

УДК 541.138.2

ОЦЕНКА СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ AISI 1016 АНАЛИЗОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ И МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ОМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

© 2021 г. К. В. Рыбалка^{а, *}, Л. А. Бекетаева^а, А. Д. Давыдов^{а, **}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: tamaison2000@yandex.ru

**e-mail: alexdavydov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.10.2019 г.

После доработки 06.02.2020 г.

Принята к публикации 04.06.2020 г.

На примере исследования коррозии стали AISI 1016 в растворе HCl рассмотрены возможности различных методов определения токов коррозии. Методом измерения омического сопротивления исследуемого образца определена скорость коррозии стали в отсутствие поляризации. Показано, что применение метода итераций при анализе потенциодинамических кривых вблизи коррозионного потенциала позволяет избежать осложнений, связанных с применением метода тафельской экстраполяции в отсутствие хорошо выраженных тафельских участков на этих кривых.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, ток коррозии, омическое сопротивление, тафельская экстраполяция, метод итераций

DOI: 10.31857/S0424857021010096

ВВЕДЕНИЕ

В электрохимической практике при определении скорости коррозии металлов широко используется метод тафельской экстраполяции [1–12]. Главное достоинство его использования заключается в возможности быстрого определения тока коррозии. Несомненным преимуществом этого метода является также возможность исследовать как активно корродирующие, так и коррозионностойкие материалы. Вместе с тем следует отметить ряд ограничений этого метода. Его использование предполагает протекание только одной реакции в рассматриваемой области потенциалов. Таким образом, уравнения, лежащие в основе метода, строго говоря, могут быть не применимы при исследовании сплавов [1–3] и в том случае, когда в исследуемой системе присутствует несколько деполяризаторов (например, ионы водорода и растворенный кислород). Кроме того, для точного определения коррозионного тока необходимо, чтобы линейный участок на экспериментальной кривой охватывал не менее одного порядка по току [2]. Однако это требование далеко не всегда выполняется на практике. Применение метода тафельской экстраполяции может оказаться невозможным из-за отсутствия на поляризационных кривых четко выраженного прямолинейного участка. В работе [3] сопостав-

лены скорости коррозии нескольких электрохимических систем, определенные методом тафельской экстраполяции и рядом независимых методов, получены близкие значения скорости коррозии. В [4] приведены результаты определения скорости коррозии углеродистой стали в растворах HCl методом тафельской экстраполяции, весовым методом и анализом раствора. Было показано, что в приведенных примерах скорости коррозии, определенные весовым методом и анализом раствора, находятся в хорошем согласии. Скорость коррозии, определенная методом тафельской экстраполяции, в этом случае оказалась значительно выше. Для 1 М раствора HCl скорости отличались более чем в 5 раз. Авторы [4], отмечая достоинства тафельского метода при необходимости быстрого определения скорости коррозии, считают необходимым одновременное их сравнение с результатами, полученными весовым методом.

При наличии хорошо выраженного тафельского участка только на одной катодной или анодной ветви поляризационной кривой допускается экстраполяция только этого участка [3, 6]. Чаще в таких случаях тафельские участки бывают на катодной ветви.

Тафельские участки характеризуют кинетику только одной катодной или анодной реакции, так

как лежат на таком расстоянии от коррозионного потенциала $E_{\text{корр}}$, когда можно пренебречь не основной в данном интервале потенциалов реакцией. Большое удаление тафелевского участка кривой от $E_{\text{корр}}$ может привести к ошибочному определению тока коррозии из-за возможного отличия состояния поверхности на этом участке от того, что имеет место при $E_{\text{корр}}$ [6, 11]. Вблизи $E_{\text{корр}}$ лежат участки поляризационных кривых, отвечающие одновременному протеканию катодных и анодных реакций.

В “методе поляризационного сопротивления” определяется наклон линейных участков поляризационных кривых, примыкающих к $E_{\text{корр}}$, в области потенциалов, не превышающей ± 10 мВ [6]. Однако для определения плотности коррозионного тока по величине поляризационного сопротивления необходимо знать анодный и катодный тафелевские наклоны.

В ряде работ [10, 11] для определения плотности коррозионного тока проводилось одновременное определение поляризационного сопротивления и тафелевских наклонов при анализе участков поляризационных кривых в области потенциалов, охватывающих как линейную область, так и некоторую начальную нелинейную область. Анализ результатов проводился с применением метода фитинга.

В настоящей работе при исследовании коррозионного поведения стали AISI 1016 в 0.1 М растворе HCl сопоставлены возможности метода тафелевской экстраполяции и независимого метода определения скорости коррозии – метода измерения омического сопротивления исследуемого образца. Рассмотрены также возможности метода итерации, как альтернативы тафелевскому методу, в тех случаях, когда на поляризационных кривых не удается выделить тафелевские области.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Были исследованы образцы проволоки из стали AISI 1016 диаметром 0.8 мм. Химический состав стали приведен в табл. 1.

Все измерения проведены в 0.1 М растворе HCl марки “ос. ч.” в дистиллированной воде при свободном доступе воздуха при температуре 25°C. Исследуемые образцы предварительно выдерживали в рабочем растворе в течение 48 ч для стабилизации состояния их поверхности. Потенциал образца отсчитывался относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода.

Таблица 1. Химический состав стали AISI 1016

Элемент	C	Mn	P	S	Fe
мас. %	0.13–0.18	0.60–0.90	≤0.040	≤0.050	>98

Потенциодинамические кривые регистрировали при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Как при анодной, так и при катодной поляризации измерения начинали от коррозионного потенциала. Поляризация проволоочного образца при проведении потенциодинамических измерений и при исследованиях методом измерения омического сопротивления осуществлялась с помощью потенциостата типа IPC2000 Pro (НПП ЭКОНИКС, Россия). В последнем случае исследуемый образец выдерживали при заданном потенциале и одновременно регистрировали протекающий ток. Последующим интегрированием тока определяли количество электричества Q , затраченное за время поляризации. До начала поляризации и после ее завершения измеряли сопротивление образца и рассчитывали изменение радиуса проволоки под влиянием анодной поляризации. На основе этих данных с учетом плотности образца определяли количество растворенного металла.

При измерениях сопротивления исследуемого образца ток заданной величины от генератора постоянного тока БП-49 делится на две равные части, проходя через одинаковые резисторы, сопротивление которых на 3 порядка превышает сопротивление исследуемого образца. Обе составляющие тока проходят через исследуемый образец, помещенный в сосуд с электролитом и через вспомогательный резистор, аналогичный исследуемому образцу, и расположенный на внешней стороне сосуда. Точки, проходящие через исследуемый образец и вспомогательный резистор, протекают в противоположных направлениях, благодаря чему разности потенциалов на исследуемом образце и вспомогательном резисторе компенсируют друг друга. Это позволяет измерять небольшие изменения в сопротивлении исследуемого образца, обусловленные уменьшением его диаметра в процессе коррозии. Разность потенциалов измерялась с помощью универсального вольтметра В7-21А. Зная изменение разности потенциалов $\Delta u(t)$ и ток i , легко определить изменение во времени сопротивления образца $\Delta R(t) = \Delta u(t)/i$, находящегося в электролите. Зависимость радиуса проволоки $r(t)$ от времени ее пребывания в электролите определяется следующим соотношением:

$$r(t) = \left[\frac{1}{r_0^2} + \frac{\pi \Delta R(t)}{\rho L} \right]^{-1/2}, \quad (1)$$

где r_0 – исходный радиус проволоки, L – ее длина, $\Delta R(t)$ – изменение ее сопротивления, обусловленное коррозией, ρ – удельное сопротивление стали. Зная изменение радиуса проволоки, легко рассчитать уменьшение массы образца ΔM за указанный выше период:

$$\Delta M = \pi(r_1^2 - r_2^2)Lg, \quad (2)$$

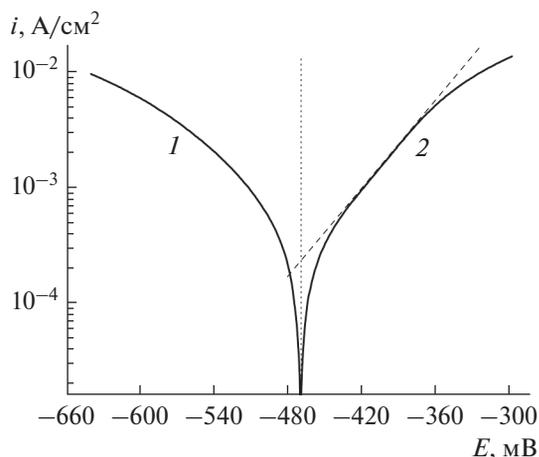


Рис. 1. Катодная (1) и анодная (2) потенциодинамические кривые (скорость развертки потенциала 1 мВ/с), полученные на стали AISI 1016 в 0.1 М растворе HCl.

где r_1 и r_2 — радиус проволоки в начале и в конце периода поляризации, L — длина образца, g — плотность металла, равная 7.7 г/см^3 . Методика измерения сопротивления образца и расчетов подробнее описана авторами ранее [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены катодная и анодная поляризационные кривые, полученные в 0.1 М растворе HCl.

На анодной кривой наблюдается хорошо выраженный линейный участок, охватывающий порядок изменения тока по величине. Выделить прямолинейный участок на катодной кривой не представляется возможным, подобные поляризационные кривые часто встречаются в электрохимической практике. Это может быть связано с диффузией деполаризатора [14] или с одновременным восстановлением на электроде растворенного кислорода и ионов водорода [15]. В этом случае уравнение (3), которое лежит в основе

$$i = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{b_c}\right) - \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E}{b_a}\right) \right] \quad (3)$$

применения метода тафельской экстраполяции при определении скорости коррозии [6], очевидно, неприменимо.

Как следует из рис. 1, экстраполяция четко выраженного линейного участка на анодной кривой до потенциала коррозии дает величину плотности тока коррозии $2.4 \times 10^{-4} \text{ А/см}^2$.

Одновременно мы провели определение коррозионного тока независимым методом, методом измерения омического сопротивления, который можно рассматривать как разновидность весового

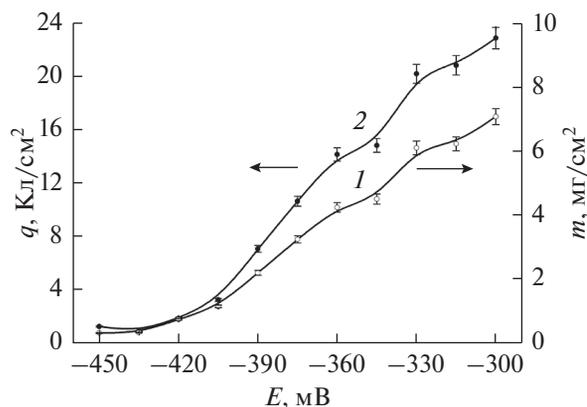


Рис. 2. Зависимость массы растворенной в 0.1 М HCl стали AISI 1016 (1) и количества электричества (2) от потенциала. Время поляризации при каждом потенциале — 1 ч.

метода определения скорости коррозии. Вместе с тем метод измерения омического сопротивления отличается от традиционного весового метода тем, что продукты реакции, скапливающиеся на поверхности исследуемого образца, не влияют на результат, естественно, если их электропроводность существенно ниже электропроводности исследуемого металла. Этот метод позволяет следить за изменением скорости коррозии образца в течение длительного времени без его извлечения из раствора.

На рис. 2 приведены зависимости массы растворенной стали AISI 1016, полученные методом измерения омического сопротивления образца, и затраченного на это количества электричества от потенциала.

Количество электричества рассчитано интегрированием i, t -кривых, полученных при поляризации образца. Во всех случаях время поляризации составляло 1 ч.

Отношение массы растворенной стали ΔM в процессе ее поляризации при заданном потенциале к количеству электричества ΔQ , затраченному на это растворение, позволяет определить электрохимический эквивалент стали $K = \Delta M / \Delta Q$. Зависимость электрохимического эквивалента стали от потенциала приведена на рис. 3. Перегиб вблизи потенциала -435 мВ , по-видимому, связан с тем, что это переходная область, в которой анодная и катодная составляющие суммарного тока близки по величине, после чего катодная составляющая уменьшается и ток становится полностью анодным.

Величина определенного таким образом электрохимического эквивалента стали AISI 1106 (0.29 мг/Кл), содержащей в своем составе более 98% железа, хорошо согласуется с величиной электрохимического эквивалента для чистого же-

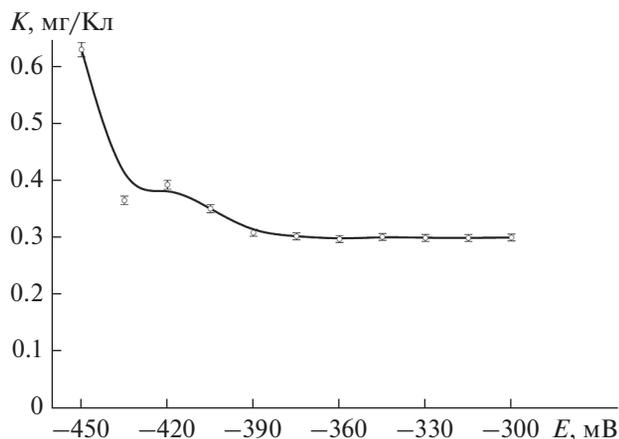


Рис. 3. Зависимость экспериментально определенного электрохимического эквивалента стали AISI 1106 от потенциала.

леза, равного 0.289 мг/Кл [16]. Электрохимический эквивалент сохраняет постоянное значение для потенциалов, превышающих -360 мВ. При более отрицательных потенциалах наблюдается рост эквивалента, обусловленный вкладом катодной составляющей тока поляризации, в результате чего величина количества электричества ΔQ , на которую необходимо разделить изменение массы ΔM для определения эквивалента, оказывается заниженной и полученная таким образом величина электрохимического эквивалента не соответствует реальной величине.

На рис. 4 приведена зависимость скорости растворения стали AISI 1016 от потенциала (включая потенциал коррозии, равный -466 мВ), определенная методом измерения сопротивления. Скорость растворения исследованной стали при коррозионном потенциале, как следует из приведенного выше рисунка, равна 7.1×10^{-5} мг см $^{-2}$ с $^{-1}$. Для того чтобы сравнивать полученные этим методом результаты с величиной коррозионного тока, определенной из данных, приведенных на рис. 1, скорость анодного растворения (рис. 4) была переведена в электрические единицы с использованием электрохимического эквивалента, полученного для исследуемой стали. Определенная таким образом плотность тока коррозии равна 2.4×10^{-4} А/см 2 . Ток, определенный методом измерения омического сопротивления, не зависит от каких-либо предположений о механизме протекающих на поверхности исследуемого образца процессов.

Отсутствие хорошо выраженного прямолинейного участка на катодной кривой указывает на неприменимость уравнения (3) и, соответственно, метода тафелевской экстраполяции для определения коррозионного тока. Такая форма кривой может быть обусловлена влиянием мас-

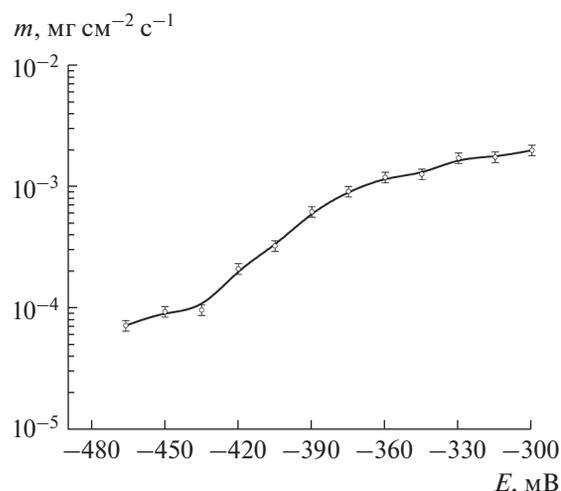


Рис. 4. Зависимость скорости растворения стали AISI 1016 от потенциала.

сопереноса в катодной области потенциалов. Уравнение (4) позволяет рассчитать величину тока коррозии при протекании электрохимического процесса в смешанном режиме, с учетом влияния диффузии деполяризатора (i_d) на протекание катодного процесса [17]. Уравнение (4) учитывает одну катодную реакцию. В присутствии двух катодных реакций (восстановление растворенного в электролите кислорода и ионов гидроксония), как нами было показано ранее [15], на катодной кривой наблюдаются два довольно четко выраженных прямолинейных участка. В нашем случае при использовании разбавленного раствора кислоты доминирующей катодной реакцией является, по-видимому, восстановление кислорода. Именно эта реакция учитывается в уравнении (4).

$$i = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{b_a}\right) - \frac{i_{\text{corr}} i_d \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E}{b_c}\right)}{i_d - i_{\text{corr}} + i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E}{b_c}\right)}. \quad (4)$$

На рис. 5 представлена экспериментальная катодная кривая (рис. 1, кривая 1) и кривая, рассчитанная с использованием уравнения (4). Расчет параметров вблизи потенциала коррозии осуществлялся методом итераций с использованием функции genfit из пакета программ MATHCAD [14].

Как следует из рисунка, экспериментальная и рассчитанная кривые полностью совпадают в рассмотренной области потенциалов. В области катодных потенциалов вблизи потенциала коррозии содержится информация как о катодном процессе, протекающем на электроде, так и об анодном процессе растворения сплава. Определенная в этом интервале потенциалов методом итераций

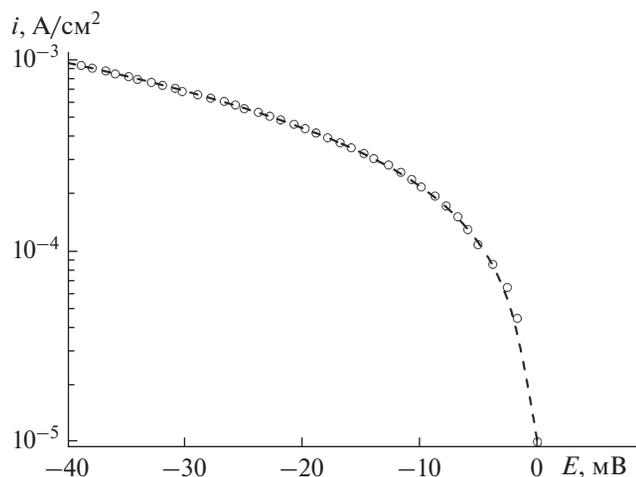


Рис. 5. Зависимость плотности тока при поляризации электрода из стали AISI 1016 в 0.1 М растворе HCl от потенциала: кружки – экспериментальные данные, штрихованная линия – расчет.

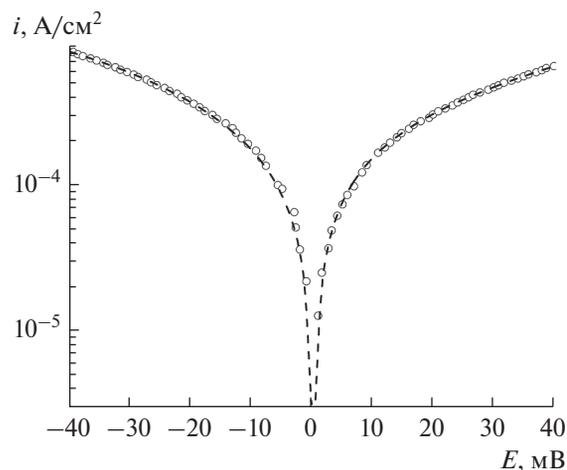


Рис. 6. Зависимость плотности тока при поляризации электрода из стали AISI 1016 в 0.1 М растворе HCl от потенциала: кружки – экспериментальные данные, штрихованная линия – расчет.

плотность тока коррозии равна 2.46×10^{-4} А/см², величины $\beta_a = 2.3b_a$ и $\beta_c = 2.3b_c$ равны соответственно 44 и 52 мВ/декаду.

Ток коррозии, определенный этим методом, отличается менее чем на 2% от величины тока коррозии, определенного методом измерения сопротивления (2.4×10^{-4} А/см²) и методом экстраполяции анодной кривой (2.4×10^{-4} А/см²).

Такая же величина тока коррозии была получена с учетом уравнения (4) при использовании метода итерации в интервале потенциалов, включающем катодную и анодную кривые (рис. 6) вблизи коррозионного потенциала (–40...40 мВ).

Плотность тока коррозии, рассчитанная из данных, представленных на рис. 6, равна 2.46×10^{-4} А/см², величины β_a и β_c равны, соответственно, 91 и 52 мВ/декаду. Как и при обсчете только катодной кривой, так и при рассмотрении обеих кривых вблизи коррозионного потенциала, величины коррозионного тока и коэффициента β_c совпадают. Величина коэффициента β_a , полученная из данных, представленных на рис. 6, оказалась в 2 раза больше, чем та, что определена при рассмотрении только катодной кривой. Это объясняется тем, что при анализе только катодной

кривой содержится недостаточно информации об анодном процессе для точного определения β_a . Результаты расчета параметров коррозионного процесса представлены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что даже в отсутствие четко выраженных линейных участков на поляризационной кривой учет массопереноса деполяризатора позволяет определить ток коррозии методом итерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально определен электрохимический эквивалент стали AISI 1016 (0.29 мг/Кл), который оказался очень близким к электрохимическому эквиваленту железа при растворении его в виде соединения Fe²⁺ 0.289 мг/Кл).

Методом измерения омического сопротивления исследуемого образца определена скорость коррозии стали в отсутствие поляризации образца, которая в электрических единицах составила 2.4×10^{-4} А/см².

Анализ полученных анодной и катодной поляризационных кривых в широкой области потенциалов показал, что только анодная кривая имеет

Таблица 2. Параметры коррозионного процесса, определенные разными методами

Параметр	Метод омического сопротивления	Тафелевский метод, анодная кривая	Метод итераций, катодная кривая	Метод итераций, обе кривые
$i_{\text{корр}}$, А/см ²	2.4×10^{-4}	2.4×10^{-4}	2.46×10^{-4}	2.46×10^{-4}
β_c , мВ			52	52
β_a , мВ		78	44	91

тафелевский участок. Экстраполяция этого участка до потенциала коррозии дала величину тока коррозии 2.4×10^{-4} А/см².

Катодная поляризационная кривая не имеет тафелевского участка. Применение уравнения для определения коррозионного тока в условиях смешанной кинетики вблизи потенциала коррозии и метода итераций позволило получить практически совпадающими рассчитанную таким образом и экспериментальную катодные поляризационные кривые. Полученная при этом плотность коррозионного тока составила 2.46×10^{-4} А/см², менее чем на 2% отличающуюся от полученной тафелевской экстраполяцией анодного тафелевского участка и методом измерения омического сопротивления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gileadi, E. and Kirowa-Eisner, E., Some observations concerning the Tafel equation and its relevance to charge transfer in corrosion, *Corrosion Sci.*, 2005, vol. 47, p. 3068.
- Harvey, J., Flitt, D., and Schweinsberg, P., A guide to polarization curve interpretation: deconstruction of experimental curves typical of the Fe/H₂O/H⁺/O₂ corrosion system, *Corrosion Science*, 2005, vol. 47, p. 2125.
- McCafferty, E., Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corrosion Science*, 2005, vol. 47, p. 3202.
- Poorqasemi, E., Abootalebi, O., Peikari, M., and Haqdar, F., Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions, *Corrosion Sci.*, 2009, vol. 51, p. 1043.
- Mansfeld, F., *The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents*, in *Advances in Corrosion Science and Technology*, Fontana, G. and Staehle, R.W., Eds, N.Y.: Plenum Press, 1976, vol. 6, ch. 2, p. 163.
- Кеше, Г., *Коррозия металлов*. М.: Металлургия. 1984. [Kaesche, H., *Die Korrosion der Metalle*, Berlin: Springer, 1979].
- Stansbury, E.E. and Buchanan, R.A., *Fundamentals of the Electrochemical Corrosion*. Materials Park. Ohio: ASM International, 2000. Ch. 6.
- McCafferty, E., *Introduction to Corrosion Science*, N.Y.: Springer, 2010. Ch. 7.
- Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D.W., and Buchheit, R.G., *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. N.Y.; Basel: Marcel Dekker, Inc. 2003. Ch. 2.
- Oldham, K.B. and Mansfeld, F., Corrosion rates from polarization curves: a new method, *Corros. Sci.*, 1973, vol. 13, pp. 813.
- Mansfeld, F., Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and Tafel slopes from polarization resistance measurements, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, p. 515.
- Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А., Давыдов, А.Д. Оценка коррозионного тока по результатам анализа поляризационных кривых. Режим электрохимической кинетики. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 122. [Rybalka, K.V., Beketaeva, L.A., and Davydov, A.D., Estimation of corrosion current by the analysis of polarization curves: electrochemical kinetics mode, *Russ. J. Electrochem*, 2014, vol. 50, p. 108.]
- Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А., Давыдов, А.Д. Определение скорости коррозии стали AISI 304 в растворах HCl методом измерения омического сопротивления исследуемого образца. *Электрохимия*. 2019. Т. 54. С. 1147. [Rybalka, K.V., Beketaeva, L.A., and Davydov, A.D., Determination of AISI 304 steel corrosion rate in the HCl solutions by the method of measuring specimen ohmic resistance, *Russ. J. Electrochem*, 2019, vol. 55, p. 920.]
- Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А., Давыдов, А.Д. Определение коррозионного тока при равномерной коррозии в условиях смешанной кинетики. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 437. [Rybalka, K.V., Beketaeva, L.A., and Davydov, A.D., Determination of corrosion current in general corrosion under the conditions of mixed kinetics, *Russ. J. Electrochem*, 2014, vol. 50, p. 390.]
- Рыбалка, К.В., Бекетаева, Л.А., Давыдов, А.Д. Катодная составляющая коррозионного процесса: поляризационная кривая с двумя тафелевскими участками. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 523. [Rybalka, K.V., Beketaeva, L.A., and Davydov, A.D., Cathodic component of corrosion process: polarization curve with two tafel portions, *Russ. J. Electrochem*, 2018, vol. 54, p. 456.]
- Hering, C. and Getmah, F.H., *Standard Table of Electrochemical Equivalents and their Derivatives*, N.Y., 1917.
- Nagy, Z. and Thomas, D.A., Effect of mass transport on the determination of corrosion rates from polarization measurements, *J. Electrochem. Soc*, 1986, vol. 133, p. 2013.