

Potentiodynamic polarization curves indicate that the APE extract acts as a mixed - type inhibitor. Surface analysis techniques (SEM) also confirm the adsorption of the components of the extract on the mild steel surface. From weight loss and electrochemical studies, it has been found that the ACE acted as a good corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M NaCl solution.

REFERENCES

1. Vorobyova, V. A comprehensive study of grape pomace extract and its active components as effective vapour phase corrosion inhibitor of mild steel / V. Vorobyova, O. Chygyrynets' M. Skiba, T. Zhuk, I. Kurmakova, O. Bondar / International Journal of Corrosion and Scale Inhibition / Int. J. Corros. Scale Inhib., 2018, 7, no. 2, 185–202.

С.С. Виноградова, Е.В. Плешкова,
А.Н. Ахметова

Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань
vsvet@kstu.ru

ДИНАМИКА ЛОКАЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ПИТТИНГОВ

Питтинговая коррозия - один из наиболее опасных и распространенных видов локального коррозионного разрушения пассивирующихся металлов и сплавов в средах, содержащих ионы-активаторы. Исследования питтинговой коррозии представляет особый интерес и значимость во многих научных и технологических применениях. По мере накопления информации был опубликован ряд обзоров и работ, посвященных различным аспектам питтинговой коррозии: влиянию отдельных факторов на процесс питтингообразования [1,2], развитию теории процесса зарождения питтинга на чистых металлах и нержавеющей сталях, кинетике; развития питтингов; питтинговой коррозии металла в условиях теплообмена; роли комплексообразования в развитии питтингов и др.

В общей проблеме питтингов можно выделить три основные задачи: зарождение питтингов, т.е. появление их зародышей; развитие этих зародышей в начальные питтинги, возникновении взаимодействия между ними, приводящего к гибели слабых из них; механизм роста выживших питтингов. Если две последние достаточно

хорошо изучены, то первая задача требует дополнительных исследований, т.к. в литературе не встречается информация о режимах электрохимических испытаний соответствующих режиму саморастворения в натуральных условиях. Также не достаточно подробно рассмотрены вопросы применения метода импедансной спектроскопии для изучения процессов питтингообразования на начальных стадиях. Характеристические потенциалы питтинговой коррозии зависят от многих параметров – режима поляризации, скоростей развертки и т.д. Поэтому вопросы разработки дополнительных критериев питтингостойкости нержавеющей сталей также остаются актуальными на данный момент времени. Цель работы заключалась в развитии представлений о динамике локального растворения хромоникелевых сталей на начальной стадии зарождения питтингов и совершенствование на этой основе методов оценки состояния поверхности нержавеющей сталей.

Большинство электрохимических исследований проведено в потенциостатических или потенциодинамических условиях, в то время как условия естественной питтинговой коррозии ближе гальваностатическому режиму растворения сталей. Гальваностатический метод является электрохимическим методом оценки стойкости металлов к питтинговой коррозии, в котором определяется наименьшая плотность тока образования стабильных питтингов и минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии, позволяющий отделить область метастабильного развития питтингов от области стабильного развития питтингов [3]. По хронопотенциограммам, полученным в условиях гальваностатической поляризации, определяют потенциалы активирования и пассивирования поверхности, частоту и амплитуду флуктуаций потенциала.

Согласно имеющимся экспериментальным данным растворение при малых плотностях тока в гальваностатическом режиме поляризации наиболее приближено к условиям саморастворения, так как питтинги, возникающие на поверхности металла, характеризуются одинаковыми параметрами. Установлено, что режим гальваностатического растворения при низких плотностях тока (до $0,5 \text{ мкА/см}^2$) инициирует процессы зарождения питтингов при свободной коррозии.

Потенциостатическими исследованиями подтверждена возможность растворения металла, находящегося в пассивном состоянии, при выбранном режиме гальваностатической поляризации. Показано, что длительные эксперименты продолжительностью более 24

часов в гальваностатических исследованиях при плотностях тока, имитирующих процесс саморастворения, не приводят к значительному изменению количества пиков во времени. Для дальнейшего исследования процессов зарождения питтингов, т.е. появления их зародышей в пассивном состоянии рекомендован выбор времени эксперимента длительностью один час.

Для описания динамики процессов питтинговой коррозии предложено применять спектральный анализ измеренных колебаний электрической величины, согласно которому принято, что каждый метастабильный или стабильный питтинг является независимым источником колебаний тока, а общая мощность может быть рассчитана в результате сложения мощностей каждого отдельного источника. В качестве критерия оценки состояния поверхности в условиях возникновения питтинговой коррозии предложено использовать результат статистической обработки полученных колебаний значений силы тока и потенциала – значение углового коэффициента графика спектральной плотности мощности колебаний электрических сигналов (k), описывающего распределение мощности сигнала в зависимости от его частоты.

Установлено, что значение k является дополнительным критерием оценки состояния поверхности исследуемых сталей, подтверждающее и разграничивающее области существования процессов питтинговой коррозии и их отсутствия. Он отражает природу пассивной пленки (ее прочность сцепления с основой, наличие внутренних напряжений) на поверхности пассивирующихся металлов и сплавов и связан с сопротивлением внешним воздействиям (окислителям окружающей среды, электрохимическим воздействиям). Чем выше угол наклона графиков спектральной плотности мощности, тем меньше общее сопротивление пассивной пленки процессу ее пробоя и развития сначала метастабильных, а затем устойчивых локальных поражений поверхности. Соответственно, чем ниже значение углового коэффициента (более пологий спуск на графике спектральной плотности мощности колебаний электрических сигналов), тем устойчивее пассивная пленка к внешним воздействиям, что подтверждается микрофотографиями пассивного состояния поверхности исследуемых сталей.

Метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), эффективный при исследовании кинетики и механизма электрохимических реакций [4], находит применение и для изучения процессов зарождения и роста питтингов. Однако процесс питтинговой коррозии невозможно описать с помощью одной схемы,

поэтому исследование провели с использованием различных схем, что позволило разработать комплексный подход к проблеме исследования начальных стадий питтинговой коррозии. Использование зависимостей импеданс-потенциал и диаграмм Найквиста позволяет по изменению формы годографа импеданса определить положение границы пассивного и локально-активного состояния поверхности хромоникелевых сталей. На начальной стадии ПК импеданс имеет высокие значения. Импеданс уменьшается во времени, при этом изменяется форма спектров импеданса. При малых временах появление питтингов (визуально еще не заметных) обнаруживается в низкочастотной области по изменению наклонов $\lg|Z|$, $\lg f$ - и φ , $\lg f$ -кривых. Для диапазона времени, соответствующего пассивному состоянию поверхности, импедансный спектр имеет форму прямых линий. Импедансные спектры отражающие переходное состояние различны по форме, что вызвано тем, что активация сопровождается увеличением скорости процесса коррозии внутри них. После окончания процесса репассивации формы спектра импеданса идентичны тем, которые образуются на стадии, предшествующей зарождению питтинга. При сравнительно большом времени графики импеданса принимают форму полуокружностей, которые характеризуют коррозионный процесс, лимитируемый стадией переноса заряда. Для описания поведения системы на границе пассивного и локально-активного состояния поверхности, согласно литературным данным [5] была использована электрическая эквивалентная схема (R_s – сопротивление раствора; C_1 – емкость двойного электрического слоя; Q – CPE (constant phase element) постоянный фазовый элемент; R_1 – сопротивление переноса заряда (двойного электрического слоя); R_2 – сопротивление пассивной пленки). С помощью программы ZMANN были также подобраны оптимальные электрические эквивалентные схемы, отражающие состояние поверхности и содержащие элементы сопротивления и компоненты постоянной фазы. Однако, полученные элементы эквивалентной электрической схемы сложно интерпретировать и идентифицировать, поэтому для дальнейших исследования были использованы схемы [6], где были рассмотрены модели электрода, на котором протекает питтинговая коррозия при частоте переменного тока 10 Гц.

Сравнение выводов о состоянии поверхности сделанных на основе спектрального анализа и расчета модуля импеданса с результатами металлографических исследований подтвердило адекватность результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suleiman M.I., Newman R.C., The use of very weak galvanostatic polarization to study localized corrosion stability in stainless steel. *Corrosion science* 1994, 1657-1665
2. Macdonald D.D., On the existence of our metals-based civilization: I. Phase space analysis, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B213-B224.
3. Baroux B., in: P. Marcus (Ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, CRC Press, 2012, p. 422 (Chapter 9).
4. Jia, Z. Study on pitting process of 316L stainless steel by means of staircase potential electrochemical impedance spectroscopy / Z. Jia, C. Du, C. Li, Z. Yi, X. Li // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2011. - V. 18. - № 1. - P. 48 - 54.
5. Soltis J., Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials– Review, *Corrosion Science*, 4-6 (2014).

УДК 620.197:620.194+66.013

С.Д. Цыбуля, проф., д-р техн. наук, В.Г. Старчак, проф, д-р техн. наук, К.Н. Иваненко, канд. техн. наук, И.А. Костенко, доц., канд. техн. наук, Н.П. Буяльская, доц., канд. техн. наук

Черниговский национальный технологический университет,
Национальный университет «Черниговский коллегиум им. Т.Г. Шевченка»

ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ ПРИ ДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Риск техногенных аварий и накопление тяжелых металлов в окружающей среде относится по оценке ООН к числу наиболее угрожающих экологических проблем глобального уровня. Техногенная опасность при этом во многом определяется надежностью сварных металлоконструкций технических сооружений. Ибо в 90% случаев катастрофические разрушения происходят по сварному шву (СШ) либо в зоне термического влияния (ЗТВ), как зонам сварных соединений (СС) с повышенной термодинамической неустойчивостью (по сравнению с основным металлом (ОМ)). Это связано с теплофизическим и химико-металлургическим воздействием процесса сварки на металл СС. Убытки от техногенных катастроф огромны (по Козьменко: от рядовой техногенной аварии – 10^5 \$, до глобальной экологической катастрофы – 10^{12} \$). Наиболее опасны по своей внезапности коррозионно-механический разрушения (КМР) сварных соединений: коррозионное растрескивание (КР) – при статических нагрузках, и малоцикловая усталость (МЦУ) – при циклических. Малоцикловая выносливость одна из основных характеристик работоспособности металлоконструкций.