ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ЕДИНАЯ СИСТЕМА ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ И СТАРЕНИЯ

СТАЛИ И СПЛАВЫ КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ

МЕТОДЫ УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ НА СТОЙКОСТЬ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ

ГОСТ 9.912—89
(СТ СЭВ 6446—88)

Издание официальное

5 коп. БЗ 10—89/863

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО УПРАВЛЕНИЮ
КАЧЕСТВОМ ПРОДУКЦИИ И СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.14:620.193:006.354 Группа Т99

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

Единая система защиты от коррозии и старения

СТАЛИ И СПЛАВЫ КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ

Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии

Unified system of corrosion and ageing protection. Corrosion-resistant steels and alloys Method of accelerated tests for resistance to pitting corrosion

ОКСТУ 0009

ГОСТ 9.912—89

(СТ СЭВ 6446—88)

Дата введения 01.01.91

Настоящий стандарт распространяется на коррозионностойкие (нержавеющие) стали и коррозионностойкие на железо-никелевой основе кристаллические сплавы (далее — материалы) и устанавливает химический и электрохимический методы ускоренных испытаний материалов на стойкость к питтинговой коррозии (далее — питтингостойкость) в водных средах, в которых питтинговая коррозия вызывается воздействием на пассивный металл ионов хлора.

Методы допускается использовать для накопления экспериментальных данных с целью получения оценок питтингостойкости также коррозионностойких кристаллических сплавов на основе никеля и сплавов мелкокристаллических и аморфных (быстрозакаленных) на железной и железо-никелевой основе. При этом сохраняются ограничения по средам, установленным в настоящем стандарте.

1. ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

1.1. Сущность метода

Метод заключается в выдерживании образцов в растворе трихлорида железа ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) с последующим определением потери массы образцов.

1.2. Общие положения

1.2.1. Метод используют для получения сравнительных оценок питтингостойкости:

1) материалов выпускаемых и вновь разрабатываемых марок;

2) материала различных плавок;

Издание официальное ★

Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1990

3) материала, изготовленного различными методами;

4) образцов из одного и того же материала, подвергнутых различным видам термической, механической, термомеханической обработки, сварки, обработки поверхности;

5) образцов, вырезаемых из различных участков изделия (конструкции), подвергшегося питтинговой коррозии, с целью выяснения ее причин.

1.3. Отбор и подготовка образцов

1.3.1. Для испытаний применяют плоские прямоугольные образцы размером 20×30 мм и толщиной от 0,8 до 5 мм с отверстием для подвешивания диаметром 3 мм. Центр отверстия расположен на расстоянии 5 мм от верхней короткой кромки образца и на равных расстояниях от его длинных сторон. От каждой плавки (партии) материала или вида его обработки отбирают и испытывают параллельно не менее пяти образцов.

При ограниченном количестве металла для испытаний допускается использовать образцы иных размеров и формы при условии, что площадь поверхности образца не менее 6 $см^2$, а толщина достаточна для исключения образования сквозных питтингов за время испытаний.

1.3.2. Поверхность образцов шлифуют корундовыми бумагами или шкурками с последовательно убывающей величиной зерна абразива до придания поверхности гладкого блестящего вида. Размер зерна абразива для заключительной шлифовки должен быть в пределах 0,8—1,0 мкм. Острые кромки торцов и отверстия перед шлифовкой сглаживают напильником или карборундовым бруском (SiC).

1.3.3. После шлифовки образцы промывают в струе водопроводной воды с одновременным протиранием фильтровальной бумагой или ватой, ополаскивают водопроводной водой, обезжиривают этиловым спиртом, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой. Расход спирта составляет 0,5 $см^3$ на 1 $см^2$ площади поверхности образца. Подготовленные образцы при необходимости хранят в эксикаторе. При хранении более 5 ч образцы подвергают дополнительной шлифовке наиболее тонкой шкуркой и повторяют указанные операции промывки и обезжиривания.

1.3.4. Другие способы обработки поверхности используют, если их сопоставление является целью испытаний.

1.3.5. Перед испытанием образцы взвешивают с погрешностью не менее ±0,1 мг.

1.4. Реактивы и растворы

1.4.1. Железа трихлорид гексагидрат ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) по ГОСТ 4147, ч.

1.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

1.4.3. Железа трихлорида гексагидрата 10%-ный раствор (6%-ный — в пересчете на безводную соль $FeCl_3$) : 100 г соли растворяют в 900 см³ дистиллированной воды и измеряют плотность раствора ареометром при температуре (20±0,5)°С. Плотность должна составлять (1,049±0,002) г/см³. Плотность раствора корректируют, добавляя дистиллированную воду или насыщенный раствор соли по п. 1.4.4.

1.4.4. Железа трихлорида гексагидрата насыщенный раствор для корректировки раствора по п. 1.4.3: 175—180 г соли по п. 1.4.1 растворяют в 100 см³ дистиллированной воды, энергично размешивают и дают отстояться не менее 2 ч. Дно сосуда, содержащего готовый раствор, должно быть покрыто слоем кристаллов соли

1.5. Проведение испытаний

1.5.1. Испытания проводят в стеклянных сосудах, термостатированных при температуре раствора (20±1)°С. Объем раствора — не менее 10 см³ на 1 см² площади поверхности образцов.

1.5.2. Образцы подвешивают на крючках (из стекла, фторопласта, полиэтилена) так, чтобы верхняя и нижняя кромки образца отстояли не менее чем на 20 мм соответственно от уровня раствора и дна испытательного сосуда. Расстояние между соседними образцами должно быть не менее 5 мм. В одном сосуде (или в одном отделении сосуда) испытывают образцы одного вида материала (обработки). Не допускается испытывать в одном сосуде различные материалы (виды обработки).

1.5.3. Продолжительность испытания 5 ч, за исключением случаев, указанных в п. 1.5.4. После испытания образцы промывают в струе водопроводной воды, ополаскивают дистиллированной водой, тщательно высушивают фильтровальной бумагой или теплым воздухом и взвешивают на тех же весах, на которых проводили взвешивание до испытания.

1.5.4. Если суммарная потеря массы образцов каждого из двух или более сопоставляемых материалов (видов обработки) не превышает удвоенную погрешность взвешивания, например, 0,2 мг при погрешности взвешивания ±0,1 мг, то продолжительность испытания увеличивают последовательно до 24, 48 и 72 ч, подбирая экспозицию, которая обеспечивает суммарную потерю массы соответствующих образцов больше указанной. При этом для одного из сопоставляемых видов образцов допускается потеря массы не выше указанной. Если суммарная потеря массы для каждого из двух или более видов сопоставляемых образцов не превышает указанную и при продолжительности испытания 72 ч, то их питтингостойкость в испытательном растворе оценивают как одинаковую.

1.6. Обработка результатов

1.6.1. Среднюю условную скорость питтинговой коррозии (V_m), г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$, вычисляют по формуле

$$V_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \cdot 10^4, \qquad (1)$$

где Δm — суммарная потеря массы параллельных образцов, г;

S — суммарная площадь поверхности параллельных образцов, см^2;

t — продолжительность испытания, ч.

1.6.2. В качестве дополнительных показателей питтинговой коррозии при необходимости используют максимальную глубину питтинга, а также среднее число питтингов на единицу площади поверхности параллельных образцов, определяемое при увеличении 7 — 12×.

1.6.3. Если Δm для случаев, указанных в п. 1.5.4, не превышает удвоенную погрешность взвешивания, принимают $V_m \simeq 0$ с соответствующим примечанием в протоколе испытаний.

1.6.4. При допущении нормального распределения скорости коррозии индивидуальных образцов в каждой серии параллельных образцов рекомендуется рассчитывать доверительные оценки истинных скоростей коррозии при одинаковой доверительной вероятности по приложению 1.

1.6.5. Сведения об оценке питтингостойкости при испытаниях образцов химическим и электрохимическим методами приведены в приложении 2.

1.7. Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать данные в соответствии с требованиями ГОСТ 9.905.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Обозначения

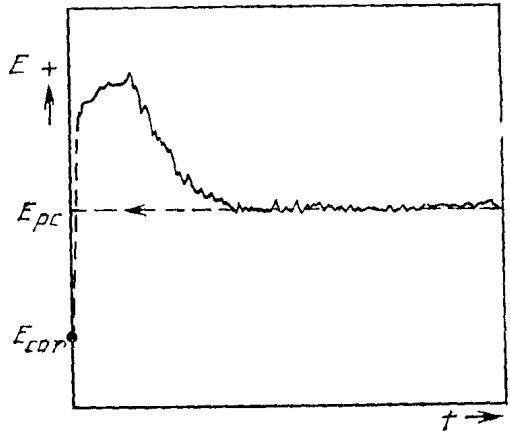
E_{cor} — потенциал свободной коррозии;

E_{pc}, E_b, $E_{гр}$ — граничные потенциалы питтинговой коррозии:

E_{pc} — минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии — потенциал, устанавливающийся во времени при анодной поляризации образца эмпирически подобранной наименьшей плотностью тока j_{min}, при которой на основной рабочей поверхности образуются стабильные питтинги (черт. 1);

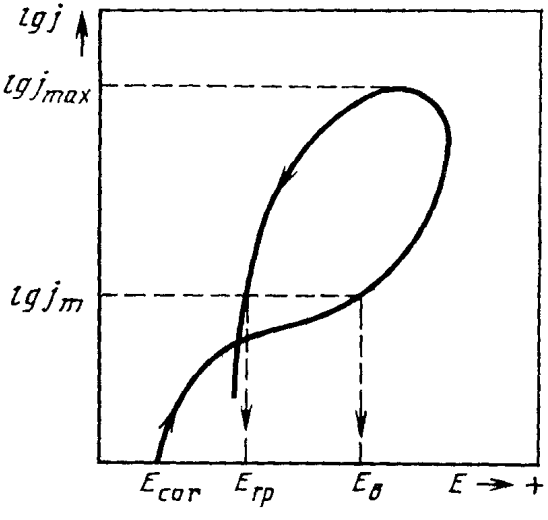
E_b — потенциал образования стабильных питтингов (потенциал питтингообразования) — потенциал, определяемый из анодной поляризаци-

Изменение потенциала образца при образовании устойчивых питтингов на первоначально пассивном материале



Черт. 1

Анодная поляризационная потенциодинамическая кривая прямого и обратного хода



Черт. 2

онной потенциодинамической кривой прямого хода при определениях, эмпирически подобранных анодной плотности тока j_m (черт. 2) и скорости развертки потенциала $\frac{dE}{dt}$;

$E_{гр}$ — потенциал репассивации стабильных питтингов (потенциал репассивации) — потенциал, определяемый из анодной потенциодинамической поляризационной кривой обратного хода при тех же значениях j_m (черт. 2) и $\frac{dE}{dt}$, что и потенциал E_b. При определении E_{1p} обеспечивается приблизительное постоянство максимальной плотности тока j_{max} (черт. 2), достигаемой в процессе анодной поляризации, что обеспечивается переключением направления развертки потенциала при определенной, заранее подобранной анодной плотности тока j_{ch};

$\Delta E_{рс}$, $\Delta E_{гр}$, ΔE_b — показатели питтингостойкости:

$\Delta E_{рс}$ — основной базис питтингостойкости — разность минимального гальваностатического потенциала питтинговой коррозии и потенциала свободной коррозии;

$\Delta E_{гр}$ — дополнительный базис питтингостойкости — разность потенциалов репассивации и свободной коррозии;

ΔE_b — дополнительный базис питтингостойкости — разность потенциалов питтингообразования и свободной коррозии.

2.2. Сущность метода

Метод заключается в измерении потенциала свободной коррозии и проведении гальваностатической и (или) потенциодинамической поляризации образцов в водных средах типа упрощенной морской и (или) загрязненной хлоридами оборотной воды с последующим определением базисов питтингостойкости.

2.3. Общие положения

2.3.1. Электрохимические показатели питтингостойкости по п. 2.1 определяют при решении задач, указанных в п. 1.2.1, а также при выборе условий электрохимической защиты материалов от питтинговой коррозии.

2.3.2. Метод допускается использовать для проведения испытаний и получения сравнительных оценок питтингостойкости в других модельных и реальных средах. При этом необходимо предварительное экспериментальное определение соответствующих вели-

чин j_{min}, j_m, $\frac{dE}{dt}$, j_{ch}, а также продолжительность выдержки образцов в среде без поляризации при определении E_{cor} и анодной поляризации током плотностью j_{min} при определении E_{pc}.

2.3.3. Электрохимический метод не применяют для получения оценок питтингостойкости в средах с электропроводностью ниже $4 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а также в средах, в которых образцы:

1) находятся при E_{cor} в активном состоянии;

2) имеют на анодных поляризационных потенциодинамических кривых в пассивной области пики (максимумы) тока, связанные с избирательной коррозией компонентов материала, действием ингибиторов питтинговой коррозии, например, нитрат-ионов, анодным окислением компонентов среды (сульфат-ион не вызывает изменения вида анодной поляризационной кривой в пассивной области);

3) характеризуются потенциалами E_{pc} или $E_{гр}$, превышающими потенциал какого-либо анодного процесса (например перехода в транспассивное состояние), который не является питтинговой коррозией с учетом п. 2.7.5 или растворением в пассивном состоянии.

2.3.4. Питтингостойкость тем выше, чем выше значение ΔE_{pc}, $\Delta E_{гр}$, ΔE_b.

2.3.5. Дополнительные показатели ΔE_b и $\Delta E_{гр}$ используют в следующих случаях:

1) не удается определить потенциал E_{pc} из-за колебаний его во времени;

2) необходимо дифференцировать по питтингостойкости образцы с практически совпадающими значениями E_{pc};

3) требуется возможно более полная характеристика питтингостойкости.

При этом величину $\Delta E_{гр}$ принимают гораздо более значимой, чем ΔE_b.

2.3.6. Показатель ΔE_b или E_b используют независимо от других для оценок влияния на питтингостойкость различных способов обработки поверхности образцов.

2.3.7. При равенстве потенциалов свободной коррозии для оценок питтингостойкости допускается использовать непосредственно граничные потенциалы питтинговой коррозии E_{pc}, $E_{гр}$, E_b (в порядке убывания значимости).

2.3.8. Оценка питтингостойкости непосредственно по потенциалам E_{pc} и $E_{гр}$ допускается, если воспроизводимость потенциала E_{cor} недостаточна, но выполняются неравенства $E_{pc} > E_{cor}$ и $E_{гр} > E_{cor}$.

2.3.9. Сведения об оценке питтингостойкости при испытаниях образцов химическим и электрохимическим методами приведены в приложении 2.

2.3.10. Соотношение $\Delta E_{pc} \leqslant 0$ в зависимости от характера анодной поляризационной кривой свидетельствует о том, что в испытательном растворе без поляризации образец подвергают питтинговой коррозии или находится в состоянии неустойчивой пассивности.

2.4. Отбор и подготовка образцов

2.4.1. Конструкция образца тесно связана с конструкцией подвески-токоподвода (далее — подвески) и должна обеспечивать отсутствие преимущественного возникновения питтингов на ватерлинии или торцах, если соответствующие участки поверхности не защищены изолирующим покрытием, или на границе металла с изоляцией.

2.4.2. При использовании подвески рекомендуется применять образцы по п. 1.3.1 с диаметром отверстия для подвески 2—3 мм.

2.4.3. Подготовка поверхности образцов — по пп. 1.3.2 и 1.3.3.

Время хранения подготовленного образца до помещения на подвеске в ячейку с испытательным раствором — не более 20 мин. При определении только потенциалов E_{pc} и $E_{гр}$ (п. 2.3.7) время хранения подготовленного образца в эксикаторе может быть увеличено до 2 ч.

2.4.4. Другие способы подготовки поверхности образцов применяют в следующих случаях:

1) при испытаниях определяют только величину ΔE_b или E_b (пп. 2.3.5—2.3.7) для оценки их влияния на питтингостойкость;

2) указанные способы не обеспечивают лучшую воспроизводимость значений потенциала E_{cor}.

2.4.5. Для определения каждого электрохимического показателя питтингостойкости используют параллельно не менее пяти образцов.

2.5. Аппаратура

2.5.1. Открытая стеклянная трехэлектродная термостатированная ячейка с разделенными пространствами и объемом рабочей части раствора 100—300 $см^3$ (для испытаний образцов в растворах 1 по 2.6.4 и 2 по п. 2.6.5).

2.5.2. Вспомогательный электрод с площадью рабочей поверхности не менее 2 $см^2$ из платиновой проволоки (в виде спирали) или жести (в виде прямоугольной пластины или цилиндра).

2.5.3. Электрод сравнения — насыщенный каломельный или насыщенный хлорсеребряный.

Примечание. Раствор хлорсеребряного электрода насыщен хлоридом калия (KCl) и имеет потенциал $E = +200$ мВ по стандартному водородному электроду.

2.5.4. Капилляр Габер-Луггина, изготовленный из стеклянной трубки с внутренним диаметром не более 1,0 мм и внешним диаметром не более 3 мм.

2.5.5. Подвеска для образца, конструкция которой должна обеспечивать надежный электрический контакт образца с внешними электрическими цепями, отсутствие влияния материала подвески на электрохимическое поведение образца и отсутствие загрязнения раствора продуктами растворения подвески. Рекомендуемые конструкции подвески для образцов по п. 2.4.2 приведены в приложении 3.

2.5.6. Электронный потенциостат с встроенным или внешним задатчиком линейной развертки потенциала, встроенным или внешним вольтметром, обеспечивающий регулируемую гальваностатическую поляризацию образца.

Потенциостат должен автоматически обеспечивать поддерживание потенциала с точностью не менее ±5 мВ в интервале измерений потенциала не менее чем от минус 1,0 до плюс 1,0 В при токах поляризации до $I_{max}=5\,j_{max}\cdot S_0$ (не менее 100 мА), где S_0 — площадь поверхности образца. Выходное напряжение не менее 20 В. При предварительном определении величины j_{max} для испытаний по п 2.3.2 ее принимают равной:

1) значению, установленному для испытательного раствора 1 (п. 2.5.4), если электропроводность среды ($\varkappa$) в два раза меньше электропроводности раствора 1;

2) значению, установленному для испытательного раствора 2 (п. 2.6.5), если электропроводность среды не выше или не более чем в два раза меньше электропроводности раствора 2. Для образцов по п. 2.4.2 в растворе 1 I_{max} составляет 20—90 мА, в растворе 2—2,0—9,0 мА.

Характеристики работы потенциостата в гальваностатическом режиме должны быть не хуже указанных в п. 2.5.9.

2.5.7. Задатчик потенциала должен обеспечивать автоматическое изменение потенциала (п. 2.5.6) с постоянной скоростью $\frac{dE}{dt}$ в прямом (анодном) и обратном (катодном) направлении, а также возможность переключения направления развертки в любой момент испытания. Скорость развертки выбирают в таком интервале значений (ориентировочно внутри диапазона 0,5—1,5 В/ч), в котором она не влияет или в наименьшей степени влияет на потенциал питтингообразования $E_{\text{ъ}}$.

2.5.8. Вольтметр для измерения потенциалов должен иметь входное сопротивление не менее 10^9 Ом, пределы измерения не уже чем ±1,0 В, точность отсчета не менее 1 мВ.

2.5.9. При определении только показателя ΔE_{pc} или E_{pe} (пп. 2.3.5 и 2.3.7) для поляризации образца допускается использовать любой источник постоянного тока, который обеспечивает регулирование силы тока с точностью не менее ±2% и минимальный ток не менее $I_{min}=j_{min}\cdot S_0$. Для образцов по п. 2.4.2 I_{min} в растворах 1 и 2 находится в пределах от 0,18 до 1,8 мА.

2.5.10. Токоизмерительные приборы для измерения силы тока в цепи поляризации должны иметь класс не хуже 1,5, быть совместимым с источником поляризующего тока, обеспечивать непрерывную поляризацию при изменении диапазонов измерения и обеспечивать при использовании образцов по п. 2.4.2 возможность измерения силы тока в пределах:

от I_{min} до 5 I_{min} — при определениях E_{pc};

от 0,1 мА до 5 I_{max} — при определениях E_b, $E_{гр}$.

2.6. Реактивы и растворы

2.6.1. Натрия хлорид по ГОСТ 4233, ч.

2.6.2. Натрия сульфат безводный, ч.

2.6.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

2.6.4. Испытательный раствор 1 (упрощенная модель морской воды), содержащий раствор хлорида натрия концентрацией 0,5 моль/дм^3: 29,23 г хлорида натрия растворяют в необходимом минимальном количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

Удельная электропроводность раствора 1 при 20°С равна приблизительно $4{,}3 \cdot 10^{-2}$ Ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$.

2.6.5. Испытательный раствор 2 (модель загрязненной хлоридами оборотной воды), содержащий 0,30 г/дм^3 безводного сульфата натрия и 0,40 г/дм^3 хлорида натрия: 0,30 г безводного сульфата натрия и 0,40 г хлорида натрия растворяют в необходимом минимальном количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доводят водой до метки. Удельная электропроводность раствора при 20°С равна приблизительно $8 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$.

2.6.6. Удельные электропроводности не контролируют и используют только при выборе величины j_{max} для других сред (п. 2.7.5).

2.7. Проведение испытаний

2.7.1. Перед испытаниями растворы 1 и 2 должны продуваться воздухом не менее 1 ч или находиться в контакте с воздухом при температуре 20°С не менее 5 ч, а при заданной температуре в ячейке — не менее 0,5 ч.

2.7.2. Испытания в растворах 1 и 2 проводят без перемешивания, в условиях естественной аэрации при температурах соответственно 25 и 50°С. Точность термостатирования во всех случаях не менее ± 2°С.

2.7.3. Электрод сравнения помещают в специальное отделение ячейки, которое соединяется с капилляром Габера-Луггина через электролитический ключ и может не термостатироваться. Допускается располагать электрод сравнения вне ячейки в нетермостатированном сосуде, соединяемом с капилляром Габера-Луггина

через электролитический ключ (мост), заполненный рабочим раствором. Диффузионный (или термодиффузионный) потенциал ввиду сравнительного характера измерений не учитывают.

2.7.4. Капилляр Габера-Луггина должен быть расположен против центра образца на расстоянии от его поверхности не более 2 мм в растворе 1 и не более 1 мм в растворе 2.

2.7.5. Если потенциалы $E_{рс}$ или $E_{гр}$ двух или более видов сопоставляемых образцов превышают потенциал перехода в транспассивное состояние в обоих испытательных растворах, испытание проводят в растворе 1 при температуре 50°С. Если и в этом случае не удается определить показатели $\Delta E_{рс}$, $\Delta E_{гр}$ (или $E_{рс}$, $E_{гр}$), то питтингостойкость сопоставляемых образцов признается одинаковой.

2.7.6. После погружения образца в раствор регистрируют потенциал не менее 1 ч, принимая за E_{cor} потенциал в конце выдержки при условии, что изменение потенциала за последние 0,5 ч не более 30 мВ.

2.7.7. После определения потенциала E_{cor} включают анодную поляризацию плотностью тока $j_{min}=0{,}3$ А/м^2 и измеряют потенциал в течение 0,5 ч. Об образовании устойчивых питтингов свидетельствует начальное повышение и последующее понижение потенциала (см. черт. 1), причем после опыта питтинги на основной рабочей поверхности образца должны быть четко видны при увеличении 7 — 12×. За величину $E_{рс}$ принимают средний потенциал в интервале 25—30 мин при условии, что амплитуда колебаний потенциала не превышает ±30 мВ.

При отсутствии устойчивой активации или амплитуде колебаний, превышающей ±30 мВ, аналогичные измерения проводят на том же образце, повышая плотность тока до 0,6; 0,9; 1,2 и 1,5 А/м^2 до достижения необходимого результата. Перед каждым повышением плотности тока поляризацию выключают на 5 мин. Использовать плотности тока выше 1,5 А/м^2 не рекомендуется.

2.7.8. После определения потенциала E_{cor} задают при помощи потенциостата стабилизировавшийся потенциал $E=E_{cor}$ и включают развертку потенциала со скоростью $\frac{dE}{dt}$, выбранной в интервале 0,5—1,5 В/ч в анодном направлении. Затем при плотности тока j_{ch} изменяют направление развертки на обратное, продолжая поляризацию, пока плотность тока не уменьшится до 0,02—0,03 А/м^2. Плотность тока j_{ch} для каждого вида образцов должна обеспечивать получение величины j_{max} в растворах 1 и 2 в пределах соответственно 7—15 и 0,7—1,5 А/м^2.

По построенным в координатах $E-\lg j$ поляризационным кривым прямого и обратного хода при плотности тока $j_m=0{,}1$ А/м^2 определяют соответственно потенциалы E_b и $E_{гр}$ (см. черт. 2). До-

пускается определение E_b и $E_{гр}$ при данной плотности тока также по поляризационным кривым в координатах E—j.

2.8. Обработка результатов

2.8.1. Результаты измерений потенциалов E_{cor}, $E_{рс}$, E_b и $E_{гр}$ усредняют по данным, полученным для параллельных образцов (п. 2.4.5). Базис питтингостойкости $\Delta E_{рс}$ и при необходимости дополнительные базисы питтингостойкости $\Delta E_{гр}$ и ΔE_b в вольтах вычисляют соответственно по формулам:

$$\Delta E_{рс}=E_{рс}-E_{cor}, \quad (2)$$

$$\Delta E_{гр}=E_{гр}-E_{cor}, \quad (3)$$

$$\Delta E_b=E_b-E_{cor}. \quad (4)$$

В случаях, предусмотренных в пп. 2.3.6—2.3.8, ограничиваются расчетом средних значений потенциалов $E_{рс}$, $E_{гр}$, E_b.

2.8.2. При нормальном распределении опытных величин в каждой серии параллельных образцов допускается расчет их доверительных оценок при одинаковой доверительной вероятности (см. приложение 1).

2.8.3. При испытании не менее 15 параллельных образцов и нормальном распределении опытных величин каждого из измеряемых парных параметров (например E_{cor} и $E_{рс}$), допускается определять вероятностные показатели питтингостойкости по приложению 4.

2.9. Протокол испытаний — по п. 1.7.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Справочное

ОЦЕНКИ ДОВЕРИТЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

При оценке питтингостойкости по V_m (п. 1.6.1 настоящего стандарта), E_{pc}, $E_{гр}$ или E_b (пп. 2.8.1—2.8.3 настоящего стандарта) и условий нормального распределения измеряемой величины в сериях параллельных образцов определяют доверительную оценку истинной величины измеряемого показателя x, равной a, при определенной выбранной доверительной вероятности P

Для получения указанной оценки находят среднее арифметическое значение $(\bar{x})$

$$\bar{x}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i \qquad (5)$$

и среднее квадратическое отклонение (S^*)

$$S^*=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}\ , \qquad (6)$$

где n — число измерений показателя x

Доверительная оценка величины a определяется неравенством

$$|a-\bar{x}|<y(P,\ k)\cdot\frac{S^*}{\sqrt{k}}, \qquad (7)$$

где $k=n-1$, а функция $y(P, k)$, рассчитываемая из распределения Стьюдента, табулирована

Например, пусть при измерениях потенциала E_{pc} проведено пять опытов $(k=4)$ и найдено, что $E_{pc}=\bar{x}=0{,}350$ В, $S^*=0{,}03$ В, а доверительная вероятность выбрана равной $P=0{,}9$ Табличное значение y $(0{,}9,\ 4)$ $=2{,}132$ и на формулы (7) получаем

$$|a-\bar{x}|<2{,}132\cdot\frac{0{,}03}{\sqrt{4}}\simeq 0{,}032.$$

Таким образом, с доверительной вероятностью 90% истинное значение E_{pc} находится от (0,350—0,032) В до (0,350+0,032) В, т е между 0,318 и 0,382 В.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Справочное

ОЦЕНКА ПИТТИНГОСТОЙКОСТИ ПРИ ИСПЫТАНИИ ОБРАЗЦОВ ХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

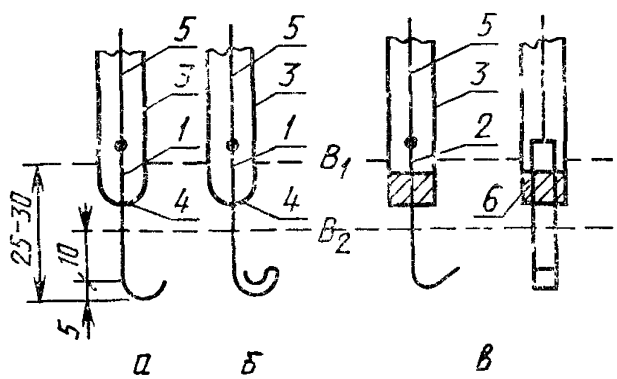
1. При испытании образцов в водных хлорсодержащих средах химическим и электрохимическим методами наиболее достоверными признают согласующиеся оценки питтингостойкости, полученные данными методами

2. Если один из методов приводит к получению одинаковых, а другой — различных оценок питтингостойкости сопоставляемых образцов, принимают соответствующие различные оценки питтингостойкости.

3. Если химический и электрохимический методы испытания дают противоречивые оценки питтингостойкости, ее оценивают на основе данных того метода, испытательный раствор которого ближе по составу к реальной коррозионной среде.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Справочное

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ КОНСТРУКЦИИ ПОДВЕСОК



а, б — подвески из проволоки соответственно с одинарным и двойным крючком, *в* — подвеска из пластинки

1—платиновая проволока диаметром 0,5—1,0 мм, *2*—платиновая пластинка толщиной $\simeq$ 0,5 мм; *3*—стеклянная трубка; *4*—спай платины со стеклом; *5*—платиновый или медный проводник; *6*—эпоксидная смола; B_1 и B_2—возможные положения ватерлинии

Черт. 3

ПРИЛОЖЕНИЕ 4
Справочное

ВЕРОЯТНОСТНАЯ ОЦЕНКА ПИТТИНГОСТОЙКОСТИ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА

1 При условиях, указанных в п 2 7 6 настоящего стандарта, могут быть найдены вероятностные показатели питтингостойкости, характеризующие ее точнее, чем показатели пп 2 8.1 и 2 8.2 настоящего стандарта.

При этом используют данные о потенциале свободной коррозии E_{cor}, обозначаемом как E_1, и выбранном граничном потенциале питтинговой коррозии (например E_{pc}), ниже обозначенном как E_2 Средние значения указанных величин обозначают соответственно $\overline{E_1}$ и $\overline{E_2}$

2 Для проверки соответствия распределения E_1 и E_2 нормальному (Гауссову) распределению наносят на нормальную вероятностную бумагу зависимости потенциала функций F_{1m} и F_{2m}, которые представляют собой накопление вероятности для потенциалов E_1 и E_2 соответственно

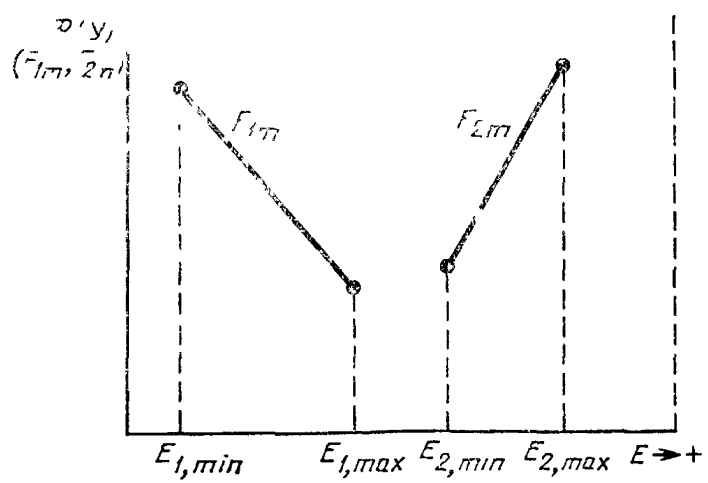
$$F_{1m}=\frac{m_{1,\,i}}{n_1+1}, \qquad (8)$$

$$F_{2m}=\frac{m_{2,\,i}}{n_2+1}, \qquad (9)$$

где n_1 и n_2 — количество выполненных измерений потенциалов E_1 и E_2 соответственно,

$m_{1,\,i}$ — количество опытов, в которых измерены значения потенциала E_1 от наиболее положительной (наименее отрицательной) из найденных величин $(E_{1,\,i})_{i=1}=E_{1,\,1}=E_{1,\,max}$, до переменного

Графический способ проверки соответствия нормальному распределению потенциалов E_1 и E_2 (схематически)



Черт. 4

зна сния $E_{1\ i}$, которое пос ледовательно убывает до наименее положительного (наиболее отрицательного) из найденных значений, $(E_{1,\ i})_{i=n_1}=E_{1,\ n_1}=E_{1\ \min}$ (см черт 4),

$m_{2\ i}$ — количество опытов, в которых измерены значения потенциала E_2 от наименее положительного (наиболее отрицательного) из найденных величин, $(E_{2\ i})_{i=1}=E_{2,\ 1}=E_{2\ \min}$, до переменного значения $E_{2\ i}$, которое последовательно возрастает до наиболее положительной (наименее отрицательной) из найденных величин, $(E_{2,\ i})_{i=n_2}=E_{2,\ n_2}=E_{2,\ \max}$ (см черт 4)

3 При соответствии распределения величин E_1 и E_2 нормальному функции F_{1m} и F_{2m} на нормальной вероятностной бумаге аппроксимируются прямыми линиями (см черт 4)

Примечание При отсутствии нормальной вероятностной бумаги необходимую систему координат строят на обычной миллиметровой бумаге, на которой откладывают потенциал в нужном диапазоне (включающем интервал от $E_{1\ \min}$ до $E_{2\ \max}$) и строят две оси ординат На одной из них — линейной (пунктирная ось на черт 4) — откладывают табличные значения y по п 7, на второй (сплошная ось на черт 4) — по точкам табличные значения интеграла вероятности $\Phi(y)$ по п 7 Из точки на первой оси, отвечающей определенному табличному значению y, проводят параллельно оси абсцисс прямую линию до пересечения второй осью ординат. У точки пересечения отмечают табличную величину $\Phi(y)$

4 Вместо графического (п 3) способа проверки соответствия нормальному распределению величин E_1 и E_2 допускается использовать излагаемый в руководствах по математической обработке экспериментальных данных аналитический метод, при котором вычисляют показатель асимметрии и эксцесс сравнения их с соответствующими средними квадратическими отклонениями При сомнительности оценок дополнительно рассчитывают критерий соответствия χ^2

5 При установлении соответствия распределений E_1 и E_2 нормальному вычисляют

средние значения потенциалов $\overline{E_1}$ и $\overline{E_2}$

$$\overline{E_1}=\frac{1}{n_1}\sum_{i=1}^{n_1}E_{1,\ i}, \tag{10}$$

$$\overline{E_2}=\frac{1}{n_2}\sum_{i=1}^{n_2}E_{2,\ i}, \tag{11}$$

средние квадратические отклонения:

$$S_1^*=\sqrt{\frac{1}{n_1}\sum_{i=1}^{n_1}(E_{1,\ i}-\overline{E_1})^2}\ , \tag{12}$$

$$S_2^*=\sqrt{\frac{1}{n_2}\sum_{i=1}^{n_2}(E_{2,\ i}-\overline{E_2})^2}\ , \tag{13}$$

аргумент (верхний предел) интеграла вероятности:

$$y_0=\frac{\overline{E_2}-\overline{E_1}}{S_1^*+S_2^*}\ . \tag{14}$$

При требуемом числе измерений величины S_1^* и S_2^* практически совпадают со средними квадратическими ошибками σ_1 и σ_2

6 Величина y_0 тем выше, чем больше питтингостойкость, и характеризует последнюю точнее, чем соответствующий базис питтингостойкости

$$\Delta E_{2-1}=\overline{E_2}-\overline{E_1}. \qquad (15)$$

7. Для получения еще более конкретной оценки относительной питтингостойкости используют величину

$$P=0{,}25\cdot[1-\Phi(y)]^2, \qquad (16)$$

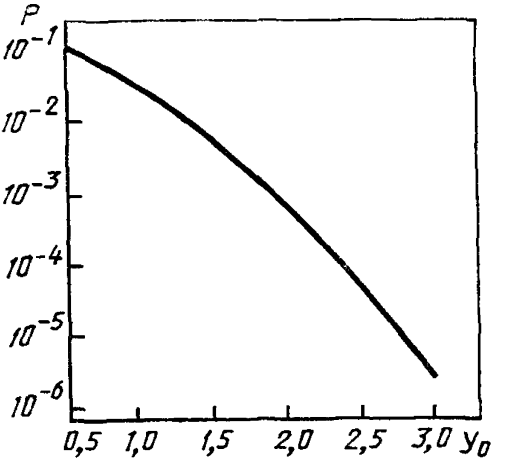
где $\Phi(y)$ при $y=y_0$ — табличное значение интеграла вероятности

$$\Phi(y_0)=\frac{2}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{y_0} e^{-\frac{z^2}{2}}\,dz, \qquad (17)$$

найденное для вычисленного из формулы (14) значения y_0

Значение P может быть найдено также графическим способом с использованием кривой, приведенной на черт 5.

Зависимость величины P от параметра y_0



Черт. 5

8 Показателем питтингостойкости является величина P^{-1} При использовании в качестве величины E_2 потенциала $E_{\text{рс}}$ значение $P=P_{\text{рс}}$ рассматривают как условную вероятность питтинга, а величину $P_{\text{рс}}^{-1}$ — как вероятностный показатель питтингостойкости Если принималось $E_2=E_{\text{гр}}$ или $E_2=E_{\text{b}}$, то величины $P_{\text{рс, гр}}$ или $P_{\text{рс, b}}$ рассматривают как дополнительные условные вероятности питтинга, а величины $P_{\text{рс, гр}}^{-1}$ и $P_{\text{рс, b}}^{-1}$ — как дополнительные вероятностные показатели питтингостойкости

При этом значимость показателя $P_{\text{рс, гр}}^{-1}$ признается существенно большей, чем показателя $P_{\text{рс, b}}^{-1}$.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Я. М. Колотыркин, д-р хим. наук (руководитель темы); **Л. И. Фрейман**, канд. хим. наук; **И. И. Реформатская**, канд. хим. наук; **М. М. Кристаль**, канд. техн. наук; **Р. Л. Бару**, канд. хим. наук; **В. С. Новицкий**, канд. техн. наук; **Т. П. Маркова**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 25.10.89 г. № 3196 стандарт Совета Экономической Взаимопомощи СТ СЭВ 6446—88 «Защита от коррозии. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость против питтинговой коррозии» непосредственно в качестве государственного стандарта СССР с 01.01.91

3. Срок первой проверки — 1996 г.
Периодичность проверки — 5 лет

4. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 9.905—82	1.7
ГОСТ 4147—74	1.4.1
ГОСТ 4233—77	2.6.1
ГОСТ 6709—72	1.4.2; 2.6.3

Редактор *Р. С. Федорова*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *В. И. Кануркина*

Сдано в наб. 20.11.89 Подп. в печ. 17.01.90 1,25 усл. п. л. 1,25 усл. кр.-отт 1,12 уч.-изд. л. Тир. 10 000 Цена 5 к

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1243

gost.e-ecolog.ru