

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 питтингостойкости (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 величиной 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.