

В. Э. Ткачева, С. С. Виноградова, А. Н. Макарова

ЦИКЛИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД МОНИТОРИНГА ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ

Ключевые слова: пассивное состояние, мониторинг, циклический потенциостатический метод.

Обоснован новый подход к опережающему мониторингу пассивного состояния металлов. Разработан критерий оценки потенциальной коррозионной опасности. Показаны преимущества циклического потенциостатического метода мониторинга.

Keywords: passive state, monitoring, cyclic potentiostatic method.

Justified a new approach to preemptive monitoring passive state of metals. Develop criteria for assessing the potential risk of corrosion. Shows the advantages of cyclic potentiostatic method of monitoring.

Введение

Анализ литературных данных об электрохимических методах мониторинга питтинговой коррозии показал, что на данный момент наиболее перспективным является импульсный гальванодинамический метод [1]. Метод позволяет получать опережающий сигнал о возможном возникновении питтинговой коррозии за счет того, что металл датчика при анодной поляризации находится в более жестких условиях, чем металл оборудования. Для этого предусматривается пропускание треугольного переменного тока инфранизкой частоты с регулируемой амплитудой через датчик, состоящий из двух электродов (изготовленных из того же металла что и оборудование) и выявление специфических "питтинговых" колебаний (флуктуаций) электродного потенциала. Перед началом мониторинга экспериментально определяются потенциал свободной коррозии и потенциал питтингообразования, а затем вычисляется разность между ними, рассматриваемая как запас питтингостойкости по потенциалу. Далее в пределах запаса питтингостойкости выбирается смещение потенциала, ужесточающее условия эксплуатации металла датчика. Это смещение потенциала (минимальный запас питтингостойкости) обеспечивается треугольным переменным током с экспериментально подобранными значениями амплитуды и частоты.

Предложен вариант приближенного определения амплитудной плотности тока для гальванодинамического метода мониторинга [2], основанный на равенстве количеств электричества, требуемых для смещения потенциала на заданную величину за время гальваностатической поляризации, и анодного полупериода.

Основным недостатком гальванодинамического метода является то обстоятельство, что в области потенциалов, соответствующих минимальному запасу питтингостойкости (смещение потенциала от потенциала свободной коррозии на заданную величину), электроды датчика находятся непродолжительное время, определяемое частотой используемого переменного тока. В частности, при

частоте 0,02 Гц продолжительность пребывания в этой области составляет несколько секунд. В то же время известно, что индукционный период питтинговой коррозии может быть значительно продолжительнее [3]. Кроме того, высокая чувствительность значений потенциала к плотности тока в области пассивности металла делает заданное при мониторинге значение потенциала, изменяющимся в широких пределах от цикла поляризации к циклу.

Целесообразно разделить задачи опережающего мониторинга: ужесточение условий эксплуатации датчика и получение сигнала о начале питтинговой коррозии, которые в гальванодинамическом методе решаются одновременно. Предлагается создавать более жесткие условия для металла датчика (при которых он выдерживается определенное время), и отдельно определять состояние поверхности металла после этого воздействия. Для большей определенности условий, при которых находится металл датчика, целесообразно использовать циклический потенциостатический режим поляризации.

В предлагаемом методе мониторинга рабочий и вспомогательный электроды датчика изготавливают из того же материала, что и материал оборудования [4]. Перед началом мониторинга определяют потенциал рабочего электрода E_{cor} , потенциал питтингообразования E_b и вычисляют разность между ними ΔE_b (запас питтингостойкости по потенциалу). В пределах запаса питтингостойкости по потенциалу (ΔE_b) определяют пороговое значение потенциала рабочего электрода E_{minb} (критерий потенциальной коррозионной опасности) при условии $30\text{ мВ} \leq E_{minb} < E_b$. Величина порогового значения зависит от степени опасности последствий перфорации стенок оборудования в результате питтинговой коррозии. Разность E_{minb} и E_{cor} является принятым минимальным запасом питтингостойкости по потенциалу.

В процессе мониторинга систему, состоящую из рабочего, вспомогательного электродов и электрода сравнения, размещают в коррозионной среде. Далее рабочий электрод выдерживают при пороговом значении потенциала -

$E_{\min b}$ в течение промежутка времени τ , превышающего по продолжительности инкубационный период питтинговой коррозии (продолжительность которого обычно меньше одного часа). После чего потенциал рабочего электрода разворачивают от порогового значения потенциала ($E_{\min b}$) до потенциала разомкнутой цепи ($E_{\text{сог}}$) и в обратном направлении с заданной постоянной скоростью развертки потенциала V , при этом регистрируют значения силы тока и потенциала. При определенном значении потенциала сравнивают величину силы тока прямого и обратного направления, и при превышении величины силы тока прямого направления над величиной силы тока обратного направления судят о начале питтинговой коррозии. Такой подход позволяет повысить достоверность мониторинга пассивного состояния сталей за счет учета инкубационного периода питтинговой коррозии и повысить его точность путем задания четко определенного значения потенциала $E_{\min b}$.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана коррозионно-стойкая сталь 12X18H10T. Исследования проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в хлоридных растворах и хлоридных растворах с окислителем ($K_3Fe(CN)_6$). В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-ИМЗ, вспомогательным электродом служил платиновый электрод.

Поляризацию электрода и соответствующие измерения (вольтамперные зависимости) осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата марки «IPC-Pro» и персонального компьютера.

Анализ вольтамперограмм после потенциостатической выдержки сталей в хлоридных растворах и растворах с окислителем позволил выявить четыре характерных типа (рис. 1 – 4).

Вольтамперограммы первого типа (рис.1) наблюдаются после потенциостатической выдержки сталей при потенциалах пассивной области. Флуктуации тока в этом случае характеризуют электрохимические шумы в рассматриваемой коррозионной системе [5].

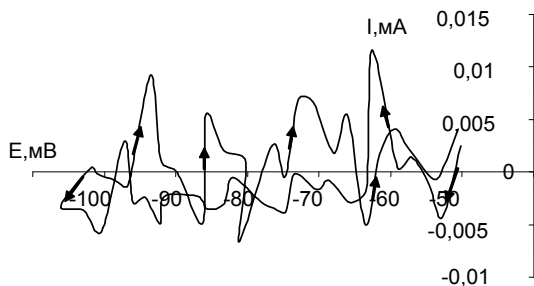


Рис. 1 - Вольтамперограмма стали 12X18H10T в растворе: 12 г/л NaCl после потенциостатической выдержки (-50 мВ) и скорости развертки потенциала 2 мВ/с.

Вольтамперограммы второго типа (рис. 2) наблюдаются после потенциостатической выдержки сталей при потенциалах пассивной области, значительно отличающихся от потенциала свободной коррозии. Электрохимические шумы в этом случае прослеживаются на фоне изменения анодного (катодного) токов.

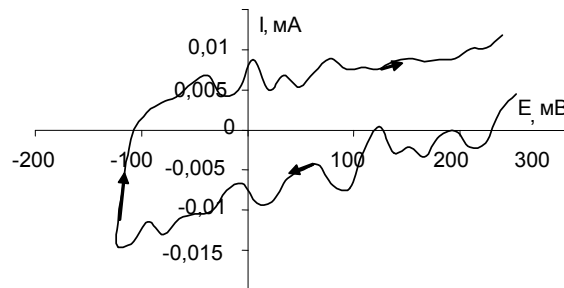


Рис. 2 - Вольтамперограмма стали 12X18H10T в растворе: 3 г/л NaCl + 0,001 г/л $K_3Fe(CN)_6$ после потенциостатической выдержки при потенциале 250 мВ и скорости развертки потенциала 15 мВ/с.

Вольтамперограммы третьего типа (рис. 3) наблюдаются после потенциостатической выдержки сталей при потенциалах, соответствующих активно-пассивной области.

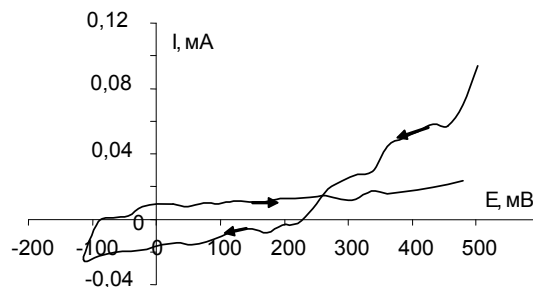


Рис. 3 - Вольтамперограмма стали 12X18H10T в растворе: 3 г/л NaCl + 0,001 г/л $K_3Fe(CN)_6$ после потенциостатической выдержки 500 мВ и скорости развертки потенциала 24 мВ/с.

Флуктуации тока в этом случае характеризуют процессы зарождения-репассивации питтингов [6].

В отличие от вольтамперограмм, представленных на рис. 1 и 2, на вольтамперограмме третьего типа изменяется направление обхода контура. Участок вольтамперограммы, соответствующий смещению потенциала в область потенциала коррозии при потенциалах, близких к потенциалу потенциостатирования, расположен выше участка вольтамперограммы, соответствующего смещению потенциала от потенциала свободной коррозии к потенциалу потенциостатирования. Появление петли на вольтамперограмме отражает тот факт, что, появившиеся питтинги начиная с некоторого значения потенциала пассивируются, и эта часть вольтамперограмм по своему характеру совпадает с вольтамперограммой, представленной на рис. 2.

Вольтамперограммы четвертого типа (рис. 4) наблюдаются после потенциостатической

выдержки сталей при потенциалах, соответствующих области устойчивого питтингообразования.

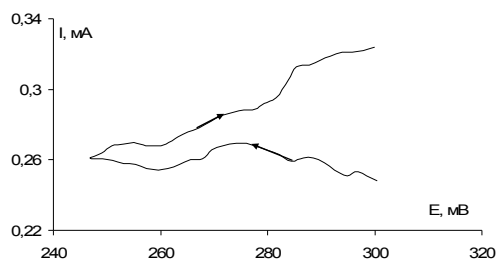


Рис. 4 - Вольтамперограмма стали 12Х18Н10Т в растворе: 30 г/л NaCl+ 0,03 г/л K₃Fe(CN)₆ после потенциостатической выдержки 300 мВ и скорости развертки потенциала 2 мВ/с.

В этом случае вольтамперограммы (рис. 4) принципиально отличаются от рассмотренных выше (рис. 1 – 3). Участок вольтамперограммы, соответствующий смещению потенциала в область потенциала коррозии расположен ниже участка вольтамперограммы, соответствующего смещению потенциала от потенциала коррозии к потенциалу потенциостатирования. Такое расположение вольтамперограмм объясняется тем, что питтинги в данном случае не успевают запассивироваться, их поверхность растет, а, следовательно, увеличивается и плотность поляризующего тока. Тот факт, что при смещении потенциала в область потенциала коррозии плотность тока не уменьшается, объясняется тем, что на его величину оказывают влияние два фактора: значение потенциала и площадь активной поверхности питтинга. Уменьшение плотности тока с изменением потенциала компенсируется увеличением площади активной поверхности питтинга. При смещении потенциала от потенциала коррозии к потенциалу потенциостатирования поляризующий ток растет, поскольку оба этих фактора действуют в одном направлении.

Совокупность приведенных данных позволяет утверждать, что тип вольтамперограммы позволяет определить состояние поверхности

металла в процессе потенциостатирования. Переход от вида вольтамперограммы, представленной на рис. 2, к виду вольтамперограммы, представленному на рис. 3, свидетельствует о возникновении питтинговой коррозии. Разность токов, соответствующих прямому и обратному направлениям смещения потенциала (при одном из выбранных значений) можно использовать в качестве сигнала о том, что запас питтингостойкости стал меньше заданного значения.

Разработанный метод, сохраняя преимущества гальванодинамического метода мониторинга пассивного состояния хромоникелевых сталей, лишен присущих ему недостатков.

Выводы

1. Обоснован новый подход к опережающему мониторингу пассивного состояния металлов, заключающийся в разделении во времени процессов воздействия электрического тока на металл, ужесточающего условия его эксплуатации, и последующей оценки коррозионного состояния поверхности металла.
2. Разработан циклический потенциостатический метод мониторинга пассивного состояния металла, обеспечивающий повышение достоверности результатов.

Литература

1. В. И. Ломовцев А. П. Городничий, А. Б. Быков *Защита металлов*, **29**, 1, 36-43 (1993)
2. В.Э. Ткачева Автореф. дис. канд. техн. наук Казанский гос. технол. ун-т, Казань, 2009. 17с.
3. Г. Кеше *Коррозия металлов*: Пер. с нем. Металлургия, Москва, 1984, С. 253-282.
4. В.Э. Ткачева, С.С. Виноградова, Р.А. Кайдриков, Б.Л.Журавлев, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 81-84 (2008)
5. К. Р. Таранцева // Пензенский технологический институт (завод-ВТУЗ). филиал Пензенского государственного технического университета. -1996. -20 с. - Деп. ВИНТИ № 988 – В96.
6. С.С Виноградова, В.Э. Ткачева, Б.Л.Журавлев, Р.А. Кайдриков, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 78 – 80 (2008)

© **В. Э. Ткачева** - канд. техн. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, tka-valeriya@mail.ru; **С. С. Виноградова** – канд. техн. наук, декан ФХТ КНИТУ, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, vsvet@kstu.ru; **А. Н. Макарова** – асп. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, man-anna87@mail.ru.