

УДК 620.193

С. С. Виноградова, А. Н. Ахметова, Б. Л. Журавлев

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ИЗ ОБЛАСТИ ПАССИВНОСТИ В ОБЛАСТЬ ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЯ

Ключевые слова: нержавеющая сталь, пассивность, питтинг, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Исследовано изменение электрохимических характеристик поверхности хромоникелевых сталей при переходе из области пассивности в область питтингообразования. Установлена эволюция параметров эквивалентной электрической схемы и показано, что результаты импедансной спектроскопии можно использовать для целей опережающего мониторинга питтинговой коррозии.

Keywords: stainless steel; passivation; pitting; electrochemical impedance spectroscopy.

Variation of the electrochemical surface parameters stainless steel at the transition from passivity to pitting is studied. The evolution of parameters of the equivalent electrical circuit is established. It is shown that the results of impedance spectroscopy can be used for aims outrunning monitoring pitting.

Питтинговая коррозия вызывает снижение срока службы многих технических конструкций вследствие разрушения структуры металла или в результате инициирования коррозионных или усталостных трещин. В химической промышленности вследствие питтинговой коррозии выход из строя аппаратов составляет порядка 11% [1]. Проблеме оценки стойкости металлов и сплавов к питтинговой коррозии, а также коррозионному мониторингу, уделяется значительное внимание [2-4], что свидетельствует как о важности самой проблемы, так и об отсутствии ее окончательного решения.

К коррозионному мониторингу предъявляются требования [5], связанные с ранним обнаружением изменений в коррозионном состоянии оборудования, возможностью получения количественной связи между параметрами технологического процесса и коррозионным состоянием оборудования, а также возможностью осуществления прогноза, на основании получаемой информации.

Диапазон методов, применяемых в мониторинге локальных видов коррозии невелик. Их условно делят на две группы: к первой относят методы, связанные с измерением каких-либо физических параметров, изменяющихся в результате коррозии, в основе второй группы методов лежит измерение электрохимических параметров системы.

Преимуществом методов, основанных на электрохимических измерениях, при использовании их для мониторинга питтинговой коррозии, является возможность раннего обнаружения изменений в коррозионном состоянии металла.

Одним из электрохимических методов мониторинга питтинговой коррозии является импульсный гальванодинамический метод [2]. Данный 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.

Основным недостатком этого метода является то обстоятельство, что в области потенциалов, соответствующих минимальному запасу питтингоустойчивости (смещение потенциала от потенциала свободной коррозии на заданную величину), электроды датчика находятся непродолжительное время, определяемое частотой используемого переменного тока. В то же время известно, что индукционный период питтинговой коррозии может быть значительно продолжительнее [2]. Кроме того, высокая чувствительность значений потенциала к плотности тока в области пассивности металла делает заданное при мониторинге значение потенциала, изменяющимся от цикла поляризации к циклу.

Для исключения указанных недостатков предложено 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, предложено использовать циклический потенциостатический режим поляризации [6]. Информацию о начале питтинговой коррозии в предложенном методе получают на основании анализа зависимостей ток-потенциал при прямом и обратном направлении развертки потенциала. Для этого после выдержки рабочего электрода при пороговом значении потенциала, потенциал рабочего электрода разворачивают от порогового значения потенциала до потенциала разомкнутой цепи и в обратном направлении, регистрируя значения силы тока и потенциала. После чего при определенном значении потенциала сравнивают величину силы тока прямого и обратного направления и при превышении величины силы тока прямого направления над вели-

чиной силы тока обратного направления судят о начале питтинговой коррозии.

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности применения электрохимической импедансной спектроскопии для определения момента начала питтинговой коррозии в циклическом потенциостатическом методе опережающего мониторинга.

Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS) является важным методом для получения информации о процессе разрыва пассивных слоев и питтинговой коррозии [7]. Несмотря на ограничения, EIS используется для исследования различных стадий питтинговой коррозии. В работах [8-13] показано различие в информации, получаемой для поверхности до и в процессе питтингообразования.

Исследования проводили на образцах стали X17H10T2M. Размеры применяемых образцов составляли 0,2x4x2 см. Electroды были подготовлены согласно общепринятой методике. Для исследований была использована классическая ячейка с тремя электродами ЯСЭ-2, в которой в качестве вспомогательного электрода служил платиновый электрод, а электродом сравнения – хлорид серебряный электрод сравнения. Эксперименты были проведены в растворах NaCl с концентрацией 0,1 моль/л. Использовали образцы с естественной оксидной пленкой, полученные в ходе выдержки образцов в исследуемом растворе в течении 2-х часов.

Поляризацию электрода и соответствующие измерения осуществляли с помощью электрохимической рабочей станции марки ZIVE SP2 и персонального компьютера. Электрохимическая рабочая станция ZIVE SP2, включающая в себя потенциостат, импедансметр и ZRA в одном корпусе, предназначена для электрохимических исследований на постоянном и переменном токе. Система ZIVE оснащена высококачественным анализатором частотного отклика (FRA), обеспечивающим работу на частотах от 10мкГц до 1МГц. Пакет программ «Corrosion» ZIVE SP2 позволяет проводить исследования медленно текущих коррозионных процессов и проводить импедансные измерения для оценки коррозии с использованием соответствующего пакета программ EIS.

Импедансная спектроскопия проводилась в диапазоне частот от 100 кГц до 10 МГц, интервал развертки потенциала от 0,1 до 0,30 В с наложением синусоидального сигнала с амплитудой 5 мВ. Шаг потенциала составлял 10 мВ. Электродный потенциал изменялся линейно со временем. С помощью фильтра Фурье-преобразования после разложения отклика тока были получены классические потенциодинамические характеристики (рис. 1).

Анализ полученных поляризационных кривых стали X17H10T2M (рис. 1.) показал, что в диапазоне потенциалов от 0,10 до 0,2 В электрод находится в пассивном состоянии. При потенциалах положительнее 0,2 В наблюдается генерация и развитие метастабильных питтингов, а при потенциалах порядка 0,28 В происходит быстрый рост устойчивых питтингов.

Более четко фиксировать моменты перехода поверхности из пассивного состояния в состояние питтингообразования позволяют зависимости импеданс-потенциал (рис.2) и диаграмма Найквиста.

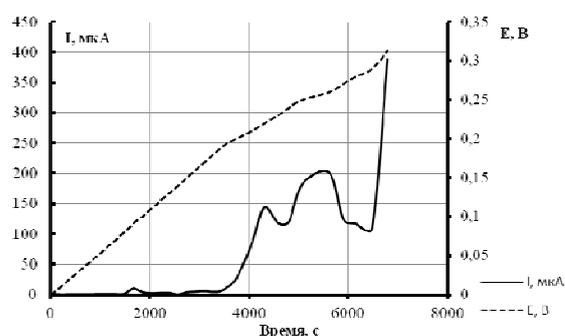


Рис. 1 - Зависимость значений тока от времени (сплошная линия) (левая шкала ординат) и значений потенциала от времени (правая шкала ординат, пунктирная линия)

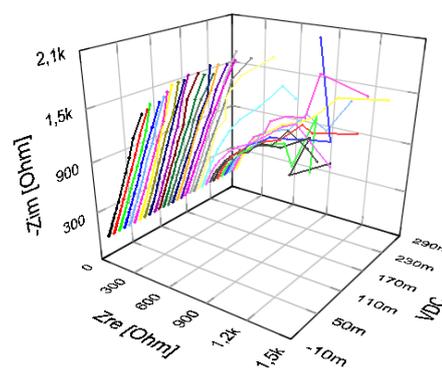


Рис. 2 - 3D график зависимости импеданс-потенциал стали X17H10T2M в растворе NaCl

Каждому диапазону изменений потенциалов соответствует своя оптимальная электрическая эквивалентная схема (табл.1.).

Таблица 1 - Подбор эквивалентной электрической схемы для различных стадий питтинговой коррозии

Значения потенциалов, мВ	Эквивалентная электрическая схема
0	
100	
200	
280	

Все оптимальные электрические эквивалентные схемы содержат сопротивление и компоненты постоянной фазы, схемы соединений которых зависят от потенциала.

Изменение электрической эквивалентной схемы отражает переход поверхности из области

пассивного состояния в область состояния питтингообразования, а также может использоваться для целей мониторинга.

Таким образом, для фиксации момента перехода поверхности из области пассивного состояния в область развития питтинговой коррозии можно использовать зависимости импеданс-потенциал, диаграммы Найквиста, либо то обстоятельство, что при этом переходе меняется оптимальная электрическая эквивалентная схема.

Результаты проведенного исследования показывают, что сочетание циклического потенциостатического метода с данными импедансной спектроскопии о состоянии поверхности исследуемых хромоникелевых сталей обеспечивает дополнительные возможности для опережающего мониторинга питтинговой коррозии.

Литература

1. Khatak, H.S Corrosion of Austenitic. Mechanism, mitigation and monitoring/ H.S Khatak, Baldev Raj // Alpha Science International Ltd. 2002. – P.385.
2. Городничий А.П. Качественный электрохимический метод оценки питтингостойкости высоколегированных сталей / А. П. Городничий, Е. В. Хабарова, А. И. Ефремкина // Защита металлов. - 1993. - Т.29, №1. - С. 44-49.
3. Ткачева, В.Э. Мониторинг пассивного состояния хромоникелевых сталей в хлоридсодержащих средах: автореф. дис....канд. тех. наук / В.Э. Ткачева. – Казань, 2009. –18 с.
4. Пат. 2382352 Российская Федерация, МПК 7 G01N17/02 Способ диагностирования аварийного состояния резервуаров [Текст]/ Журавлев Б.Л., Ткачева В.Э., Кайдриков Р.А.; заявитель и патентообладатель: ФБГОУ ВПО КНИТУ (RU). - № 2008151242; заявл. 26.02.2008; опубл. 23.12.2008. Бюл.№. 2.
5. Strutt, J. E. Recent developments in electrochemical corrosion monitoring techniques / J. E. Strutt, M. J. Robinson, W. N. Turner // Chem. Eng. – 1981. - №11. - P. 567-572.
6. С.С. Виноградова, В.Э. Ткачева, Б.Л.Журавлев, Р.А. Кайдриков, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 78 – 80 (2008)
7. S. Krakowiak, K. Darowicki, and P. Slepski, Impedance investigation of passive 304 stainless in pit pre-initiation state, *Electrochim. Acta*, 50(2005), No.13, p.2699.
8. M.A. Amin, S.S. Abd El Rehin, and E.E.F.El Sherbini, AC and DC studies of the pitting corrosion of Al in perchlorate solutions, *Electrochim. Acta*, 51(2006), No.22, p.4754.
9. J.L. Polo, E. Cano, and J.M. Bastidas, An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion, *J. Electroanal. Chem.*, 537(2002), No.1-2, p.183.
10. A. Kocijan, Č. Donik, and M. Jenko, Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions, *Corros. Sci.*, 49(2007), No.5, p.2083.
11. Y.M. Tang, Y. Zuo, and X.H. Zhao, The metastable pitting behaviors of mild steel in bicarbonate and nitrite solutions containing Cl⁻, *Corros. Sci.*, 50(2008), No.4, p.989.
12. Z. Jia, C. Du, C. Li, Z. Yi, X. Li, Study on pitting process of 316L stainless steel by means of staircase potential electrochemical impedance spectroscopy, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* V. 18, № 1, 2011, p. 48.

© С. С. Виноградова – канд. техн. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, vsvet@kstu.ru; А. Н. Ахметова – асс. той же кафедры, ma-anna87@mail.ru; Б. Л. Журавлев – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, bgur@kstu.ru.