

Гальванодинамическая поляризация является одним из простых и в то же время информативных методов исследования устойчивости пассивного состояния и склонности хромоникелевых сталей к питтинговой коррозии в хлоридсодержащих средах. Об особенностях коррозионно-электрохимического поведения хромоникелевых сталей судят по виду хронопотенциограмм и вольтамперных характеристик, на которых отражаются процессы зарождения и пассивации питтингов [1, 2]. Коррозионно-электрохимическое поведение стали 12X18H10T в условиях гальванодинамической поляризации рассмотрено в ряде работ [3, 4], в то же время объем информации о поведении других хромоникелевых сталей в этих условиях ограничен. Цель данной работы заключалась в исследовании особенностей коррозионно-электрохимического поведения конструкционной хромоникельмолибденовой стали 08X21H6M2T. Исследования проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в растворе 0,1 моль/л NaCl при комнатной температуре. Рабочая поверхность электродов составляла 20 см². В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ - ИМЗ, вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Исследования проводили в диапазоне плотностей тока от 1 до 15 мкА/см². В динамическом режиме на постоянную составляющую тока накладывали равную по амплитуде переменную составляющую. Экспериментальная установка состояла из потенциостата – гальваностата «IPC – Pro», генератора сигналов специальной формы Г6-27 и персонального компьютера. Типичные хронопотенциограммы гальваностатической (до наложения переменной составляющей тока) и гальванодинамической поляризации (0,6-0,001 Гц) для сталей 08X21H6M2T и 12X18H10T представлены на рис. 1. Вид хронопотенциограмм свидетельствует о том, что при выбранной плотности тока гальваностатической поляризации (5 мкА/см²) на поверхности исследуемых сталей появляются устойчивые питтинги. а) б) Рис. 1 – Хронопотенциограммы сталей 08X21H6M2T (а) и 12X18H10T (б) в растворе 0,1 моль/л NaCl в условиях гальваностатической и гальванодинамической поляризации при средней плотности тока 5 мкА/см². При включении высокочастотной (0,6 Гц) синусоидальной составляющей тока электрод продолжает находиться в локально-активном состоянии (развивается питтинг), колебания потенциала близки к синусоидальным (рис.1), а соответствующие вольтамперные кривые (рис. 2) имеют эллипсообразную форму (изменения тока опережают по фазе изменения потенциала). С понижением частоты переменной составляющей тока амплитуда флуктуаций потенциала возрастает за счет большего количества электричества, пропускаемого в каждом цикле поляризации. После достижения граничного значения частоты ($f_{гр}$) происходит изменение режима растворения сталей - переход к устойчивому динамическому равновесию процессов зарождения и репассивации питтингов (активно-пассивное состояние поверхности). Этот переход проявляется резким

увеличением амплитуды колебаний потенциала на хронопотенциограммах (рис. 1). Значения граничной частоты для рассматриваемых сталей зависят от средней плотности поляризующего тока. Для стали 12X18H10T переход из локально-активного состояния в активно-пассивное состояние осуществляется при $f_{гр}=0,02$ Гц (5 мкА/см²), $f_{гр}=0,1$ Гц (10 мкА/см²), $f_{гр}=0,2$ Гц (15 мкА/см²). Для стали 08X21H6M2T такой переход происходит при $f_{гр}=0,004$ Гц (1 мкА/см²), $f_{гр}=0,01$ Гц (5 мкА/см²), $f_{гр}=0,02$ Гц (10 мкА/см²). Для перевода электрода из локально-активного в активно-пассивное состояние, как правило, достаточно нескольких циклов колебаний тока при граничной частоте $f_{гр}$. При объяснении причин, вызывающих переход от одного режима растворения металла к другому, использовали известную теорию развития питтинга [5]. Считали, что при граничной частоте резкий рост амплитуды колебаний потенциала обусловлен возникновением внутри питтинга резистивного слоя, о чем свидетельствует линейный участок на вольтамперных кривых, который связан с падением потенциала на сопротивлении этого слоя. Увеличение амплитуды колебаний потенциала приводит к тому, что его значения попадают в область, где возрастает вероятность возникновения новых питтингов. Появление новых (конкурирующих) питтингов приводит к перераспределению тока и к снижению реальной плотности тока в устойчиво развивающемся питтинге. Это облегчает его пассивацию, а следовательно, и переход поверхности в активно-пассивное состояние, характеризующееся тем, что каждый период поляризации начинается в условиях пассивного состояния поверхности. В процессе возрастания и спада тока питтинги возникают, развиваются и репассивируются. Переход от локально-активного к активно-пассивному состоянию поверхности отражается на виде вольтамперных кривых (рис. 2, 3), на которых четко проявляются две области (рис. 3). Такая форма кривых свидетельствует о том, что часть цикла поляризации образец находится в локально-активном состоянии, а часть в пассивном. В первой области изменение потенциала опережает по фазе изменение тока, а во второй области они меняются местами. Значения потенциалов при одном и том же токе различаются как в первой области, так и во второй. В первой области выше лежат значения потенциала, соответствующие восходящей ветви тока, а во второй области его ниспадающей ветви. Различие в значениях потенциалов в первой области связано с тем, что возникшие на восходящей ветви тока питтинги развиваются, их активно растворяющаяся поверхность увеличивается, что приводит к снижению реальной плотности тока в питтинге на ниспадающей ветви тока при одной и той же его величине. Снижение плотности тока приводит к меньшим значениям потенциала электрода. Более высокие значения потенциалов второй области при обратном ходе кривой связаны с высокими токами в момент пассивации электрода и, следовательно, более быстрым зарядом емкости двойного слоя.

Рис. 2 – Вольтамперная кривая, соответствующая локально-активному режиму

растворения (08X21H6M2T; 5 мкА/см²; 0,2 Гц) II I Рис. 3 – Вольтамперная кривая, соответствующая активно-пассивному режиму растворения (08X21H6M2T; 5 мкА/см²; 0,008 Гц) Каждый новый цикл поляризации начинается, приблизительно, при одних и тех же значениях потенциала, а вольтамперные кривые достаточно хорошо воспроизводятся. Указанные обстоятельства свидетельствуют о том, что все подведенное в процессе гальванодинамической поляризации количество электричества расходуется на протекание электрохимических реакций, вследствие чего отсутствует накопление заряда на поверхности металла и процесс повторяется в одном и том же диапазоне потенциалов. Аналогично тому, как уменьшение частоты переменной составляющей тока переводит поверхность металла из локально-активного в активно-пассивное состояние, ее увеличение приводит к обратному переходу из активно-пассивного в локально-активное состояние. Отличие заключается в том, что переход из активно-пассивного в локально-активное состояние осуществляется при более высоких частотах. Для стали 08X21H6M2T переход из активно-пассивного в локально-активное состояние происходит при $f_{гр}=0,02$ Гц (1 мкА/см²), $f_{гр}=0,03$ Гц, (2 мкА/см²), $f_{гр}=0,03$ Гц (5 мкА/см²) , $f_{гр}=0,04$ Гц (10 мкА/см²). Полученные данные об особенностях коррозионно-электрохимического поведения сталей 08X21H6M2T и 12X18H10T в условиях гальванодинамической поляризации представляют интерес для формирования теоретической базы электрохимических методов защиты металлов от питтинговой коррозии, основанных на ее делокализации. Выводы 1. Исследована динамика локального растворения стали 08X21H6M2T в условиях гальваностатической и гальванодинамической поляризации. 2. Установлены значения граничных частот, при которых происходит переход от одного режима растворения сталей (локально-активного) к другому (активно-пассивному) и наоборот. 3. Рассмотрены причины, связывающие изменение частоты переменной составляющей тока со сменой режима растворения сталей.