

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_{minb} в течение промежутка времени t , превышающего по продолжительности инкубационный период питтинговой коррозии (продолжительность которого обычно меньше одного часа). После чего потенциал рабочего электрода разворачивают от порогового значения потенциала (E_{minb}) до потенциала разомкнутой цепи (E_{cor}) 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_{minb} . 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 K₃Fe(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 K₃Fe(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 вольтаперограммы, 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 12X18H10T 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.