

УДК 620.193

А. Н. Ахметова, Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова

АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ РЕЖИМА ЦИКЛИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО МЕТОДА

Ключевые понятия: «питтинговая коррозия», «циклический потенциостатический метод», «продолжительность импульса».

Рассмотрен метод циклического потенциостатического опережающего мониторинга пассивного состояния поверхности металла. Изложены рекомендации по выбору значений параметров режима мониторинга и оценке состояния поверхности металла в периоде поляризации.

Key-words: pitting corrosion, cyclic potentiostatic method, impulse duration.

The method of cyclic potentiostatic anticipatory monitoring of metal passive condition is considered. The recommendations of monitoring mode parameters values choice and estimation of metal surface condition during the periods of anticipatory monitoring is given.

Для обеспечения безопасности промышленного оборудования, эксплуатируемого в хлоридсодержащих средах, предложен метод гальванодинамического опережающего мониторинга, который основан на ужесточении условий эксплуатации образца-свидетеля [1]. Алгоритмы выбора параметров электрического режима для данного вида мониторинга описаны в работах [2, 3]. Одним из главных недостатков метода гальванодинамического опережающего мониторинга является то обстоятельство, что при пороговом значении потенциала, соответствующего выбранному минимальному запасу питтингостойкости электроды датчика находятся не продолжительное время, в то время как индукционный период питтинговой коррозии может быть продолжительным [2], кроме того высокая чувствительность потенциала к изменениям плотности тока в области пассивности металла, приводит к неустойчивому изменению потенциала. В работе [2] предложен циклический потенциостатический метод мониторинга пассивного состояния металла, обеспечивающий повышение достоверности результатов, по сравнению с гальванодинамическим методом, за счет поддержания постоянного значения заданного минимального запаса питтингостойкости и учета инкубационного периода питтинговой коррозии. Данный метод опережающего мониторинга [2] состоит в размещении датчика, состоящего из рабочего, вспомогательного электрода и электрода сравнения в коррозионной среде при пороговом значении потенциала, смещенном на заданную величину от коррозионного потенциала (минимальный запас питтингостойкости) в течение промежутка времени, превышающего инкубационный период зарождения питтингов. Регулируемыми характеристиками режима мониторинга являются пороговое значение потенциала и продолжительность импульса. Выбор порогового значения потенциала зависит от степени опасности последствий поражения питтинговой коррозией промышленного оборудования. Рекомендации о выборе продолжительности им-

пульса ограничиваются тем, что продолжительность импульса должна превышать инкубационный период времени, но в то же время желательно, чтобы продолжительность импульса была как можно короче, так как чем выше продолжительность импульса, тем в большей степени изменяются свойства поверхности образца-свидетеля и появляется их отличие от свойств поверхности оборудования.

Цель данной работы заключается в разработке рекомендаций по выбору значения продолжительности импульса и оценке состояния поверхности металла в периоды поляризации для метода циклического потенциостатического опережающего мониторинга.

Один из методов исследования характеристик процессов питтинговой коррозии в потенциостатических условиях основан на применении теории ансамбля случайных процессов [4,5], в котором для оценки различных режимов растворения металла рассчитывают временную зависимость отношения стандартного отклонения силы тока к его среднему значению и по углу наклона и характерным точкам временной зависимости оценивают состояние поверхности металла на всем протяжении потенциостатического импульса.

В динамике развития питтинговой коррозии выделяют три области: область пассивности, область существования метастабильных питтингов и область совместного существования метастабильных и стабильных питтингов.

Отслеживаемым состоянием в методе опережающего мониторинга является пассивное состояние, которое должно сохраняться на протяжении всего срока эксплуатации оборудования.

В процессе потенциостатической поляризации флуктуации тока в области пассивности характеризуют только электрохимические шумы. Во второй области электрохимические шумы прослеживаются на фоне изменения тока, характеризующего процессы зарождения и пассивации метастабильных питтингов. В третьей области происходит рост тока

связанный с развитием стабильных питтингов, на фоне которого наблюдаются флуктуации, отражающие процессы зарождения и пассивации метастабильных питтингов.

Исследование характерных видов временных зависимостей различных режимов растворения металла проведено на образцах нержавеющей стали 12Х18Н10Т (площадь поверхности электродов равна 10 см²) в потенциостатическом режиме поляризации в растворе 0,1 М NaCl в условиях естественной аэрации при смещении потенциала от стационарного значения на [25;400] мВ.

Для электрохимических измерений применяли электрохимическую рабочую станцию ZIVESP, подключенную к персональному компьютеру. Использовали стандартную электрохимическую ячейку ЯСЭ-2, электродом сравнения служил хлоридсеребрянный электрод марки ЭВЛ – 1МЗ, а в качестве вспомогательного электрода - платиновый электрод.

На хроноамперограммах наблюдаются флуктуации тока, отражающие наличие электрохимических шумов, соответствующих пассивному состоянию поверхности металла.

Полученная временная зависимость отношения стандартного отклонения силы тока к его среднему значению соответствует пассивному состоянию поверхности металла, т.к. этот участок временной зависимости практически параллелен оси времени.

При смещении потенциала на 200 мВ наблюдается рост тока и хроноамперограммы принимают вид [7].

Визуальный анализ хроноамперограмм не позволяет четко разделить моменты переходов между областью пассивности и областью развития метастабильных питтингов, а также областью развития метастабильных питтингов и областью совместного развития метастабильных и стабильных питтингов.

Четко выделить границы переходов между тремя режимами растворения позволяет временная зависимость отношения стандартного отклонения силы тока $\sigma(I)$ к его среднему значению $\langle I \rangle$.

На графике временной зависимости отношения стандартного отклонения силы тока $\sigma(I)$ к его среднему значению $\langle I \rangle$ прослеживаются три участка. Участок временной зависимости практически параллелен оси времени - данная область соответствует состоянию пассивности поверхности металла. Далее наблюдается тенденция к уменьшению значений указанного отношения, что соответствует области зарождения и пассивации метастабильных питтингов. Затем наблюдается тенденция к увеличению отношения стандартного отклонения силы тока к его среднему значению, указывающая на область формирования и развития стабильных и метастабильных питтингов.

Хроноамперограммы стали 12Х18Н10Т при смещении потенциала от стационарного значения на 400 мВ показаны на рис. 1.

Полученные временные зависимости отношения стандартного отклонения силы тока к его среднему значению показаны на рис.2.

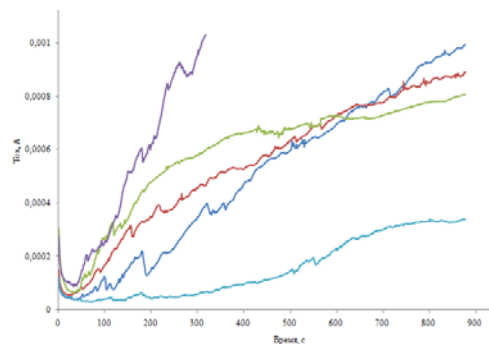


Рис. 1 - Хроноамперограммы стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 М NaCl в условиях естественной аэрации при смещении потенциала на 400 мВ

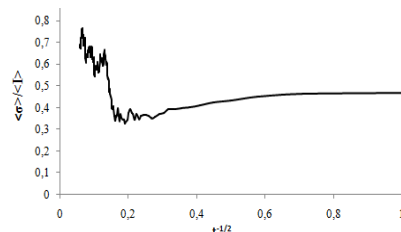


Рис. 2 - Временная зависимость отношения стандартного отклонения силы тока к его среднему значению

Увеличение смещения потенциала до 400 мВ приводит к наличию на временной зависимости двух характерных участков, что связано с наличием только двух режимов растворения: состоянием пассивности и режимом растворения поверхности металла вследствие совместного развития метастабильных и стабильных питтингов. Области пассивности соответствует линейный участок кривой (рис. 2) практически параллельный оси времени продолжительностью 5 с. Области совместного развития метастабильных и стабильных питтингов соответствует участок, на котором наблюдаются колебания временной зависимости с общей тенденцией к возрастанию.

Таким образом, по временной зависимости отношения стандартного отклонения силы тока к его среднему значению можно четко определить границы между режимами растворения металла: состоянием пассивности, областью формирования и пассивации метастабильных питтингов и областью совместного развития метастабильных и стабильных питтингов.

На основании проведенного исследования предложен алгоритм определения продолжительности импульса циклического потенциостатического метода мониторинга пассивного состояния, состоящий из следующих этапов:

1. Получение нескольких реализаций хроноамперограмм при значениях потенциалов смещенных на заданную величину от стационарного значения.
2. По полученным реализациям рассчитываются стандартные отклонения силы тока, и средние значения силы тока в каждый момент времени.
3. Рассчитывается отношение значений стандартного отклонения силы тока к его среднему значению.

4. Строится график временной зависимости отношения стандартного отклонения силы тока к его среднему значению $\langle \sigma \rangle / \langle I \rangle = f(t^{-1/2})$.

5. По углу наклона характерных участков временной зависимости оцениваются режимы растворения поверхности металла и границы между ними:

а. Если угол наклона практически равен нулю, то данная область соответствует области пассивности. Длительность линейного участка параллельного оси времени на графике временной зависимости соответствует продолжительности области пассивности.

б. Если угол наклона отличен от нуля и принимает положительное значение, тогда данная область соответствует развитию метастабильных питтингов. Длительность участка, на котором наблюдаются колебания временной зависимости с общей тенденцией к уменьшению соответствует продолжительности области развития метастабильных питтингов.

с. Если угол наклона отличен от нуля и принимает отрицательное значение, тогда данная область соответствует развитию стабильных питтингов. Участок, на котором наблюдаются колебания временной зависимости с общей тенденцией к увеличению соответствует области совместного развития метастабильных и стабильных питтингов.

6. На основе анализа временных зависимостей построенных для различных смещений потенциала от стационарного значения выбирается пороговое значение смещения потенциала, величина которого больше стационарного потенциала, но меньше минимального смещения потенциала при котором появляются метастабильные питтинги.

7. Время, соответствующее моменту перехода области пассивности в область развития метастабильных питтингов при минимальном смещении потенциала при котором на поверхности металла появляются метастабильные питтинги, выбирают в качестве значения продолжительности импульса циклической потенциостатической поляризации.

В качестве дополнительного метода позволяющего оценить состояние поверхности металла в процессе опережающего мониторинга так же можно использовать метод спектрального анализа [5], в котором принято, что каждый метастабильный или стабильный питтинг является независимым источником тока, а общая мощность может быть рассчитана в результате сложения мощностей каждого отдельного источника. По значениям спектральных плотностей мощности по току и потенциалу ($S_u(f)$, $S_i(f)$) рассчитывают модуль импеданса $Z(f)$ [6].

Типичные графики спектральной плотности для модуля импеданса в логарифмических координатах при сдвигах потенциала от 25 до 400 мВ имеют вид (рис.3).

График спектральной плотности (рис. 3а) для пассивного состояния поверхности отличается от других графиков отсутствием наклона кривой. На графиках спектральной плотности рис. 3б угол наклона отличен от нуля и принимает положительное значение, т.к. данные значения потенциала приводят к развитию на поверхности металлов питтингов.

Таким образом, четкое различие между графиками спектральных плотностей модуля импеданса для пассивного состояния поверхности от других состояний позволяет так же использовать этот метод для оценки состояния поверхности металла в методе опережающего мониторинга.

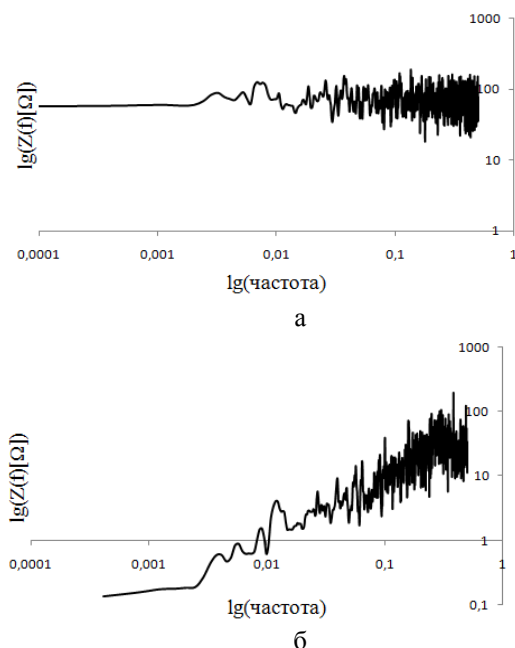


Рис. 3 - График спектральной плотности модуля импеданса при смещении потенциала на а) □ 25 мВ; б) □ 400 мВ

Выводы

1. Предложено использовать метод теории ансамбля случайных процессов для определения параметров режима циклического потенциостатического опережающего мониторинга.

2. Предложен алгоритм определения продолжительности импульса циклической потенциостатической поляризации на основе анализа временных зависимостей отношения стандартного отклонения силы тока к его среднему значению.

3. В качестве дополнительного метода для оценки сохранения пассивного состояния поверхности металла в процессе мониторинга предложено использовать метод спектральных плотностей для модуля импеданса.

Литература

1. Городничий А.П. Качественный электрохимический метод оценки питтингостойкости высоколегированных сталей / А. П. Городничий, Е. В. Хабарова, А. И. Ефремина // Защита металлов. 1993. - Т.29, №1. - С. 44-49.
2. Ткачева В.Э. Мониторинг пассивного состояния хромоникелевых сталей: дис. ... к-та техн. наук / В.Э. Ткачева— Казань, 2009. — 132 с.
3. Ткачева В.Э. Мониторинг коррозионного состояния хромоникелевых сталей / В.Э. Ткачева, Л.Р. Назмиева, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев // Вестник КГТУ.- 2006.- №3. — С. 150-153.
4. Williams, D. E. Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels. Modeling of the initiation and growth of pits at constant potential / D. E. Williams, C. Westcott, M.

Fleischmann//J. Electro-chem. Soc. - 1985. - V.132, № 8. - P. 1796-1804.
5. Williams, D. E. Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels. II. Measurements and interpretation of data at constant potential / D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann //J. Electro-chem. Soc. - 1985. - V.132, № 8. - P. 1804-1811.

6. Smulko, J. Methods of electrochemical noise analysis for investigation of corrosion processes / J. Smulko // Fluctuation and Noise Letters. – 2006. –V.6, №2. –P. 1-9.
7. Тазиева, Р.Ф. Применение теории ансамбля случайных процессов к анализу результатов имитационного моделирования питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях/ Тазиева Р.Ф.,Виноградова С.С., Журавлев Б.Л. // Вестник КГТУ. 2014. – Т.17. -№5. – С. 279-282.

© **А. Н. Ахметова** – асс. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ; **Р. Ф.Тазиева** – асп. той же кафедры, ram89_89@mail.ru; **С. С. Виноградова** – канд. техн. наук, декан ФХТ КНИТУ, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, vsvet@kstu.ru.

© **A. N. Akhmetova** – assistant department of electrochemical engineering KNRTU, **R. F. Tazieva** – postgraduate department of electrochemical engineering KNRTU, ram89_89@mail.ru; **S. S. Vinogradova** – PhD, dean of chemical technology faculty KNRTU, associate professor department of electrochemical engineering KNRTU, vsvet@kstu.ru.