходит изменение pH приповерхностного слоя грунта в противоположном направлении (с кислого на щелочной для грунта влажностью 9%, и с щелочного на кислый для грунта влажностью 6%). При осмотре поверхности протяженного образца в этих точках наблюдались коррозионные язвы. На рис. 5 представлены соответствующие зависимости

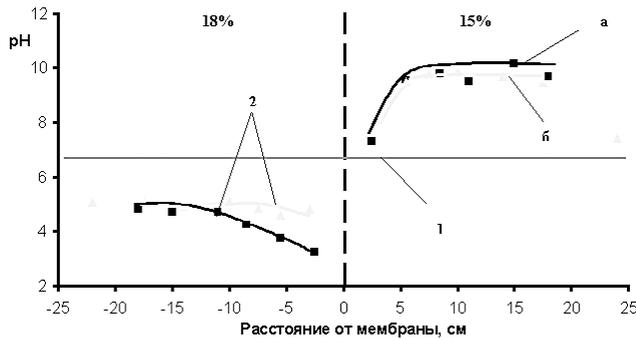


Рис. 7. Зависимость pH приповерхностного слоя грунта у образцов протяженной (а) и составной моделей (б) от расстояния до границы раздела грунта: 1 – первые сутки; 2– 90-ые сутки испытаний. Влажность грунтов: 15/18%.

изменения pH грунта от расстояния до ГРГ.

Ожидаемая зависимость pH приповерхностного слоя грунта у металла активно-активной пары от расстояния до ГРГ выражена более четко. Как

видно (рис. 6), pH приповерхностного слоя грунта у металла, расположенного в пространстве ячейки, заполненном грунтом влажностью 18%, подкисляется по сравнению с исходным значением, причем наиболее сильно вблизи ГРГ. В противоположном пространстве ячейки (с грунтом влажностью 15%), напротив, происходит подщелачивание приповерхностного слоя грунта, также наиболее сильно вблизи ГРГ. Соответствующие зависимости представлены на рис. 7

По полученным значениям pH приповерхностного слоя грунта и потенциалов, реализующихся на электродах, можно судить об особенностях работы активно-активной пары дифференциальной аэрации.

Как было упомянуто ранее, в ходе эксперимента контролировали токи, протекающие между образцами составной модели для пар обоих исследуемых типов. Как видно на рис. 8, в пассивно-пассивной паре ток между образцом №1, располагающийся в пространстве с грунтом влажностью 9% и

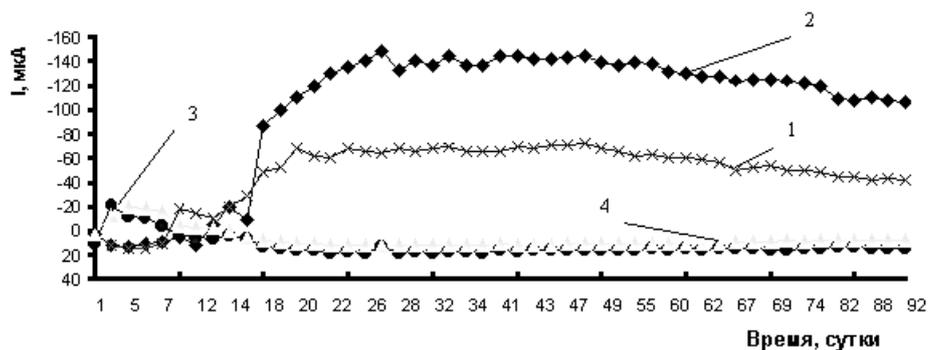


Рис. 8. Зависимость силы тока от времени экспозиции одного из электродов составной модели относительно всех электродов при их замыкании. 1 – ток между замкнутыми группами электродов, расположенными в контактирующих пространствах ячейки с грунтом влажностью 6/9%. Расстояние до ГРГ (см): 2 – 17,5; 3 – 0-15; 4 – 0-20. Влажность грунтов: 2,3 – 9%; 4 – 6%.

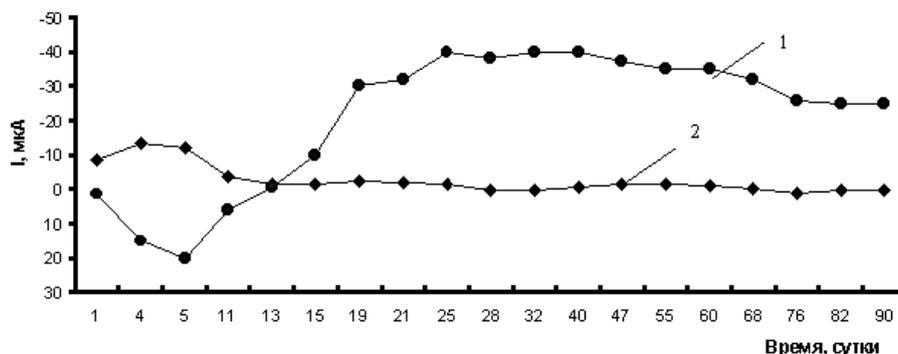


Рис. 9. Зависимость силы тока от времени экспозиции электродов составной модели, расположенных в противоположных пространствах ячейки на одинаковом расстоянии от границы раздела грунтов. Влажность грунтов 6/9%. Расстояние до ГРГ (см): 1 – 17,5; 2 – 0-15.

удаленном на максимальное расстояние от ГРГ, и остальными образцами составной модели отрицателен и на несколько порядков величин выше, чем ток, протекающих при замыкании любых 2-х из всех остальных образцов. Стабилизация токов на образцах, расположенных в грунте меньшей влажности, наступает на 20 суток экспозиции, а в грунте большей влажности через 18 суток после начала испытаний резко возрастает и далее остается практически неизменным. Таким образом, рассматриваемый образец №1 становится локальным анодом, растворяющимся с высокой скоростью. Все остальные образцы составной модели являются катодами пассивно-пассивной пары, а скорость их растворения оказывается заметно ниже.

На рис. 9 представлена зависимость силы тока от времени для электродов составной модели, находящихся на одинаковом расстоянии от ГРГ. Образование локальной гальванической пары с

одним ярко выраженным анодным участком подтверждается аномально высоким током.

В активно-активной паре наблюдается существенно более четкое разграничение по растворимости анодного и катодного полуэлементов. Суммарный ток между электродами, расположенными в противоположных пространствах ячейки с грунтами разной влажности существенно больше, чем ток, протекающий между любыми двумя образцами (рис.10).

Величина тока зависит от расстояния от ГРГ приводимых в контакт образцов. Величина токов между парами образцов, наиболее приближенных к ГРГ, выше, чем токов, протекающих между более отдаленными парами. Это свидетельствует о больших скоростях коррозии на парах, образцов находящихся ближе всего к мембране (рис.11). Сделанное заключение подтверждается при микроскопическом осмотре поверхности исследуемых

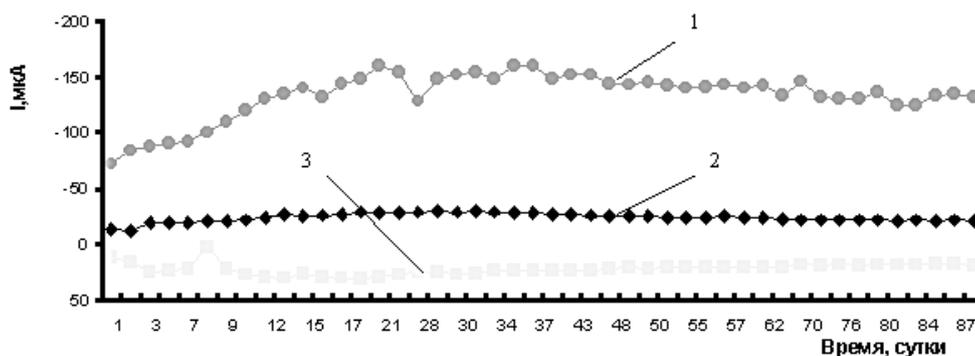


Рис. 10. Зависимость силы тока от времени экспозиции одного из электродов составной модели относительно всех электродов при их замыкании. 1 – ток между замкнутыми группами электродов, расположенными в контактирующих пространствах ячейки с грунтом влажностью 15/18%. Расстояние до ГРГ (см): 2 – 0-20; 3 – 0-20. Влажность грунтов: 2 – 18%; 3 – 15%.

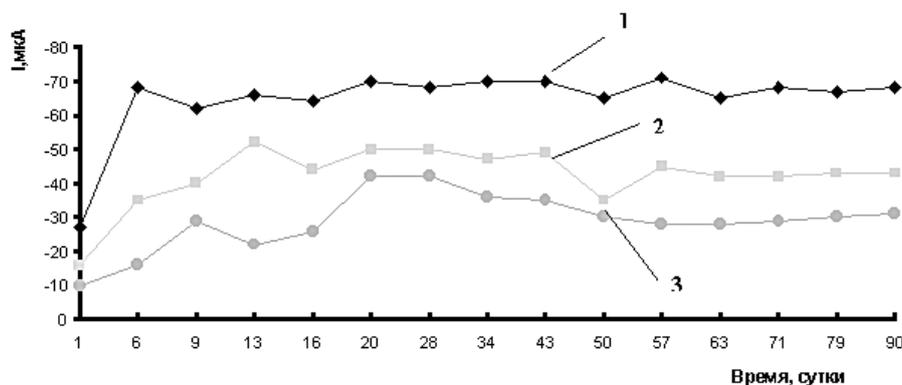


Рис. 11. Зависимость силы тока от времени экспозиции электродов составной модели, расположенных в противоположных пространствах ячейки на одинаковом расстоянии от границы раздела грунтов. Влажность грунтов: 15/18%. Расстояние между парами образцов (см): 1 – 0-5; 2 – 5-10; 3 – 10-20.

электродов.

При выяснении причин различного вида и интенсивности коррозии металла, расположенного на различном удалении от ГРГ, были проанализированы области потенциалов, в которые попадает E металла в электролите с рН, соответствующим рН приповерхностного слоя грунта. Обнаружено, что в пассивно-пассивной паре дифференциальной аэрации эффект работы локальных элементов превалирует над действием, обусловленным различной степенью аэрации (влажности) грунта.

В активно-активной паре дифференциальной аэрации картина противоположная. Коррозионное состояние полуэлементов в большей степени определяется условиями аэрации грунта, чем действием локальных элементов. В пространстве ячейки с грунтом большей влажности на всей поверхности протяженной модели и всех образцах составной наблюдается равномерное растворение, а сам участок является анодом. В соседнем пространстве ячейки с грунтом меньшей влажности протекает локальная коррозия, а сам металл является катодом. Однако и в этом случае вследствие гетерогенности металла возникают локальные коррозионные участки аномальной поляризации. Это наиболее характерно для полуэлементов, расположенных в грунте влажностью 15%. Вклад таких участков металла в общее разрушение не значителен.

Проведем аналогию исследованных пар дифференциальной аэрации с изученной ранее [1, 3] активно-пассивной парой, где влажность грунта в различных пространствах ячейки составляла 3-20%. В указанной ПДА также наблюдались участки аномальной поляризуемости, как на анодном, так и на катодном полуэлементах. Однако их вклад в общий процесс растворения был не существенным. Характер коррозионного разрушения полностью соответствовал прогнозируемому из поляризационных кривых, снятых в грунтовом электролите при рН, характерных для приповерхностного слоя грунта. Незначительный сдвиг потенциала вблизи участков аномальной поляризуемости не приводит к изменению электрохимического состояния металла.

При работе пары дифференциальной аэрации с полуэлементами, первоначально находившимися в одном и том же электрохимическом состоянии, незначительные изменения в системе металл/грунт могут привести к развитию на поверхности каждого из элементов локальных коррозионных процессов, интенсивность которых и определяет коррозионное состояние металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, пары дифференциальной аэрации, возникшие вследствие образования контакта металла с хорошо аэрируемыми грунтами при незначительном различии их влажности, не определяют коррозионно-электрохимическое состояние металла. Оба полуэлемента подвергаются локальной коррозии, спровоцированной гетерогенностью металла и свойствами грунта вблизи поверхности металла. В том случае, если полуэлементы ПДА располагаются во влажных грунтах с незначительным различием влажности, наблюдается четкое разграничение электрохимических свойств полуэлементов – анодный участок металла располагается в более влажном грунте, катодный – в менее. Однако и в этом случае вероятность образования локальных участков с аномальными электрохимическими свойствами существенно выше, чем при работе активно-пассивных ПДА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазов Н.Н. Закономерности почвенной коррозии стали 3 в условиях дифференциальной аэрации. // Дисс. канд. тех. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 2004. 165 с.
2. Реформатская И.И., Ащеулова И.И., Ивлева Г.А. и др. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 188
3. Глазов Н.Н., Реформатская И.И., Ухловцев С.М. Коррозионные процессы на стали 3 в условиях дифференциальной аэрации грунта // Проблемы химии и химической технологии. Материалы докладов межрегиональной н.-т. конференции. Тамбов: Изд-во ТГУ. 2003. С. 43-46.