

УДК 620.193

Влияние знакопеременной поляризации на коррозию и наводороживание углеродистой стали в хлоридных растворах с рН близким к нейтральному

А.А. Рыбкина,* К.В. Мизитов и А.И. Маршаков

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071,
Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

**E-mail: aa_rybkina@mail.ru*

Аннотация

Значительные флуктуации потенциала катодной защиты под действием блуждающих токов приводят к образованию локальных видов коррозии стальных сооружений, эксплуатирующихся в грунтах и морской воде. Флуктуации потенциала, индуцированные источниками как переменного, так и постоянного тока, могут моделироваться циклированием прямоугольной ступени потенциала. В данной работе изучено влияние знакопеременной циклической поляризации (ЦИП) на общую и локальную коррозию углеродистой стали в 3,5% растворе NaCl с боратным буфером (рН 6.7) и без него. Уменьшение потенциала катодного полупериода ($E_{\text{кат}}$) ЦИП тормозит общую коррозию и ускоряет локальную коррозию стали в обоих растворах, что связано с увеличением количества водорода в металле. Увеличение продолжительности катодного полупериода ЦИП увеличивает плотность и суммарную площадь питтингов при менее отрицательных значениях $E_{\text{кат}}$. При более отрицательных $E_{\text{кат}}$ увеличение продолжительности катодной поляризации снижает интенсивность локальной коррозии стали в небуферированном хлоридном растворе. Этот эффект объяснен блокированием центров зарождения питтингов на поверхности металла слоем продуктов растворения стали, образующихся в приэлектродном слое электролита с высоким рН.

Ключевые слова: малоуглеродистая сталь, знакопеременная поляризация, питтинговая коррозия, наводороживание металла.

Поступила в редакцию 17.06.2024 г.; После доработки 23.06.2024 г.; Принята к публикации 25.06.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-111-130](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-111-130)

Введение

Одной из основных причин разрушения стальных конструкций, эксплуатирующихся в грунтах или в морской воде, является коррозия металла под действием блуждающих токов. Катодная защита сооружений не всегда может препятствовать развитию этого вида коррозии. Значительные флуктуации потенциала катодной защиты под действием блуждающих токов приводят к образованию локальных видов коррозии сталей: питтингов [1–5] и, возможно, коррозионных трещин [6–10]. При наличии блуждающих токов улучшение качества изоляционного покрытия также не является гарантией сохранности металлических конструкций, поскольку уменьшение числа и размеров сквозных дефектов покрытия приводит к увеличению плотности тока, протекающего через границу металл/электролит, и это может ускорять рост коррозионного дефекта.

Как правило, различают действие блуждающих токов от источников постоянного напряжения (DC коррозия) и токов, индуцированных источниками переменного напряжения, прежде всего, высоковольтными линиями электропередач (AC коррозия) [11]. Вместе с тем, величина и полярность блуждающего тока от источников постоянного напряжения может изменяться во времени, что при катодной защите конструкции приводит к флуктуациям потенциала, и его мгновенное значение может становиться как положительнее, так и отрицательнее потенциала свободной коррозии стали [12, 13]. В связи с этим, флуктуации потенциала во времени, индуцированные источниками как переменного, так и постоянного тока, моделировались прямоугольными импульсами потенциала. Данный метод моделирования блуждающих токов применялся в различных вариантах и, соответственно, получил различные названия: anodic transient test after cathodic protection [14–16], square wave polarization (SWP) [17–22], циклирование импульса потенциала (ЦИП) [23]. ЦИП является вариантом SWP, в котором скачок потенциала происходит между его катодным и анодным значениями.

Моделирование блуждающих токов прямоугольными импульсами потенциала позволяет не учитывать нефарадеевские емкостные токи, доля которых в общем токе в случае синусоидального изменения тока (или напряжения) может быть весьма значительна. Следовательно, можно получить однозначную связь между амплитудой импульса потенциала и алгебраической суммой скоростей фарадеевских процессов, протекающих на электроде. При этом необходимо учитывать квазиёмкостные токи, которые связаны с окислением металла в анодном импульсе потенциала и восстановлением оксида – в катодном импульсе. Однако квазиёмкостные токи появляются и при синусоидальном изменении потенциала электрода [24].

При прямоугольных импульсах потенциала так же, как при действии переменного тока, наблюдается образование питтингов [14–23]. Локальный характер коррозии сталей может быть объяснен значительным увеличением рН приэлектродного слоя раствора при протекании катодного тока. В щелочной среде

при наложении анодного потенциала может происходить пассивация металла. Если амплитуда скачка потенциала и продолжительность анодного транзистента превышают критические значения, то происходит пробой пассивной пленки и сталь растворяется локально [14–17]. Данные представления согласуются с механизмом АС коррозии трубных сталей в грунте [1, 11]. Однако питтинги образуются по поверхности трубной стали при циклировании потенциала между его значениями значительно меньшими, чем потенциал питтингообразования [18–23]. Кроме того, питтинги образуются и в смеси модельного грунтового электролита с буферным раствором [24]. Эти эффекты показывают, что объяснение образования питтингов на пассивной поверхности стали в анодный полупериод SWP не является универсальным.

Локальное растворение трубной стали в модельном грунтовом электролите под действием SWP было объяснено сдвигом потенциала двойного электрического слоя в положительную сторону [21–23]. Было показано, что плотность питтингов увеличивается с ростом частоты [22] и амплитуды [23] SWP. Большинство коррозионных питтингов образуется в стальной матрице, а не во включениях, поскольку при флуктуации E стальная матрица является анодом, а на неметаллических включениях может протекать катодная реакция [21–23]. Надо отметить, что данные представления не учитывают возможность появления питтингов в результате абсорбции атомов водорода и образования очагов высокого давления в стальной матрице [26]. Было показано, что плотность питтингов возрастает при увеличении продолжительности катодного полупериода циклического импульса потенциала и при введении в электролит промотора абсорбции водорода (тиомочевина) [24]. Анодный ток, появляющийся после переключения потенциала с катодного на анодное значение, может определяться скоростью экстракции и ионизации водорода из железа [27], и интенсивность локальной коррозии стали коррелируют с величиной анодного тока при SWP [24].

Вместе с тем, абсорбированный металлом водород может тормозить анодное растворение железа [27, 28]. По-видимому, атомы водорода, переходя из абсорбированного состояния в адсорбированное, блокируют центры растворения металла подобно атомам кислорода, галогенид-ионам и различным органическим ингибиторам. Следовательно, адсорбированный водород может оказывать двойное действие на растворение железа и сталей: способствовать образованию питтингов, но тормозить активное растворение металла.

Таким образом, скорость коррозии сталей при SWP может зависеть от ряда эффектов: 1) увеличения приэлектродного pH и пассивации электрода, 2) неравновесного состояния двойного электрического слоя, 3) количества абсорбированного металлом водорода. Несомненный интерес представляет определить: какой из этих эффектов является преобладающим при различных режимах поляризации металла и различном составе раствора.

Цель настоящей работы – изучить влияние знакопеременной поляризации на общую и локальную коррозию низкоуглеродистой стали, а также на скорость внедрения водорода в металл, в буферированном и небуферированном хлоридных растворах с рН, близким к нейтральному.

Материалы и методы

В работе использовали образцы, изготовленные из тонкого листа стального проката марки 08кп. Химический состав стали представлен в Таблице 1. Размер образца $20 \times 25 \times 0.1$ мм. Токоподводом к электроду служила полоса фольги из той же марки стали. Электрический контакт осуществлялся путем соединения электрода и токоподвода в зажиме из инертного материала, который полностью погружался в раствор, чтобы избежать коррозионных потерь электрода на границе с воздухом. Поверхность электрода зачищали наждачной бумагой марки «0» (зернистость Р600), отмывали в ультразвуковой ванне «Сапфир – 0,8 ТЦ» в смеси $C_2H_5OH:C_7H_8O = 1:1$ в течение 10 мин, затем промывали дистиллированной водой и сушили. После погружения в раствор электролита электрод поляризовали при $E = -0,65$ В (н.в.э.) в течение 10 мин для удаления поверхностной воздушно-оксидной пленки.

Таблица 1. Химический состав стали 08кп.

Легирующий элемент	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As	Fe
мас. %	0,05	0,03	0,25	0,25	0,04	0,035	0,1	0,25	0,08	баланс

Рабочими растворами были 3,5% мас. водный раствор NaCl (раствор NaCl) и раствор с той же концентрацией NaCl, приготовленный на фоне боратного буфера с рН 6,7 (раствор NaCl+ББ). Состав боратного буфера: 0,4 М $H_3BO_3 + 5,5$ мМ $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$. Поляризационные кривые, полученные в данном растворе на железе и углеродистой стали, ранее описаны [26, 29]. Все растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистилляте. Опыты проводили при комнатной температуре $20 \pm 2^\circ C$.

Поляризацию электрода проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными анодными и катодными пространствами с помощью потенциостата IPC Pro MF (Вольта, Санкт-Петербург, Россия). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод и хлорсеребряный электрод как электрод сравнения. Все потенциалы в работе даны относительно нормального водородного электрода. Время отработки потенциала с точностью 1 мВ не более $5 \cdot 10^{-4}$ с. Потенциал анодного полупериода ЦИП (E_a) был всегда равен $-0,3$ В, потенциал катодного полупериода ($E_{кат}$) был $-0,6$, $-0,8$, $-1,05$ и $-1,15$ В. Продолжительность катодного полупериода ЦИП ($\tau_{кат}$) составляла 10, 33, 100 или 1000 мс. Продолжительность анодного полупериода (τ_a) – 10 мс. Число циклов ЦИП во всех

опытах было одинаковым (10^6 циклов) и, следовательно, суммарная продолжительность анодной поляризации электрода была 10^4 с.

Полученные при ЦИП результаты сравнивались с данными, полученными при потенциостатической ($-0,3$ В) поляризации электрода, продолжительность которой также была 10^4 с. Потенциал коррозии стали ($E_{\text{кор}}$) в небуферированном и буферированном растворах NaCl составляет -0.46 ± 0.01 В и -0.42 ± 0.01 В, соответственно. Принципиальная схема изменения потенциала в рамках ЦИП показана на Рисунке 1.

Потерю массы образцов при ЦИП ($K_{\text{имп}}$) и при потенциостатической поляризации образца ($K_{\text{стац}}$) определяли гравиметрическим методом, используя аналитические весы AF-R220CE (SHINKO DENSHI Co. Ltd. (Vibra) Япония). Продукты коррозии с образца после испытаний удаляли раствором HCl (1:1) с добавкой уротропина (0,5% $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), затем образец промывали в дистиллированной воде, высушивали фильтровальной бумагой. Вычисляли потерю массы образцов на единицу площади по уравнению (1):

$$K_{\text{имп}}(K_{\text{стац}}) = \frac{m_0 - m_1}{S}, \quad (1)$$

где m_0 – масса образца до испытаний, m_1 – масса образца после удаления продуктов коррозии, S – площадь поверхности образца.

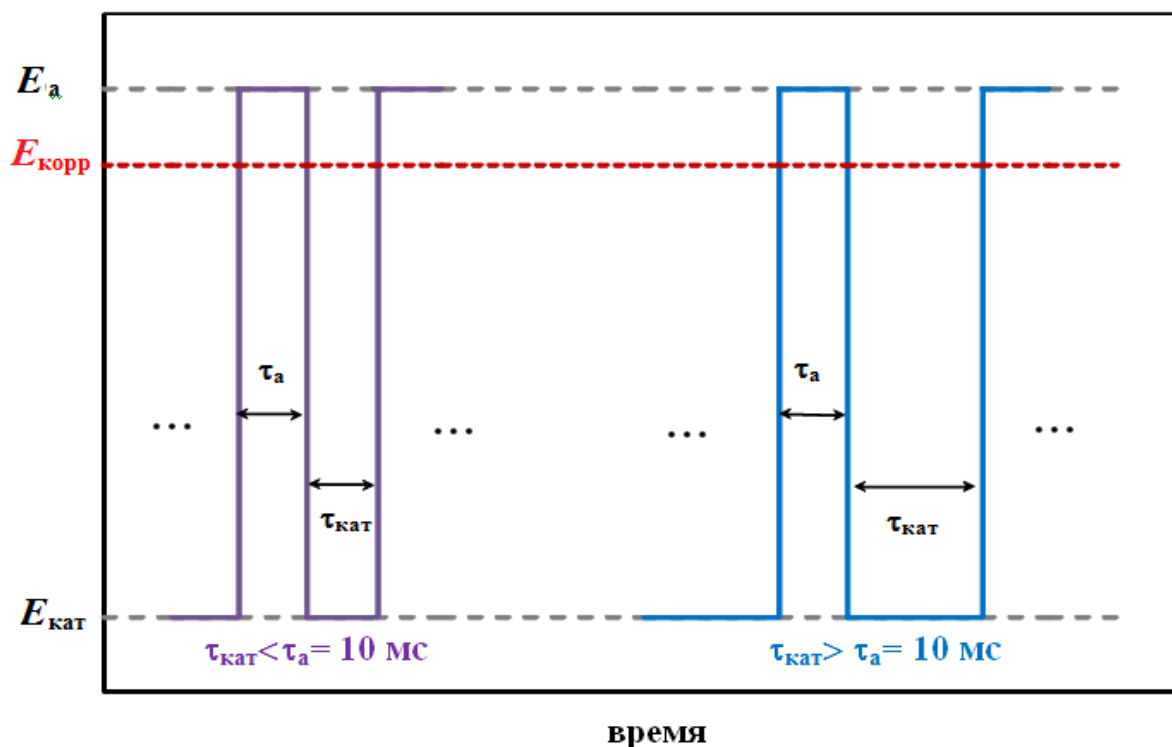


Рисунок 1. Схема симметричной и несимметричной ступени потенциала при циклической импульсной поляризации, где E_a и $E_{\text{кат}}$ – значения потенциала в течение анодного и катодного

полупериодов, $E_{\text{кор}}$ – потенциал свободной коррозии стали, а τ_a и $\tau_{\text{кат}}$ – продолжительность анодного и катодного полупериодов.

Поверхность образца после испытаний фотографировали с помощью оптического микроскопа БиомедПР–3 (ООО «БИОМЕД СЕРВИС», Россия) и подключенной к его окуляру цифровой видеокамеры АС–300 (Амоуса, Ho Chi Minh City, Vietnam). Разрешение камеры в пикселях составляло 2048×1536 . Данные с камеры передавали на персональный компьютер и обрабатывали в программе ScorePhoto 3.0 для определения количества питтингов (N) и площади поверхности образца, занятой каждым питтингом (S_i). Первоначально определение N и S_i проводилось на изображениях поверхности с увеличением $5\times$, а затем уточнялось на изображениях, полученных с большим увеличением (Рисунок 2).

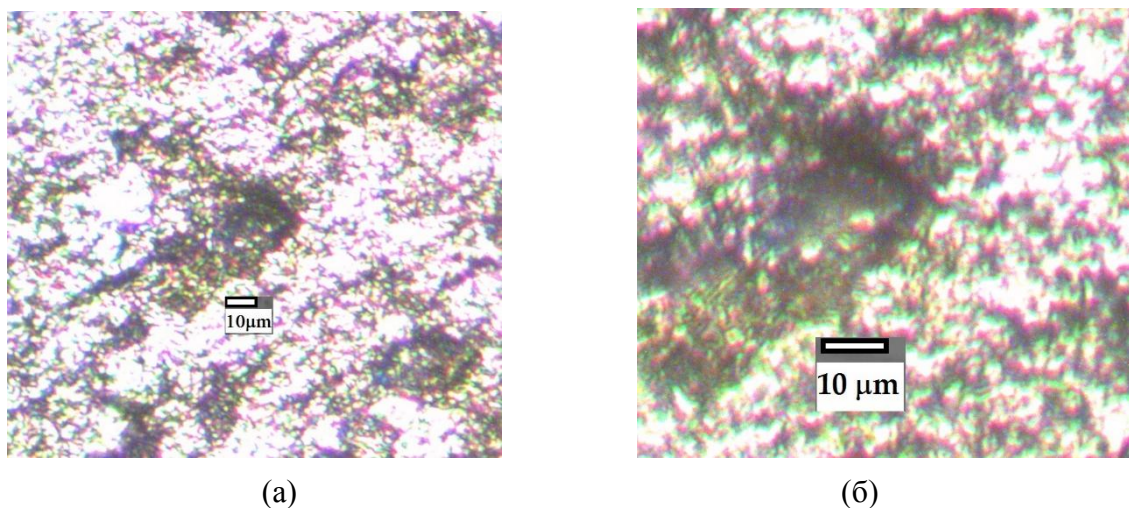


Рисунок 2. Фотографии поверхности образца после ЦИП ($E_a = -0,3$ В, $\tau_a = 10$ мс, $E_{\text{кат}} = -0,6$ В, $\tau_{\text{кат}} = 33$ мс) в 3,5% растворе NaCl. Увеличение (а) $10\times$; (б) $20\times$.

Плотность заполнения дефектами поверхности образца (ρ) определялась уравнению (2):

$$\rho = \frac{N}{S} \quad (2)$$

суммарную площадь поверхности образца ($S_{\text{питт}}$), занятой питтингами, по уравнению (3)

$$S_{\text{питт}} = \sum S_i / S, \quad (3)$$

где S – видимая площадь образца (1 мм^2).

Погрешность в значениях $S_{\text{питт}}$ и ρ , полученных на разных участках площади рабочей поверхности (1 мм^2), не превышала 15% от средних значений.

Диаметр питтинга (d_i) определялся при предположении, что питтинг имеет полусферическую форму. Определяли количество питтингов с d_i меньше 5 мкм, от 5 до 10 мкм, и более 10 мкм. d_i питтингов на поверхности электрода после SACР обычно не превышал 20 мкм.

Измерение тока проникновения водорода через стальную мембрану при SACР и при катодной поляризации проводили в разработанной Деватханом и Стахурским ячейке [3]. Диаметр мембраны 3,5 см, толщина 0,1 мм, площадь поверхности, контактирующей с электролитом 3 см². На диффузионную сторону мембраны наносился слой палладия, как описано в [31]. Диффузионную часть ячейки заполняли 0,1 М NaOH, а мембрану поляризовали при $E = 0,45$ В. Поток водорода через мембрану измерялся с учетом фоновой плотности тока $i_H = i - i_{\text{фон}}$, которая не превышала $5 \cdot 10^{-3}$ А·м⁻². Подготовка рабочей стороны мембран была такая же, как поверхности образцов при проведении вышеописанных опытов. Продолжительность опытов при ЦИП была 600 с.

Результаты и их обсуждение

На Рисунке 3 показано влияние величины потенциала катодного полупериода ($E_{\text{кат}}$) ЦИП на потерю массы стали ($K_{\text{имп}}$) в растворах NaCl (кривая 1) и NaCl+ББ (кривая 2). Массопотеря стали при постоянном потенциале $E = -0,3$ В ($K_{\text{стац}}$) показаны на Рисунке 1 пунктиром и штрихпунктиром в растворах NaCl и NaCl+ББ, соответственно. Величина $K_{\text{стац}}$ определялась за время 10^4 с, которое равно суммарной продолжительности анодной поляризации стали при ЦИП. Как видно, с уменьшением величины $E_{\text{кат}}$ происходит существенное торможение растворения стали в обоих растворах, но степень торможения различная. При $E_{\text{кат}} = -1,05$ В отношение $K_{\text{стац}}/K_{\text{имп}}$ растворах NaCl и NaCl+ББ составляло 30 и 3,6, соответственно.

Эффект уменьшения скорости растворения железа при наложении ЦИП наблюдался в чистом боратном буфере (рН 7) и был объяснен влиянием адсорбированного водорода [26]. Ранее показано, что увеличение степени заполнения водородом поверхности железа тормозит его анодное растворение при постоянном потенциале в кислых электролитах [32, 33] или на начальной стадии его растворения в нейтральном электролите [27].

Уменьшение $E_{\text{кат}}$ должно ускорять разряд ионов H^+ и, соответственно, увеличивать степень заполнения поверхности металла водородом. Об увеличении количества адсорбированного водорода на железе или стали можно судить по скорости проникновения водорода через металлическую мембрану i_H [34, 35]. На Рисунке 4 показаны зависимости i_H от $E_{\text{кат}}$ при ЦИП в растворах NaCl и NaCl+ББ. В растворе NaCl i_H возрастает при уменьшении $E_{\text{кат}}$ в большей степени, чем в растворе NaCl+ББ, что качественно согласуется с более резким снижением $K_{\text{имп}}$ при уменьшении $E_{\text{кат}}$.

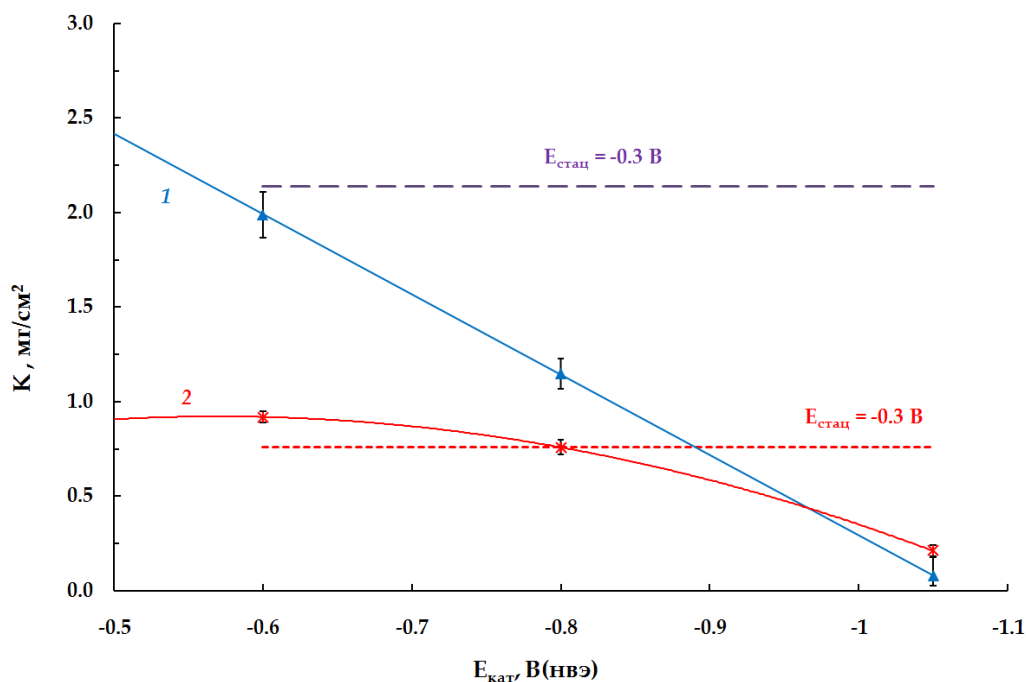


Рисунок 3. Зависимость потери массы стали от потенциала катодного полупериода ЦИП ($E_a = 0.3$ В, $\tau_a = \tau_{кат} = 10$ мс) в растворах NaCl (1) и NaCl+ББ (2). Количество циклов 10^6 . Пунктир и штрихпунктир – пояснения в тексте.

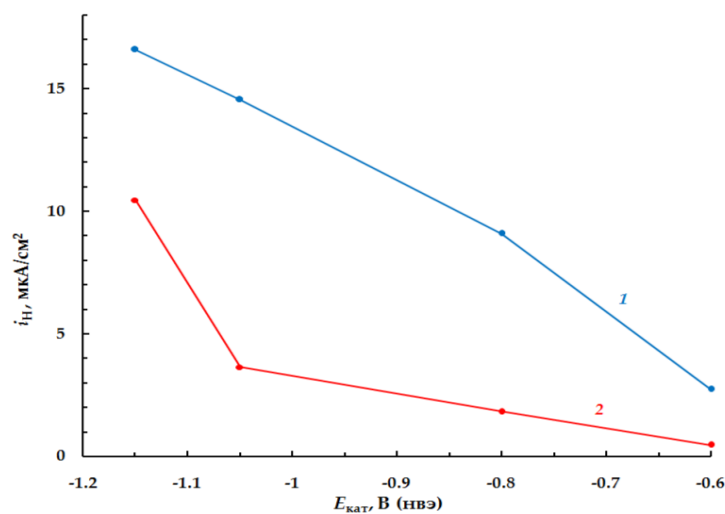


Рисунок 4. Изменение скорости внедрения водорода в сталь от потенциала катодного полупериода ЦИП ($E_a = 0.3$ В, $\tau_a = \tau_c = 10$ мс) в растворах NaCl (1) и NaCl+ББ (2). Количество циклов 10^6 .

Надо отметить, что в растворе NaCl+ББ величина $K_{имп}$ при $E_{кат} = -0.6$ В незначительно превышает $K_{стац}$ (Рисунок 4, кривая 2). По-видимому, это связано с тем, что в нейтральном боратном растворе при E так называемого активного растворения железа на его поверхности существуют первичная пассивная пленка [28, 36–38]. Методом электрохимического нановзвешивания на кварцевом кристалле

EQCN показано, что при $E = -0,3$ В средняя толщина этой пленки достигает нескольких монослоев оксидных/гидроксидных соединений [28]. Атомарный водород восстанавливает эти соединения, ускоряя растворение железа или углеродистой стали в нейтральных электролитах [25]. Таким образом, в растворе NaCl+ББ при действии ЦИП должна наблюдаться суперпозиция двух эффектов: ускорение растворения металла за счет восстановления оксидной пленки и торможение его растворения из-за адсорбции атомов водорода на поверхности чистого металла. В результате, $K_{\text{имп}}$ больше $K_{\text{стац}}$ при менее отрицательных $E_{\text{кат}}$, но $K_{\text{имп}}$ становится меньше $K_{\text{стац}}$ при уменьшении $E_{\text{кат}}$.

Одновременно с определением массопотерь стали, было изучено влияние ЦИП на интенсивность ее локальной коррозии, а именно, на плотность питтингов (ρ) и их суммарную площадь (S). На Рисунке 5а показано изменение плотности питтингов при уменьшении $E_{\text{кат}}$ (значения ρ в условиях растворения стали при постоянном потенциале показаны на рисунке при $E_{\text{кат}} = E_a = -0,3$ В). В растворе NaCl величина ρ возрастает от 12 шт/мм² при постоянном потенциале $-0,3$ В до 195 шт/мм² при ЦИП с $E_{\text{кат}} = -1,05$ В (кривая 1). В растворе NaCl+ББ величина ρ возрастает в несколько большей степени: от 9 до 240 шт/мм² при $E_a = -0,3$ В и $E_{\text{кат}} = -1,05$ В, соответственно (кривая 2). Увеличение плотности питтингов в буферном растворе показывает, что увеличение приэлектродного pH при ЦИП не является главной причиной образования питтингов на стали.

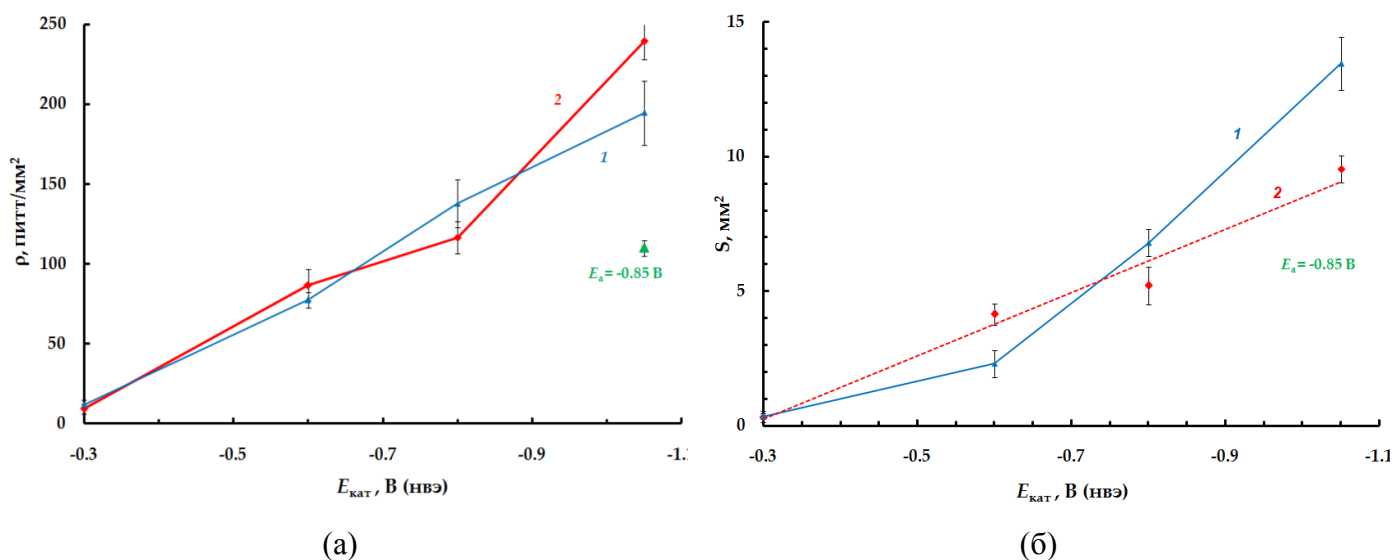


Рисунок 5. Изменение плотности ρ (а) и общей площади S (б) питтингов в зависимости от $E_{\text{кат}}$ ЦИП ($E_a = 0.3$ В, $\tau_a = \tau_c = 10$ мс) в растворах NaCl (1) и NaCl+ББ (2). Количество циклов 10^6 .

Общая площадь питтингов также увеличивается при уменьшении $E_{\text{кат}}$ в обоих растворах (Рисунок 5б), при этом рост S связан не только с увеличением ρ , но и с

увеличением размеров питтингов. На Рисунке 6 показано изменение количества питтингов с диаметром до 5 мкм, от 5 до 10 мкм и более 10 мкм в зависимости от значения $E_{\text{кат}}$. Как видно, в растворе NaCl при более отрицательных значениях $E_{\text{кат}}$ (–0,8 и –1,05 В) на поверхности стали появляются питтинги диаметром более 10 мкм (Рисунок 6а). При тех же значениях $E_{\text{кат}}$ на стали в растворе NaCl+ББ образуются питтинги меньшего диаметра (Рисунок 6б).

Полученные данные (Рисунки 3–6) согласуются с представлениями о различном влиянии атомарного водорода на скорости анодного растворения железа и локальной коррозии стали. Атомы Н, адсорбированные на поверхности металла, тормозят его равномерное растворение при постоянном потенциале [26–28]. Абсорбированные металлом атомы Н способствуют зарождению питтингов [24, 25]. Поскольку существует обмен атомами водорода между поверхностью и фазой металла [34, 35], то эти два эффекта могут наблюдаться одновременно при увеличении концентрации водорода в металле.

Вместе с тем, скорость внедрения водорода в сталь не является единственным фактором, который влияет на интенсивность локальной коррозии при ЦИП. Рост питтинга ускоряется анионами-активаторами анодного растворения железа, в частности, ионами Cl^- [24]. Борат-ион тормозит растворение железа [24] и, следовательно, может препятствовать образованию более крупных питтингов (Рисунок 6б).

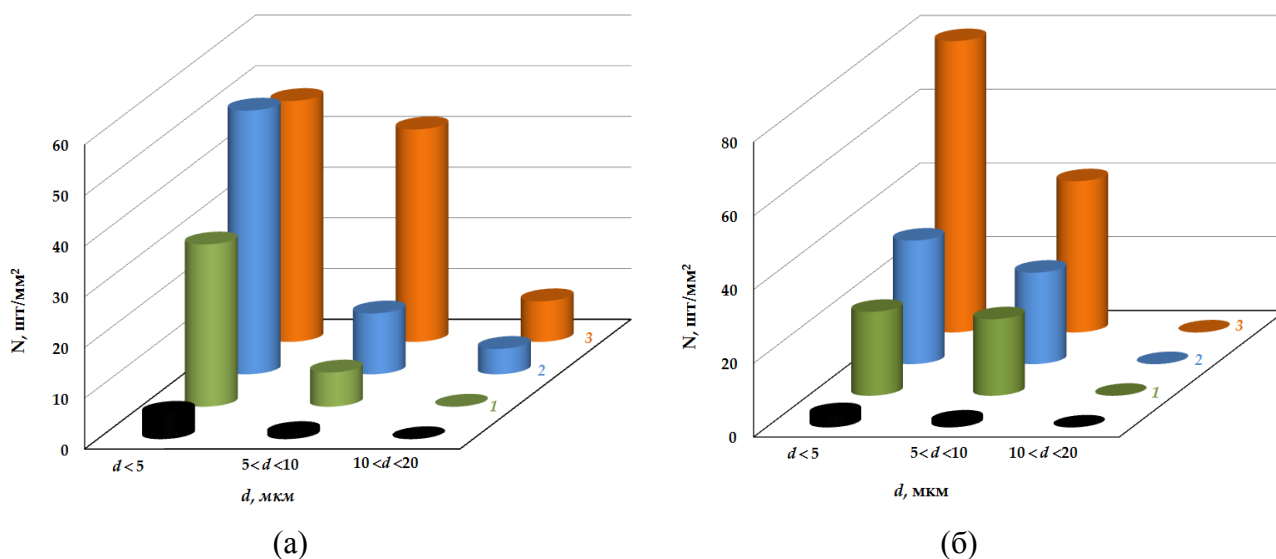


Рисунок 6. Количество питтингов N с диаметром d менее 5 мкм, от 5 до 10 мкм и больше 10 мкм при различных $E_{\text{кат}}$ ЦИП ($E_a = 0.3$ В, $\tau_a = \tau_{\text{кат}} = 10$ мс) в растворах NaCl (а) и NaCl+ББ (б). Количество питтингов при постоянном анодном потенциале –0,3 В показано черными цилиндрами. Количество циклов 10^6 .

Несмотря на некоторые различия в коррозионном поведении стали при ЦИП в буферированном и небуферированном растворах, основные эффекты одинаковые в обоих растворах, а именно, общая коррозия стали под действием ЦИП уменьшается, а интенсивность локальной коррозии возрастает. Следовательно, увеличение pH приэлектродного слоя не является главной причиной коррозии стали под действием ЦИП. В связи с этим, дальнейшие исследования проводили только в растворе NaCl.

Увеличение продолжительности катодного полупериода ($\tau_{\text{кат}}$) ЦИП должно привести к накоплению абсорбированного водорода в стали и, соответственно, к увеличению как степени заполнения водородом поверхности электрода, так и концентрации атомов H в фазе металла. В результате, общая скорость растворения стали должна уменьшаться. Действительно, в растворе NaCl при ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,6$ В) увеличение $\tau_{\text{кат}}$ от 10 мс до 1 с приводит к уменьшению потери массы стали в 1,6 раза: 0,69 и 0,43 мА/см², соответственно. При ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,8$ В) увеличение $\tau_{\text{кат}}$ от 10 мс до 33 мс резко уменьшает скорость растворения стали: с 0,41 до 0,08 мА/см². Напомним, что суммарная продолжительность анодного полупериода ЦИП во всех опытах остается постоянной.

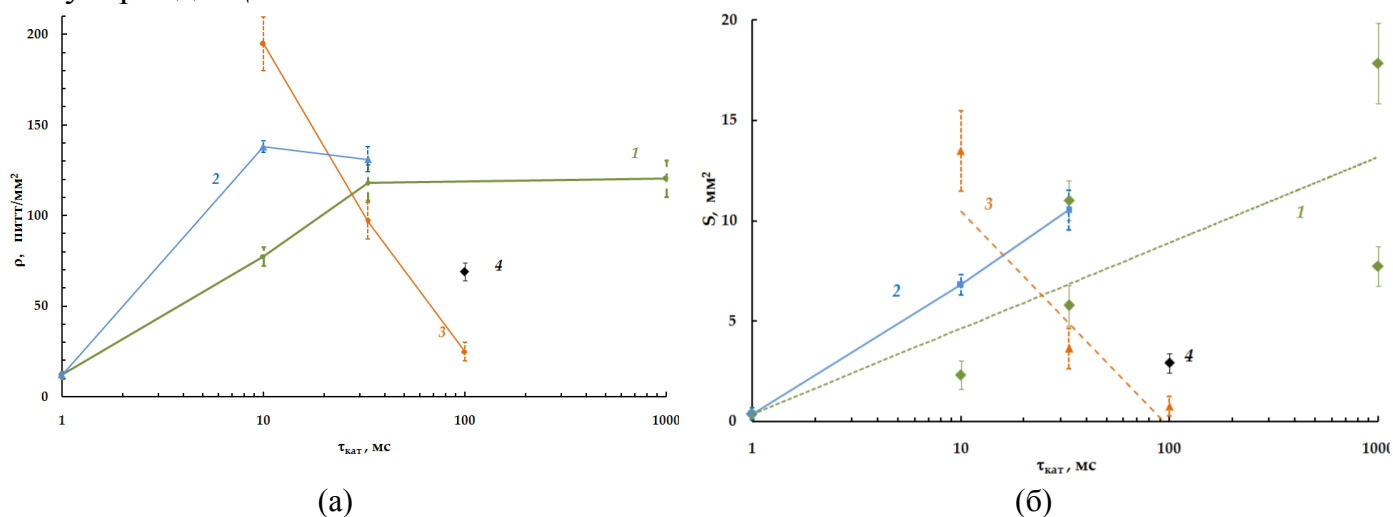


Рисунок 7. Изменение плотности ρ (а) и общей площади S (б) питтингов в зависимости от продолжительности катодного полупериода $\tau_{\text{кат}}$ при $E_{\text{кат}}$, В: $-0,6$ (1), $-0,8$ (2), $-1,05$ (3) и $-1,15$ (точка 4). Точка 4 при $E_{\text{кат}} = -1,15$ В. Количество циклов 10^6 при $E_{\text{а}} = 0,3$ В и $\tau_{\text{а}} = 10$ мс. Раствор NaCl.

Увеличение $\tau_{\text{кат}}$ при $E_{\text{кат}} = -0,6$ и $-0,8$ В способствует более интенсивному протеканию локальной коррозии стали (Рисунок 7, кривые 1 и 2). Плотность питтингов (Рисунок 7а) и их суммарная площадь (Рисунок 7б) показана на рисунках при $\tau_{\text{кат}} = 0$. Видно, что при ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,6$ В) плотность питтингов возрастает при увеличении $\tau_{\text{кат}}$ до 33 мс, а затем остается постоянной (Рисунок 7а, кривая 1). Их общая площадь продолжает расти при увеличении продолжительности катодного полупериода (Рисунок 7б, кривая 1), что связано с образованием более крупных

питтингов (Рисунок 8а). При ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,8$ В) наибольшее значение ρ наблюдается при $\tau_{\text{кат}} = 10$ мс (Рисунок 7а, кривая 2), но их суммарная площадь возрастает при $\tau_{\text{кат}} = 33$ мс (Рисунок 7а, кривая 2) за счет появления более крупных питтингов.

При ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -1,05$ В) увеличение продолжительности катодного полупериода оказывает качественно другое влияние на интенсивность локальной коррозии, чем при менее отрицательных $E_{\text{кат}}$. При увеличении $\tau_{\text{кат}}$ от 10 мс до 1 с уменьшается как плотность питтингов (Рисунок 7а, кривая 3), так и их суммарная площадь (Рисунок 7б, кривая 3), при этом крупные дефекты не образуются (Рисунок 8б).

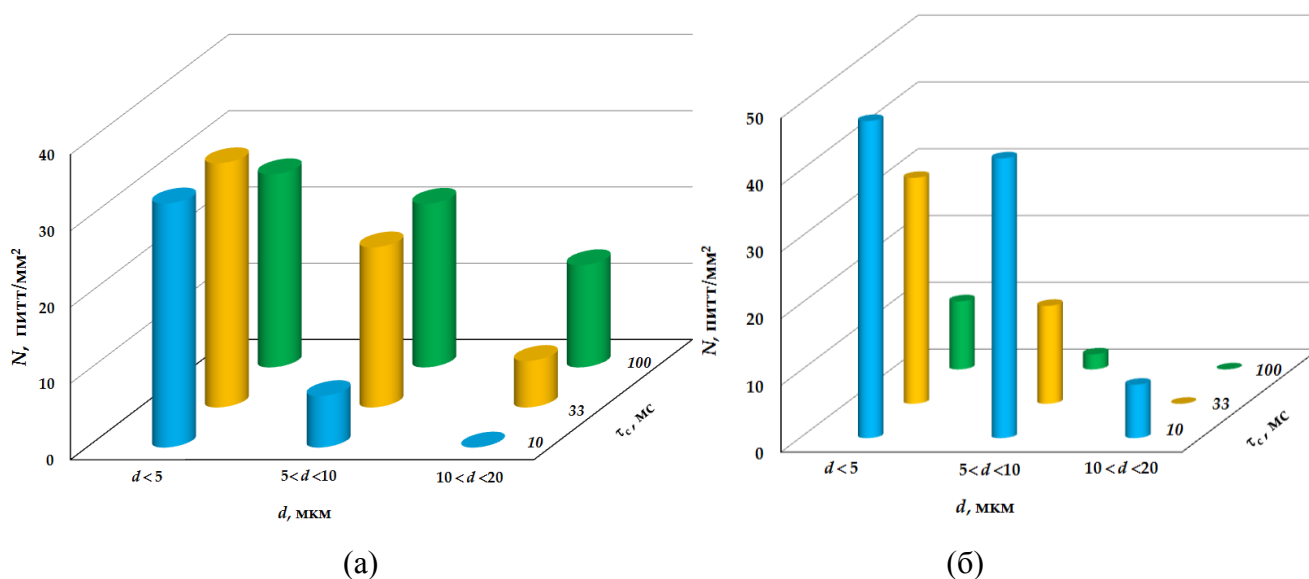


Рисунок 8. Количество питтингов N с диаметром d менее 5 мкм, от 5 до 10 мкм и больше 10 мкм при различных $\tau_{\text{кат}}$ и $E_{\text{кат}} = -0,6$ В (а) и $-1,05$ В (б). Количество циклов 10^6 при $E_{\text{а}} = 0,3$ В и $\tau_{\text{а}} = 10$ мс. Раствор NaCl.

Чтобы понять возможные причины различного влияния продолжительности катодного полупериода ЦИП при различных $E_{\text{кат}}$ на интенсивность локальной коррозии стали, рассмотрим, как при этом изменяется отношение:

$$k = i_{\text{Н}}/i_{\text{Н.стац}}, \quad (4)$$

где $i_{\text{Н}}$ и $i_{\text{Н.стац}}$ – скорости проникновения водорода в сталь при ЦИП и в потенциостатических условиях при потенциале равном $E_{\text{кат}}$, соответственно.

Поскольку при постоянном катодном потенциале на поверхности стали практически отсутствуют коррозионные дефекты, то $i_{\text{Н.стац}}$ отвечает внедрению водорода на всей поверхности электрода. При этом могут существовать места преимущественного внедрения водорода, связанные с межзеренными границами, включениями, дислокациями и другими дефектами кристаллической решетки. Если

при анодном потенциале ЦИП скорость внедрения в металл пренебрежимо мала и анодная поляризация электрода не влияет на условия внедрения водорода в катодный период, то

$$i_H = i_{H, \text{стац}} \tau_{\text{кат}} / (\tau_{\text{кат}} + \tau_a), \quad (5)$$

а из (4) и (5), получаем:

$$k^{\text{теор}} = \tau_{\text{кат}} / (\tau_{\text{кат}} + \tau_a). \quad (6)$$

Зависимость $k^{\text{теор}}$ от $\tau_{\text{кат}}$, рассчитанная по (6), т. е., при допущении об отсутствии влияния анодной поляризации на скорость проникновения водорода, показана на Рисунке 7 пунктиром. Однако неоднократно было показано, что катодное выделение и внедрение водорода в железо или сталь может протекать при анодной поляризации с большими скоростями, чем это следует из экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых, полученных при катодных потенциалах, например, [39, 40]. В этом случае величина i_H будет больше, чем рассчитанная по (5) и, следовательно, экспериментальное значение k больше, чем предсказывает (6). Действительно, при ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,6$ В) коэффициент k при всех $\tau_{\text{кат}}$ не только больше значения $k^{\text{теор}}$, но даже больше 1 (Рисунок 9, кривая 1). Возможной причиной этого эффекта является локальное подкисление электролита внутри питтинга, что должно приводить к ускорению процессов катодного выделения и внедрения водорода как в анодный, так и в катодный периоды ЦИП.

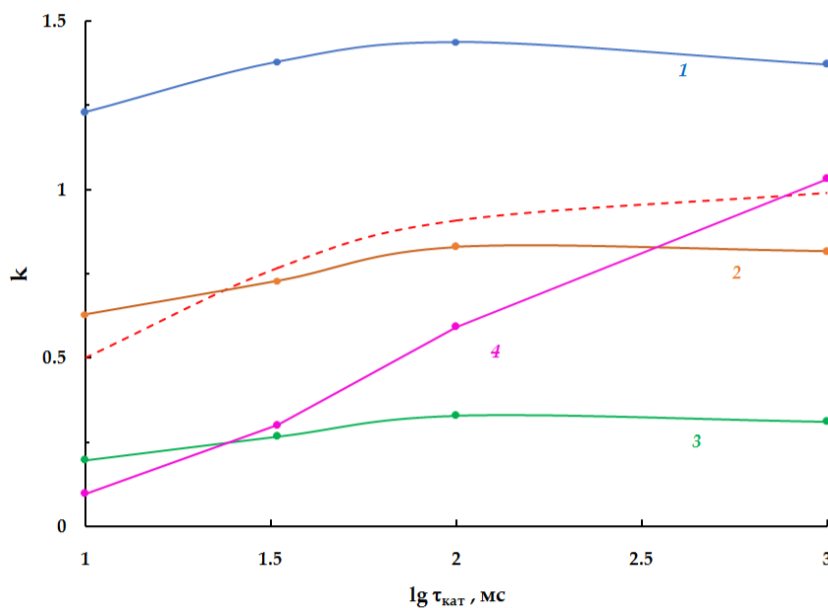


Рисунок 9. Изменение отношения k в зависимости от $\tau_{\text{кат}}$ при E_c , В: $-0,6$ (1), $-0,8$ (2), $-1,05$ (3) и $-1,15$. Количество циклов 10^4 при $E_a = -0,3$ В и $\tau_a = 10$ мс. Раствор NaCl. Пунктир – кривая, рассчитанная по уравнению (6), пояснения в тексте.

При ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -0,8$ В) кривая $k-\tau_{\text{кат}}$ (Рисунок 9, кривая 2) близка к рассчитанной по уравнению (6) (Рисунок 9, пунктир), но при $\tau_{\text{кат}} = 10$ мс экспериментальная величина k превышает $k^{\text{теор}}$, а с ростом продолжительности катодного полупериода, например, при $\tau_{\text{кат}} = 1$ с, наблюдается обратный эффект. При ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -1,05$ В) k значительно меньше $k^{\text{теор}}$ при всех $\tau_{\text{кат}}$ (Рисунок 9, кривая 3), то есть, величина $i_{\text{Н}}$ при ЦИП меньше, чем при потенциостатической поляризации электрода.

Очевидно, что в условиях циклической поляризации электрода, образующиеся в анодный период ионы железа переходят из внутреннего объема питтинга в приэлектродный слой электролита с высоким рН вне питтинга и образуют слой оксидно/гидроксидных продуктов растворения стали вокруг коррозионного дефекта. Эффект образования слоя нерастворимых продуктов коррозии на поверхности стали при действии знакопеременной поляризации наблюдался во многих работах, например, [15, 16]. По-видимому, этот слой блокирует центры абсорбции водорода на поверхности металла, в результате чего $k < k^{\text{теор}}$. Оксидно/гидроксидные соединения железа могут восстанавливаться при достаточно отрицательных потенциалах, но этот процесс не может протекать мгновенно. Действительно, при ЦИП ($-0,3 \leftrightarrow -1,15$ В) k растет с увеличением продолжительности полупериода катодной поляризации и при $\tau_{\text{кат}} = 1$ с приближается к расчетному значению $k^{\text{теор}}$ (Рисунок 9, кривая 4).

Можно предположить, что слой продуктов растворения стали блокирует наиболее активные центры абсорбции водорода и предупреждает образование питтингов в этих местах на поверхности металла. Тогда, восстановление оксидно/гидроксидных соединений железа должно способствовать более интенсивной локальной коррозии. Действительно, при одинаковой продолжительности (100 мс) катодного полупериода ЦИП при $E_{\text{кат}} = -1,15$ В плотность и суммарная площадь питтингов увеличивается по сравнению со значениями, наблюдаемыми при $E_{\text{кат}} = -1,05$ В (Рисунок 7, точки 4 и кривые 3).

Таким образом, увеличение продолжительности катодного полупериода ЦИП может как ускорять, так и тормозить локальную коррозию стали в хлоридном растворе. При менее отрицательных катодных потенциалах ($-0,6$ и $-0,8$ В) увеличение $\tau_{\text{кат}}$ способствует протеканию питтинговой коррозии, а при более отрицательном ($-1,05$ В) тормозит этот процесс. Полагаем, что последний эффект связан с образованием слоя нерастворимых соединений железа на поверхности стали, который блокирует центры абсорбции водорода и зарождения питтингов. Причиной образования этого слоя является увеличение рН приэлектродного слоя раствора, а увеличение продолжительности катодного полупериода ЦИП должно приводить к росту толщины слоя или площади поверхности электрода, занятой продуктами коррозии. При потенциале катодного полупериода, равном $-1,15$ В, происходит, по-

видимому, восстановление нерастворимых соединений железа и интенсивность локальной коррозии возрастает.

Выводы

1. При уменьшении потенциала катодного полупериода ($E_{\text{кат}}$) ЦИП скорость общей коррозии углеродистой стали, определенная гравиметрическим методом, снижается как в буферированном, так и в небуферированном 3,5% растворе NaCl. Уменьшение скорости общей коррозии под действием ЦИП коррелирует с увеличением количества абсорбированного водорода, определенного по скорости проникновения водорода через стальную мембрану, что согласуется с эффектом торможения анодного растворения железа при постоянном потенциале при увеличении степени заполнения водородом поверхности электрода [26–28, 32, 33].
2. При снижении $E_{\text{кат}}$ интенсивность локальной коррозии стали, а именно, плотность питтингов и их суммарная площадь, увеличивается как в буферированном, так и в небуферированном хлоридных растворах. Следовательно, увеличение приэлектродного pH раствора не является основной причиной питтинговой коррозии стали под действием ЦИП.
3. Увеличение продолжительности катодного полупериода увеличивает плотность и суммарную площадь питтингов при менее отрицательных значениях $E_{\text{кат}}$ (–0,6 и –0,8 В), что коррелирует с увеличением количества абсорбированного металлом водорода. При $E_{\text{кат}} = -1.05$ В наблюдается обратный эффект, возможным объяснением которого является осаждение на поверхность металла оксидно/гидроксидных соединений железа, нерастворимых в поверхностном слое электролита с высоким pH; в результате, слой продуктов растворения стали блокирует центры зарождения питтингов.
4. На основании совокупности полученных данных можно заключить, что абсорбция водорода металлом определяет коррозионное поведение углеродистой стали под действием ЦИП в хлоридных растворах, а именно, уменьшает скорость общей коррозии и увеличивает интенсивность питтинговой коррозии.

Список литературы

1. AC Corrosion State-of-the-Art: Corrosion Rate, Mechanism and Mitigation Requirements, NACE, 2010, TG-35110. <https://standards.globalspec.com/std/1243051/NACE%2035110>
2. D. Kuang and Y.F. Cheng, Understand the AC induced pitting corrosion on pipelines in both high pH and neutral pH carbonate/bicarbonate solutions, *Corros. Sci.*, 2014, **85**, 304–310. doi: [10.1016/j.corsci.2014.04.030](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.030)
3. А.И. Маршаков, Т.А. Ненашева и В.Э. Касаткин, Влияние переменного тока на скорость растворения углеродистой стали в хлоридном электролите. II. Катодные потенциалы, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, **10**, 1–17.

-
4. J. Xu, Y.L. Bai, T.Q. Wu, M. Yan, Ch. Yu and Ch. Sun, Effect of elastic stress and alternating current on corrosion of X80 pipeline steel in simulated soil solution, *Eng. Failure Anal.*, 2019, **100**, 192–205. doi: [10.1016/j.engfailanal.2019.02.059](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.02.059)
 5. H.V. Shubina, A. Nazarov, F. Vucko, N. Larche and D. Thierry, Effect of Cathodic Polarisation Switch-Off on the Passivity and Stability to Crevice Corrosion of AISI 304L Stainless Steel, *Materials*, 2021, **14**, 2921. doi: [10.3390/ma14112921](https://doi.org/10.3390/ma14112921)
 6. H. Wan, D. Song, Z. Liu, C. Du, Z. Zeng, X. Yang and X. Li, Effect of alternating current on stress corrosion cracking behavior and mechanism of X80 pipeline steel in near-neutral solution, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2017, **38**, 458–465. doi: [10.1016/j.jngse.2017.01.008](https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.01.008)
 7. W. Wu, Y. Pan, Z. Liu and C. Du, Electrochemical and Stress Corrosion Mechanism of Submarine Pipeline in Simulated Seawater in Presence of Different Alternating Current Densities, *Materials*, 2018, **11**, 1074. doi: [10.3390/ma11071074](https://doi.org/10.3390/ma11071074)
 8. H. Wan, D. Song, Y. Cai and C. Du, The AC corrosion and SCC mechanism of X80 pipeline steel in near-neutral pH solution, *Eng. Failure Anal.*, 2020, **118**, 104904. doi: [10.1016/j.engfailanal.2020.104904](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104904)
 9. T.A. Nenasheva, A.I. Marshakov and V.E. Ignatenko, The Influence of Alternating Current on Stress Corrosion Cracking of Grade X70 Pipe Steel, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, **56**, 1223–1231. doi: [10.1134/S2070205120070126](https://doi.org/10.1134/S2070205120070126)
 10. Z. Li, B. Sun, Q. Liu, Y. Yu and Z. Liu, Fundamentally understanding the effect of Non-stable cathodic potential on stress corrosion cracking of pipeline steel in Near-neutral pH solution, *Constr. Build. Mater.*, 2021, **288**, 123117. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.123117](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123117)
 11. Corrosion of Metals and Alloys. Determination of AC Corrosion. Protection Criteria. ISO 18086. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2019. <https://www.iso.org/standard/78148.html>
 12. A.W. Peabody, Peabody's Control of Pipeline Corrosion 2nd ed. NACE International the Corrosion Society: Houston, TX, USA, 2001, 226–231. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20013090552>
 13. W. Baeckmann and W. Schwenk, Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes. In Theorie und Praxis der Elektrochemischen Schutzverfahren, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1980, 15–61. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Handbuch+des+kathodischen+Korrosionsschutzes&author=Baekmann,+W.&author=Schwenk,+W.&publication_year=1980&pages=15-61
 14. Y. Huo, M.Y. Tan and M. Forsyth, Visualizing dynamic passivation and localized corrosion processes occurring on buried steel surfaces under the effect of anodic transients, *Electrochem. Commun.*, 2016, **66**, 21–24. doi: [10.1016/j.elecom.2016.02.015](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.02.015)

-
15. Y. Huo and M.Y. Tan, Measuring and understanding the critical duration and amplitude of anodic transients, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2017, **52**, 65–72. doi: [10.1080/1478422X.2017.1386017](https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1386017)
 16. Y. Huo and M.Y. Tan, Localized corrosion of cathodically protected pipeline steel under the effects of cyclic potential transients. *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2018, **53**, 348–354. doi: [10.1080/1478422X.2018.1471250](https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1471250)
 17. R.K. Gupta, M.Y. Tan, J.S. Esquivel and M. Forsyth, Occurrence of anodic current and corrosion of steel in aqueous media under fluctuating cathodic protection potentials, *Corrosion*, 2016, **72**, 1243–1251. doi: [10.5006/1637](https://doi.org/10.5006/1637)
 18. Z.Y. Liu, X.G. Li, C.W. Du and Y.F. Cheng, Local additional potential model for effect of strain rate on SCC of pipeline steel in an acidic soil solution, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 2863–2871. doi: [10.1016/j.corsci.2009.08.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.019)
 19. Z.Y. Liu, X.G. Li and Y.F. Cheng, Electrochemical state conversion model for occurrence of pitting corrosion on a cathodically polarized carbon steel in a near-neutral pH solution, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 4167–4175, doi: [10.1016/j.electacta.2011.01.100](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.100)
 20. Z.Y. Liu, X.G. Li and Y.F. Cheng, Understand the occurrence of pitting corrosion of pipeline carbon steel under cathodic polarization, *Electrochim. Acta*, 2012, **60**, 259–263. doi: [10.1016/j.electacta.2011.11.051](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.051)
 21. L. Zhiyong, C. Zhongyu, L. Xiaogang, Du Cuiwei and X. Yunying, Mechanistic aspect of stress corrosion cracking of X80 pipeline steel under non-stable cathodic polarization, *Electrochem. Commun.*, 2014, **48**, 127–129. doi: [10.1016/j.elecom.2014.08.016](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.08.016)
 22. M. Dai, J. Liu, F. Huang and Y. Zhang, Effect of cathodic protection potential fluctuations on pitting corrosion of X100 pipeline steel in acidic soil environment, *Corros. Sci.*, 2018, **143**, 428–437. doi: [10.1016/j.corsci.2018.08.040](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.040)
 23. M. Dai, J. Liu, F. Huang, Q. Hu, Y. Frank Cheng and C. Cao, Derivation of the mechanistic relationship of pit initiation on pipelines resulting from cathodic protection potential fluctuation, *Corros. Sci.*, 2020, **163**, 108226. doi: [10.1016/j.corsci.2019.108226](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108226)
 24. A. Rybkina, N. Gladkikh, A. Marshakov, M. Petrunin and A. Nazarov, Effect of Sign Alternating Cyclic Polarisation and Hydrogen Uptake on the Localised Corrosion of X70 Pipeline Steel in Near Neutral Solutions, *Metals*, 2020, **10**, 245. doi: [10.3390/met10020245](https://doi.org/10.3390/met10020245)
 25. A.I. Marshakov and T.A. Nenasheva, The formation of corrosion defects upon cathodic polarization of X70 grade pipe steel, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2015, **51**, 1122–1132. doi: [10.1134/S2070205115070126](https://doi.org/10.1134/S2070205115070126)
 26. A.I. Marshakov and A.A. Rybkina, Dissolution of iron and ionization of hydrogen in borate buffer under cyclic pulse polarization, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, **14**, 9468–9481. doi: [10.20964/2019.10.04](https://doi.org/10.20964/2019.10.04)

-
27. А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина, М.А. Малеева и А.А. Рыбкин, Влияние атомарного водорода на кинетику пассивации железа в нейтральных растворах, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014, **50**, no. 3, 297–304.
28. А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина, Л.Б. Максаева, М.А. Петрунин и А.П. Назаров, Изучение начальных стадий пассивации железа в нейтральных растворах методом кварцевого резонатора, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2016, **52**, no. 2, 543–553.
29. Т.А. Ненасхева и А.И. Маршаков, Кинетика растворения наводороженной углеродистой стали в электролитах с pH близким к нейтральному, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2015, **51**, no. 6, 664.
30. M.A.V. Devanathan and Z. Stahurski, The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium, *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 1962, **270**, 90–102. doi: [10.1098/rspa.1962.0205](https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205)
31. Y.G. Avdeev, T.A. Nenasheva, A.Y. Luchkin and A.I. Marshakov, Effect of Quaternary Ammonium Salts and 1,2,4-Triazole Derivatives on Hydrogen Absorption by Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Materials*, 2022, **15**, 6989. doi: [10.3390/ma15196989](https://doi.org/10.3390/ma15196989)
32. А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина и Я.Б. Скуратник, Влияние абсорбированного водорода на растворение железа, *Электрохимия*, 2000, **36**, no. 10, 1245–1252.
33. A.A. Rybkina, M.A. Maleeva and A.I. Marshakov, The effect of hydrogen sorbed by iron on anodic dissolution of metal in sulfate electrolytes, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2013, **49**, 805–810. doi: [10.1134/S2070205113070149](https://doi.org/10.1134/S2070205113070149)
34. M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **3**, 619–623. doi: [10.1149/1.2426195](https://doi.org/10.1149/1.2426195)
35. J.O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis, The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into α -Iron, *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**, 1025–1031.
36. S.P. Harrington, F. Wang and T.M. Devine, The structure and electronic properties of passive and prepassive films of iron in borate buffer, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 4092–4102. doi: [10.1016/j.electacta.2009.11.012](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.012)
37. H. Wrobleva, V. Brusica and J.O'M. Bockris, Ellipsometric investigations of anodic film growth on iron in neutral solution. Prepassivefilm, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 2823–2829. doi: [10.1021/j100687a019](https://doi.org/10.1021/j100687a019)
38. W.J. Lorenz, G. Staikov, W. Schindler and W. Wiesbeck, The Role of Low-Dimensional Systems in Electrochemical Phase Formation and Dissolution Processes, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, K47. doi: [10.1149/1.1519853](https://doi.org/10.1149/1.1519853)
39. А.И. Маршаков, Л.Б. Максаева и Ю.Н. Михайловский, Исследование разряда ионов H_3O^+ и проникновения водорода в железо при анодной поляризации, *Защита металлов*, 1993, **29**, 857–868.

-
40. Y.F. Cheng, Fundamentals of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 2661–2667. doi: [10.1016/j.electacta.2006.09.024](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.024)

The effect of cyclic potential pulse on corrosion and hydrogenation of carbon steel in chloride solutions with a pH close to neutral

A.A. Rybkina, K.V. Mizitov and A.I. Marshakov

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

*E-mail: aa_rybkina@mail.ru

Abstract

At more negative E_c values, an increase in the duration of cathodic polarization reduces the intensity of steel local corrosion in the unbuffered chloride solution. This effect is explained by blocking of the pit nucleation centers on the metal surface by a layer of steel dissolution products formed in the near-electrode electrolyte layer with a high pH. Significant fluctuations in the cathodic protection potential under the influence of stray currents lead to the formation of local types of corrosion of steel structures operating in soils and seawater. The potential fluctuations induced by both alternating and direct current sources can be modeled by cycling a square potential stage. In this paper, the effect of cyclic potential pulse (CIP) on the general and local corrosion of low-carbon steel in 3.5% NaCl solution with borate buffer (pH 6.7) and without it is studied. A decrease in the cathodic half-period potential (E_c) of the CIP inhibits general corrosion and accelerates local corrosion of steel in both solutions, which is associated with an increase in the amount of hydrogen in the metal. An increase in the duration of the cathodic half-period of the CIP increases the density and total area of the pitting at less negative values of the E_c . At more negative E_c values, an increase in the duration of cathodic polarization reduces the intensity of local.

Keywords: low-carbon steel, cyclic potential pulse, pitting corrosion, hydrogen absorption.