

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ О.В. Лінючева
«__» ____ 05 _____ 2018 __ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

на тему: «Пітингостійкість аустенітної сталі AISI 430 в умовах ультразвукової вібрації»

Виконав:

студент VI курсу, групи ХЕ-61м

Підбуртний Михайло Олександрович _____

Керівник:

к.т.н.

Васильєв Г. С. _____

Рецензент:

ст.н.с. НДЧ КНУ ім. Т. Шевченка, к.х.н.

Васильєва О.Ю. _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Хіміко-технологічний факультет
Кафедра технології електрохімічних виробництв

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою
 Спеціальність (спеціалізація) – 161 Хімічні технології та інженерія (Енергоефективна технічна електрохімія та захист металів від корозії)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ О.В.Лінючева

« ____ » ____ 05 _____ 2018 __ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Підбуртному Михайлу Олександровичу

1. Тема дисертації «Пітингостійкість аустенітної сталі AISI 430 в умовах ультразвукової вібрації», науковий керівник дисертації Васильєв Георгій Степанович, к.т.н, затверджені наказом по університету від «_23_» ____ 04 ____ 2018_р. №_1208-с _____

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження – процес пітингової корозії нержавіючої сталі в пластинчатих теплообмінних апаратах.

4. Предмет дослідження – захисні властивості ультразвукової вібрації, прикладеної безпосередньо до поверхні нержавіючої сталі.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: 1) Розробити дизайн та умови експерименту для перевірки можливості пригнічення пітингової корозії під дією ультразвукової вібрації. 2) Дослідити електрохімічну поведінку нержавіючих сталей у агресивному хлоридному середовищі. 3) Оцінити морфологію поверхні та характер руйнувань зразків нержавіючих сталей.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу:

Презентація Power Point (20 слайдів)

7. Орієнтовний перелік публікацій:

- Vasyliiev G. Influence of ultrasonic vibration on corrosion resistance of austenitic steel/ G. Vasyliiev, M. Pidburtnyi//Materials Today Proceedings – 2018.
- Vasyliiev G. Influence of ultrasonic vibration on corrosion resistance of heat exchanger plates from AISI 316 steel// G. Vasyliiev, A. Novosad, M. Pidburtnyi, O. Chihirin – in proc. of XIV International Conference "Problems of corrosion and corrosion protection of structural materials"
- Підбуртний М. О. Вплив ультразвукових коливань на протікання піттингової корозії нержавіючої сталі AISI 316 //Підбуртний М. О., Васильєв Г. С. – Збірка тез доповідей VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (11-13 квітня 2018 р., м. Київ). Укладач Гайдай О. В. – ст.101.

8. Дата видачі завдання: 23 квітня 2018 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Пошук літературних даних	01.09.16 – 01.12.16	
2	Проведення попередніх досліджень	01.12.16 – 01.06.17	
3	Вибір оптимальних умов досліджень, проектування установки	01.06.17 – 01.11.17	
4	Проведення досліджень на сталі марки AISI 316	01.11.17 – 01.08.18	
5	Проведення досліджень на сталі марки AISI 430	01.08.18 – 01.01.18	
6	Обробка результатів дослідження	01.01.18 – 23.04.18	
7	Написання роботи	23.04.18 – 17.05.18	

Студент

М. О. Підбуртний

Науковий керівник дисертації

Г. С. Васильєв

РЕФЕРАТ

Пітингостійкість аустенітної сталі AISI 430 в умовах ультразвукової вібрації.

Підбуртний М.О., Київ: НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», ХТФ, ХЕ-61м

Магістерська дисертація, 2018 рік, кількість сторінок – 99, таблиць – 24, рисунків – 30, джерел – 73, додатків – 1

Пластинчаті теплообмінники завдяки ряду переваг набули широкого застосування в промисловості та є основним видом теплообмінних апаратів в сучасних системах гарячого водопостачання житлових будинків.

Теплообмінні поверхні даних апаратів виробляють із гофрованих листів нержавіючих сталей типу AISI 304 та AISI 316, складених в пакет і розділених гумовими прокладками. Технологічні середовища, що подаються на нагрівання часто містять в своєму складі хлорид-іони. Значна концентрація хлоридів, підвищенні температури та невелика товщина стінки призводять до швидкого руйнування пластин з утворенням наскрізних отворів. Тому актуальним питанням є розробка методів підвищення стійкості нержавіючих сталей до локальних видів корозії.

Були проведені попередні дослідження корозійної стійкості пластин із сталі AISI 316 та детальні дослідження поведінки сталі AISI 430 при накладанні ультразвукової вібрації. Випробування проводили методами потенціодинамічної та потенціостатичної поляризації в хлорид-вмісних розчинах за стандартної температури. Результатами електрохімічних досліджень та аналізу морфології поверхні показано, що накладання ультразвукової вібрації призводить до збільшення стійкості нержавіючих сталей до пітингової корозії.

Ключові слова: нержавіюча сталь, пітингова корозія, ультразвук, пластинчатий теплообмінник.

ABSTRACT

Pitting resistance of austenitic steel AISI 430 in ultrasonic vibration conditions.

M. Pidburtnyi, Kyiv: NTUU «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», ChTF, group XE-61m

Master's thesis, 2018 year, pages - 99, tables - 24, pictures - 30, sources – 73, supplements – 1.

Relevance of the research topic. The steady growth of world energy consumption and stringent safety requirements for all the industrial processes necessitate continuous improvement of equipment in order to increase its efficiency and reliability. In Ukraine, the problem of energy conservation and reduction of capital and operating costs in the energy sector is most acute. Therefore, the efficient usage of heat and the trouble-free operation of the equipment are the priority tasks.

It is well-known, that the heating inside buildings in Ukraine is mainly carried out with the help of centralized heat supply systems made of carbon steel. Because of its low corrosion resistance, the presence of impurities in the heat transfer agent (water) is unacceptable. Therefore, before its usage, a special treatment that reduces aggressivity is carried out. The ingress of unprepared water into the system results in a sharp decrease in the operating period of the equipment due to corrosion processes and scale deposits formation inside the system.

The biggest amount of unprepared water gets into the system in heat points, where tap water is heated by heat transfer fluid through special equipment, such as plate heat exchangers. Because of the difference in pressure, if there is a through-holes, untreated water can get into the heat supply system. Through-holes on the heat-exchange surfaces, in most cases, are caused by corrosion processes. And though, the plate heat exchangers are made of extremely stable material, as stainless steel, they are also sensitive to local types of corrosion. The searching for solution of the pitting corrosion problem is the key purpose of this work.

The purpose and tasks of the work: To solve the problem of plate heat exchangers pitting corrosion in hot water systems by ultrasonic vibration superimposing. To achieve this goal, it was necessary to solve the following tasks:

1. To develop the design of an experiment and choose experimental conditions for checking the possibility of pitting corrosion suppression by the influence of ultrasonic vibration.
2. To investigate the electrochemical behavior of stainless steels in corrosive chloride-containing solutions.
3. To evaluate the morphology of the surface and the nature of destructions.

The object of research is the process of pitting corrosion of stainless steel inside plate heat exchangers.

The subject of research is ultrasonic vibration protective properties.

In Section 1:

1) The main reasons of widely usage of plate heat exchangers in various fields of production, their structure, features and the application in systems of centralized hot water supply were explained.

Over the last two centuries, the price of energy has been continuing to grow steadily. This is due to an increase in world energy consumption and the stringent requirements of environmental safety legislation. In Ukraine, the issue of reducing energy expenditure is important to achieve full energy independence. Therefore, the Government of Ukraine is actively developing new programs to reduce energy consumption by improving energy efficiency in the industrial and municipal sectors. The main purpose of such changes is to save the maximum of energy resources.

In addition, each production has certain requirements for profitability and efficiency of production, and the optimal usage of heat in particular, is a key factor which determines the overall efficiency of any production process. In addition, the efficient usage of primary energy is an important contribution to the protection of the environment through the reduction of carbon dioxide emissions. For the effective use of heat energy, more and more advanced heat exchangers are being created.

Although today the most common heat exchanger is a shell-and-tube heat exchanger, the usage of plate heat exchangers has increased significantly over the last decade. Such heat exchangers are widely used in the food and chemical industry, utilities, construction, power engineering, as well as in various cooling systems. This is primarily due to their significant advantages over other types of heat exchangers: lower capital and operating costs, higher reliability, safety and ease of maintenance.

It is plate heat exchangers that are often used in hot water supply systems (HWSS) for tap water heating. HWSS are intended for supplying hot water to consumers.

The system consists of two circuits: the heating circuit, where the hot coolant circulates, and the circuit of hot water in which the tap water is heated. The heating circuit operates at a slight excess pressure up to 2 atm. At the same time, the hot water circuit works at much higher pressure up to 11 atm. The exact pressure depends on the number of floors in a building, the pressure in the system is supported by pumps. The constant temperature of water, is ensured by its continuous circulation through the heat exchanger.

2) Also, the problem of plate heat exchangers corrosion in HWSS and the choice of materials for production heat exchanger plates was discussed. The main problem with the operation of plate heat exchangers is the formation of through-holes on metal plates that causes the mixing of coolants.

As already noted, the HWSS consists of two circuits: the heating circuit and the circuit of hot water. Unlike the circuit of hot water, from which water is being used by consumers, the heating circuit is closed-loop. This is due to a number of reasons. At first, due to high operating temperatures (about 100 °C), the rate of all chemical processes, including corrosion, increases. Secondly, salts of temporary hardness that are present in natural water are capable of forming scale on the inner surfaces of heating circuit.

Therefore, in order to avoid formation of the water scale and prevent the corrosion of heating circuit, the water supplied to the circuit is proceeded through several preparation operations. Such operations include: water softening down to 20 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$, removal of dissolved oxygen (not exceeding 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$), maintaining pH within 8.5-10.

So, it is unacceptable to enter improperly prepared water in the heating circuit. But, as noted earlier, the pressure in the inner circuit is much higher than in the external one.

Therefore, the appearance of any perforation on the plates of the heat-exchange equipment leads to a significant increasing the amount of unprepared water in the external contour. Most often, perforations on the plates are caused by corrosion processes.

As a result, one of the main requirements to ensure the stable operation of plate heat exchangers is the high corrosion resistance of metal plates, which are in contact with coolants. Due to the high aggressiveness of water in the inner circuit, most of these plates are made of stainless steels, which provide high corrosion resistance in such conditions.

These steels have high resistance in many environments. However, they are still sensible to local destruction: crevice corrosion and pitting corrosion. In addition, the high cost of such steels causes the need to find alternative solutions to the problem of low corrosion resistance. One of these solutions is the use of cheaper stainless steel, such as AISI 430, which is also sufficiently resistant to general corrosion, with an additional protection against pitting corrosion. One way of the protection is offered in this work.

3) The mechanism of pitting corrosion and features of each of the following stages were revealed:

1. Pit nucleation
2. Metastable growth of the pits
3. The stage of stable growth
4. Repasivation of the surface

4) The methods, used for studying the process of pitting corrosion and estimation of stainless steels stability are given.

Methods for studying pitting corrosion can be divided into two main groups: electrochemical and chemical. Typically, chemical methods allow us to assess the corrosion resistance of steels only in comparison with other ones. With regard to electrochemical methods, they can be used both for assessing the pitting corrosion resistance of steels, and for the study of the phenomenon in order to understand its causes and mechanisms of leakage. In addition to the listed methods, several techniques for the evaluation of surface state, such as optical microscopy and scanning electron microscopy, are widely used.

There are also a few new approaches, such as electrochemical impedance spectroscopy, the studying of electrochemical noise and the scanning reference electrode technique.

5) The basic methods of protection of stainless steels from pitting corrosion were given and analyzed. The advantages and disadvantages of each method are listed. It has been shown that promising for use in HWSS is a method of ultrasonic treatment, which, can be an effective and inexpensive method of protection an equipment.

6) The influence of the ultrasound treatment on the rate of metal corrosion was explained. In recent years, the interest of researchers to the pitting corrosion of stainless steel in the ultrasound field has increased, but the results remain controversial. The rate of metal corrosion in certain environments in the presence of acoustic cavitation, which could be caused by applying of ultrasound, is accelerated. However, in many papers, it was noted that ultrasound treatment increases the rate of corrosion of a metal only if the solution by its nature can cause corrosion. It was also noted that stainless steel is fully resistant to ultrasonic erosion.

On the other hand, pitting and crevice corrosion of stainless steel in NaCl can be suppressed by ultrasonic cavitation. It has been discovered that ultrasound stimulates the re-passivation process.

But, in practice, it is not appropriate to create conditions for the solution cavitation, which is due to the rapid decay of oscillations in the liquids. However, ultrasonic oscillations in metals can propagate over longer distances.

Therefore, this work is aimed at studying the influence of ultrasonic vibration, applied directly to the surface of stainless steel, on pitting corrosion.

In Section 2:

1) Materials, reagents and concentrations of working solutions were chosen. The process of sample preparation was presented.

In order to investigate the possibility of suppressing pitting corrosion by ultrasonic vibration, two steels were chosen: the more stable AISI 316 – for preliminary studies, and the less resistant AISI 430 – for more detailed.

2) An apparatus and methods which were used for the study were discussed.

The polarization curves on the AISI 316 steel were obtained in the range of potentials from -1 to 1 V/NHE with the following scanning rates: 1; 2; and 5 mV/s. As for the AISI 430, the range of potentials was from -1.2 to 0.6 V/NHE. Scanning rate was 2 mV/s.

To obtain chronoamperometric curves on the AISI 316, samples were kept in solution for 1 hour at a potential 0.4 V/NHE. On the AISI 430, curves were obtained at the following potential values: 0.2; 0.25 and 0.3 V/NHE.

Scanning electron microscopy (SEM) for studying the surface morphology of samples after polarization, was used.

3) The construction of electrochemical setup, used in present study, are presented.

In Section 3:

The results of preliminary tests, carried on plates of a real heat exchanger, made of the stainless steel AISI 316, are shown.

1) The results of determination the optimum scanning rate for potentiodynamic investigations are given and the optimal one was selected.

2) Polarization curves, obtained in NaCl solutions with concentrations of 0.5; 10 and 35 g/dm³ were discussed.

In the 0.5 g/dm³ NaCl solution the stationary steel potential without ultrasonic vibration almost coincides with the potential of the vibration electrode and is equal -250 mV/NHE. At the cathodic polarization without ultrasound down to the potential -650 mV/NHE, the limiting current is observed, corresponding to dissolved oxygen reduction, with the current density of 10⁻⁵ A/cm². On the curve with ultrasound, the current density of oxygen reduction is higher and equal 10^{-4.5} A/cm². It is due to the intense mixing of the solution near the electrode. Further cathodic polarization leads to current rise due to the hydrogen evolution.

There is a passive area on the anodic part of curves. The current density in this region is 10^{-5.2} A/cm² for both with and without ultrasound. The pit nucleation potential without ultrasound is 360 mV/NHE. On vibrated electrode, the potential of the pitting increases to 560 mV/NHE, that indicates an increase in the pitting resistance of the AISI 316 steel.

The transition to more concentrated solutions leads to a shift in the stationary potential of the steel, both without ultrasound and with it. Stationary potential without processing is -130 and -140 mV/NHE for a NaCl 10 solution and 35 g/dm³, respectively. The stationary potential of the vibrating metal shifts by 180 and 160 mV, respectively, in the cathodic side.

There is also a passive area on the anodic part of curves. The current density in this region without ultrasound processing is the same for both concentrations and is 10^{-5.2} A/cm². With ultrasound the current density in the passive region, with increasing the chloride concentration, increases and is 10⁻⁵ and 10^{-4.8} A/cm², respectively. This increase in passive current may be due to the effect of cavitation and the simultaneous action of aggressive chloride ions, which in combination causes damage on the passive film. However, such damage is negligible, and the film is renewed quickly.

The pit nucleation potential without ultrasound is 250 and 200 mV/NHE, respectively. Under the ultrasound treatment, pit nucleation potential increases to 380 and 320 mV/NHE. To sum up, ultrasound has the same effect, as in 0.5 g/dm³ solution and allows to increase the pitting corrosion resistance of the AISI 316.

3) The results of potentiostatic studies were discussed. Anodic polarization to the stable pitting area (400 mV/NHE) in the of 10 g/dm³ NaCl solution leads to a gradual increase of the sample current density to 10^{-2.5} A/cm². Under the influence of ultrasonic vibration, anodic current density decreases to 10^{-3.5} A/cm². The termination of the ultrasound leads to the restoration of the anode current density to the previous value.

4) The results of the surface morphology analysis after potentiostatic studies are presented. Without ultrasonic vibration on the steel surface, after 1 hour of polarization, numerical local dissolution sites of 1-5 μm in size are uniformly distributed along the surface of the sample. Similar changes are observed in mechanical mixing conditions. At the same time, under ultrasound vibration conditions, no dissolution sites were detected. The surface of specimens after ultrasonic treatment is covered with not deep cavities that do not become into pits. On all the samples there are local dissolution sites of 50-100 μm in size, but they are different. Thus, in the absence of ultrasound and with mechanical agitation, products of corrosion around the dissolution zone are observed. At the same

time, in ultrasonic vibration conditions, products of dissolution are absent, and all the inner surface of the pits is covered with smaller cavities, like the main part of the surface.

In Section 4:

The results of studying the AISI 430 ferritic steel are shown.

Since it was possible to achieve a significant reduction of pitting corrosion by the influence of ultrasonic vibration, it was decided to repeat similar experiments on a less corrosion-resistant but three times cheaper ferritic steel AISI 430 with the minimum possible power of ultrasound. It would allow to conclude whether this method can be used for low-alloy steels in high concentrated chloride solutions.

1) The polarization curves were obtained. The stationary potential of a steel without ultrasonic vibration is -175 mV/NHE and does not depend on the solution composition (NaCl or NaHCO_3). At the cathodic polarization without ultrasound down to the potential -680 mV/HBE the limiting current is observed, corresponding to dissolved oxygen reduction, with the current density of 10^{-4} A/cm². Further cathodic polarization leads to current rise due to the hydrogen evolution.

There is a passive area on the anodic part of the curve in the solution of 35 g/dm³ NaHCO_3 , the current density in this area is 10^{-5} A/cm².

In the 35 g/dm³ NaCl solution, cathodic part of curve remains almost the same. The only difference is a bit different hydrogen-evolution Tafel slope, which is associated with a more alkaline medium (pH 8.5) and lower overpotential of this reaction.

The anode curve changes significantly in the NaCl solution. There is a zone of a stable pitting formation due to the breakdown of the passive film by chloride ions. But, it is difficult to determine the pit nucleation potential. However, visual analysis of the surface after polarization shows the presence of pits.

Applying of ultrasonic vibration leads to an increase of current in the cathodic region up to two times, which is due to the acceleration of the oxygen delivery to the electrode surface. The stationary potential of the vibrating metal shifts by 45 mV to the anode side, to -130 mV/NHE. The anodic part of the curve under the ultrasonic vibration shifts to 50 - 100 mV in a positive direction, compared to the without-ultrasound curve.

3) Potentiostatic measurements have been carried out. The results indicate that for all of the investigated potentials superimposition of ultrasonic vibration leads to the decrease of the dissolution current. But the effectiveness of pitting corrosion inhibition increases when the potential becomes more positive. Thus, at the potential of 200 mV/NHE, the current density under the ultrasound applying is reduced only by 1.5 times, and at 300 mV/NHE by 50 times. Also, fluctuations of current on the curve with ultrasound are observed, which associated with the repassivation of pits.

The results of electrochemical studies were justified by the weight loss data. The weight loss of AISI 430 was determined after one hour of potentiostatic polarization at 300 mV/NHE of both vibrated and non-vibrated samples. The results appeared to be in a good agreement. Ultrasound superimposition reduces the dissolution rate by almost 50 times.

4) The results of the surface morphology analysis after potentiostatic studies are presented. Without ultrasonic vibration on the steel surface, after 1 hour of polarization, numerical local dissolution sites of 200-400 μm in size are uniformly distributed along the surface of samples. At the same time, under ultrasound vibration conditions, practically no dissolution sites were detected. Higher magnification of non-vibrated samples shows that dissolution sites have sharp edges with irregular shape and significant part of pits is located under the outer metal surface. At the same magnification, on the vibrated samples only few dissolution sites were detected only on small piece of the surface. These sites are different in shape and size. The size does not exceed 250 μm , the shape is mostly hemispherical. The sharp edges and dissolution under the outer metal surface are absent.

5) The reasons of pitting corrosion suppression under the ultrasonic vibration are discussed. The pitting corrosion of stainless steels occurs through three consecutive stages.

The first stage is the pit nucleation. On this stage the passive film is pointwise attacked by the aggressive ions. This process is not stable, and the surface can be repassivated. Based on current knowledge about the mechanism of this stage, ultrasound treatment is not able to influence the process in any way.

The second stage is the metastable growth of the pit. It is controlled by diffusion. In order to maintain the growth, the presence of an aggressive acidic solution is necessary. It is possible only by the formation of a diffusion barrier above the pitting, which slows the delivery of ions between inner pit volume and bulk solution. It is the products of corrosion or remains of the metal acts as the diffusion barrier. So the removal of them leads to fast repassivation of pits on this stage.

The third stage is the stable pit growth, which is also controlled by diffusion. However, the role of the diffusion barrier during the stage is performed by the pitting cavity itself. On this stage, the repassivation of pits is also possible when the aggressive solution is removed.

Summarizing obtained results, it can be argued that the local dissolution of AISI 316 and AISI 430 stainless steels is significantly slowed by applying of ultrasonic vibration. Moreover, in accordance with modern knowledge about the mechanism of nucleation and growth of pits, ultrasonic vibration can only affect the second and third stages of pit growth. At the second stage, the bonding between the pit cover and the metal surface is weakened, resulting in the pit repassivation. Intensification of mass transfer processes in the vicinity of the vibrating surface causes the rapid alignment of concentrations in pit and bulk solution. It stops the pit growth on the stage of stable growth. To sum up, the superimposition of ultrasonic vibration reduces the rate of local dissolution of stainless steels.

Comparing the test results for two steels, we can conclude that the higher stability of the steel, the greater effect can be achieved by imposing of ultrasonic vibrations. However, even for low-alloyed steel AISI 430, in a sufficiently concentrated chloride solution and a minimum ultrasonic power, a significant increase of pitting corrosion resistance has been achieved.

6) The prospects of this method application for protection of equipment from pitting corrosion are considered.

Since this method provides a significant increase of the stability even for low-alloyed stainless steel, ultrasonic processing can be used to protect various equipment in

many branches of industry. Ultrasound vibration in the long run can be used for two purposes:

1. For additional protection of already installed equipment and, as a result, to increase the service life and decrease the number of repairs.
2. To reduce the cost of equipment at the design stage. When additional protection by ultrasonic vibration is used, it is possible to use a less expensive stainless steel.

For further implementation of this method, additional studies, including calculations on the distribution of ultrasonic vibrations inside the metal, definition of the effect of amplitude and frequency on the protection efficiency, are required.

In Section 5 the analysis of the startup-project has been developed.

In Conclusions, obtained in the work results have been summarized.

As a result of studying the influence of ultrasonic vibration on the stainless steel pitting corrosion the following conclusions were made:

1. Application of ultrasonic vibration with frequency of 28 kHz and power of 60 W to the steel plates, made of AISI 316 steel with thickness 0.4 mm, leads to a shift of the pit nucleation potential at least on 120 mV/NHE in the positive side and reduces the rate of dissolution of steel up to 30 times.
2. Application of ultrasonic vibrations with frequency of 28 kHz and power of 10 W to steel plates, made of AISI 430 with thickness 0.5 mm, reduces its rate of dissolution up to 50 times.
3. Decrease of dissolution rate is related to the destruction of the pit cover over the pit zone, which causes the repassivation of metastable pits, and mixing the solution in the pit zone, which leads to leveling of concentrations inside pit and bulk solution.
4. Application of ultrasonic vibration to the stainless steels is a promising method to increase their pitting corrosion resistance. For example, it can be used for protection of plate heat exchangers, used in hot water supply systems. However, for the industrial implementation of this method, further researches of distribution of oscillations along the plate's surface, as well as the effect of frequency and amplitude on the protection efficiency, are required

Keywords: stainless steel, pitting corrosion, ultrasound, plate heat exchanger.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
1 ПРОБЛЕМИ КОРОЗІЇ ТА ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ ОБЛАДНАННЯ	21
1.1 Будова та експлуатація пластинчатих теплообмінних апаратів	21
1.2 Проблема корозії пластинчатих теплообмінників в системах гарячого водопостачання.....	24
1.3 Пітингова корозія нержавіючих сталей.....	26
1.3.1 Руйнування пасивної плівки	28
1.3.2 Стадія метастабільного росту пітингу	29
1.3.3 Стадія стабільного росту пітингу.....	31
1.4 Методи дослідження пітингової корозії.....	31
1.4.1 Електрохімічні методи	32
1.4.2 Хімічні методи	37
1.4.3 Методи вивчення морфології поверхні	40
1.5 Методи захисту нержавіючої сталі від пітингової корозії	40
1.5.1 Вплив ультразвуку на процес корозії нержавіючої сталі	42
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	45
2.1 Матеріали та реактиви	45
2.2 Прилади та методи дослідження	46
2.3 Установка для проведення досліджень.....	47
3 ПОПЕРЕДНІ ВИПРОБУВАННЯ НА СТАЛІ AISI 316	48
4 ДОСЛІДЖЕННЯ НА СТАЛІ AISI 430	60

4.1 Перспективи використання ультразвукової вібрації для захисту нержавіючих сталей від пітингової корозії	66
5 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ	67
5.1 Опис ідеї проекту	67
5.2 Технологічний аудит проекту	68
5.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту	68
5.4 Розроблення ринкової стратегії проекту	73
5.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту	75
5.6 Висновки	77
ВИСНОВКИ	78
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	79
ДОДАТОК А	86

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Невпинне зростання світового споживання енергії та жорсткі вимоги законодавства щодо безпечності технологій спричиняють необхідність постійного вдосконалення обладнання з метою підвищення його ефективності та надійності. В Україні проблема економії енергоносіїв та зниження капітальних і експлуатаційних затрат у сфері енергетики стоїть найбільш гостро. Тому оптимальне використання тепла, та безвідмовність роботи обладнання є пріоритетними задачами.

Загальновідомим є факт, що постачання тепла в Україні в основному здійснюється за допомогою систем централізованого тепlopостачання, які виготовляють з вуглецевої сталі. Через її невисоку корозійну стійкість, наявність у теплоносії (воді) домішок є недопустимою. Тому перед подачею в систему вода проходить спеціальну обробку, що дозволяє знизити її агресивність. Потрапляння непідготовленої належним чином води в контур призводить до різкого зменшення періоду експлуатації обладнання через корозію та утворення накипу всередині системи.

Основна частина «сирої» води в систему потрапляє у пунктах підігріву, де водопровідна вода за допомогою теплообмінних апаратів, таких як пластинчаті теплообмінники, підігрівається гарячим теплоносієм. Через різницю тисків, при наявності наскрізних руйнувань в теплообміннику, неочищена вода може потрапити у теплову мережу. Наскрізні руйнування теплообмінних поверхонь частіше за все виникають під дією процесів корозії, і хоча пластинчаті теплообмінники виготовляють із надзвичайно стійкої нержавіючої сталі, на їх пластинах часто наявні руйнування, викликані локальними видами корозії. Вирішення проблеми одного з видів локальної корозії – пітингування, лежить в основі даного дослідження.

Мета і задачі дослідження. Вирішити проблему пітингової корозії пластинчатих теплообмінників в системах гарячого водопостачання шляхом накладання ультразвукової вібрації. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Розробити дизайн та умови експерименту для перевірки можливості пригнічення пітингової корозії під дією ультразвукової вібрації.
2. Дослідити електрохімічну поведінку нержавіючих сталей у агресивному хлоридному середовищі.
3. Оцінити морфологію поверхні та характер руйнувань зразків нержавіючих сталей.

Об'єкт дослідження – процес пітингової корозії нержавіючої сталі в пластичних теплообмінних апаратах.

Предмет дослідження – захисні властивості ультразвукової вібрації, прикладеної безпосередньо до поверхні нержавіючої сталі.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Прикладення ультразвукових коливань частотою 28 кГц та потужністю 60 Вт до торця сталеві пластини зі сталі марки AISI 316 товщиною 0,4 мм призводить до зсуву потенціалу пітингу щонайменше на 120 мВ/НВЕ в анодну сторону та знижує швидкість розчинення сталі в області пітингу до 30 разів.
2. Прикладення ультразвукових коливань частотою 28 кГц та потужністю 10 Вт до торця сталеві пластини зі сталі марки AISI 430 товщиною 0,5 мм знижує швидкість її розчинення до 50 разів.
3. Зниження швидкості розчинення пов'язане із руйнуванням шару продуктів корозії над зоною пітингу, що сприяє репасивації метастабільних пітингів та перемішуванням розчину в зоні пітингу, що веде до вирівнювання концентрації в пітинговій ямі та об'ємі розчину.
4. Зниження швидкості локального руйнування нержавіючих сталей є перспективним методом збільшення їх корозійної стійкості, який може бути використаний для захисту пластин теплообмінних апаратів систем тепловодопостачання. Проте, для промислового впровадження даного методу необхідне проведення подальших досліджень щодо розподілу коливань по поверхні пластин теплообмінника, а також впливу частоти та амплітуди на ефективність захисту.

Практичне значення одержаних результатів. Після проведення більш детальних досліджень щодо розподілу коливань всередині металу, даний метод може бути використано для захисту теплообмінного обладнання в енергетичній, хімічній та інших видах промисловості від пітингової корозії, що виникає під дією агресивного середовища. Даний метод захисту не потребує особливих умов для впровадження та, в перспективі, може застосовуватися як на нових виробництвах, так і на вже існуючих.

1 ПРОБЛЕМИ КОРОЗІЇ ТА ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ ОБЛАДНАННЯ

1.1 Будова та експлуатація пластинчатих теплообмінних апаратів

Останні два століття вартість енергоносіїв продовжує невпинно зростати. Це обумовлено зростанням світового споживання енергії та жорсткими вимогами законодавства щодо безпечності технологій для навколишнього середовища. В Україні питання скорочення витрат енергії є важливим для досягнення повної енергонезалежності. Тому Урядом активно створюються нові програми щодо скорочення споживання енергії шляхом підвищення енергоефективності в промисловій та комунальній сфері. Зокрема, прийнято Концепцію реалізації державної політики у сфері теплопостачання [1], закони «Про комерційний облік теплової енергії і водопостачання», «Про енергетичну ефективність будівель», «Про Фонд енергоефективності» [2–4] та ін. Головною задачею таких змін є максимальна економія енергоносіїв.

Крім того, кожне виробництво має певні вимоги до рентабельності та ефективності виробництва, оптимальне використання тепла, зокрема, є вирішальним фактором, що визначає загальну ефективність будь-якого виробничого процесу. До того ж, ефективне використання первинної енергії є важливим внеском у захист навколишнього середовища через зменшення викидів вуглекислого газу. Для ефективного використання теплової енергії створюються все більш досконалі теплообмінні апарати.

Хоча до сьогодні найбільш поширеним теплообмінним апаратом є кожухотрубний теплообмінник з теплоізоляцією, за останнє десятиліття значно зріс попит на пластинчаті теплообмінники [5]. Такі теплообмінники широко застосовуються в харчовій та хімічній промисловості, комунальному господарстві, будівництві, електроенергетиці, а також різноманітних системах охолодження. Це насамперед зумовлено їх значними перевагами у порівнянні з іншими типами теплообмінників: меншою вартістю, нижчими затратами на експлуатацію, високою надійністю, безпечністю та легкістю в обслуговуванні. Також такі теплообмінники демонструють

чудові характеристики теплопередачі, є компактними, і можуть бути легко зупинені для обслуговування, чистки або модифікації шляхом зміни кількості пластин.

Типову будову пластинчатого теплообмінника зображено на Рис. 1.1. Через відповідні входи 1 та 2 подаються теплоносії, що послідовно проходять через ряд робочих пластин 4. Зазвичай такі пластини є гофрованими, що забезпечує турбулізацію потоку та високу механічну міцність [6, 7]. Для ізоляції носіїв від середовища встановлено стартову пластину 3 та кінцеву пластину 5. Напрямок руху теплоносіїв задається за допомогою ізолюючих прокладок 14 таким чином, щоб гарячий та холодний теплоносії знаходилися у сусідніх каналах. Усі пластини встановлюються між фіксуючою головкою 9 і задньою стінкою 10, що виконують роль корпусу теплообмінника. Зазначені елементи нанизуються на напрямну балку 6 та стягуються болтами 8. Механічна міцність забезпечується підтримуючою балкою 7. Кріплення теплообмінника здійснюється за допомогою стійки 11.

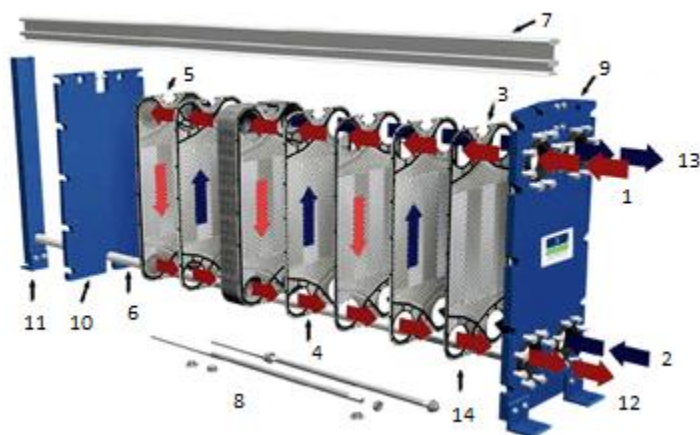


Рис. 1.1 – Будова пластинчатого теплообмінника: 1 – вхід гарячого теплоносія; 2 – вхід холодного теплоносія; 3 – стартова пластина; 4 – робочі пластини; 5 – кінцева пластина; 6 – напрямна балка; 7 – підтримуюча балка; 8 – стягуючі болти; 9 – фіксуюча головка; 10 – задня стінка; 11 – стійка для кріплення; 12 – вихід гарячого теплоносія; 13 – вихід холодного теплоносія; 14 – прокладка. Стрілками показано напрям руху теплоносіїв.

Саме пластинчаті теплообмінники часто застосовуються в системах гарячого водопостачання (ГВП) для підігріву холодної води. Системи ГВП призначені для

постачання споживачам гарячої води, температура якої має становити 50-60 °С. Подача води з температурою понад 60 °С заборонена через можливість отримання термічних опіків.

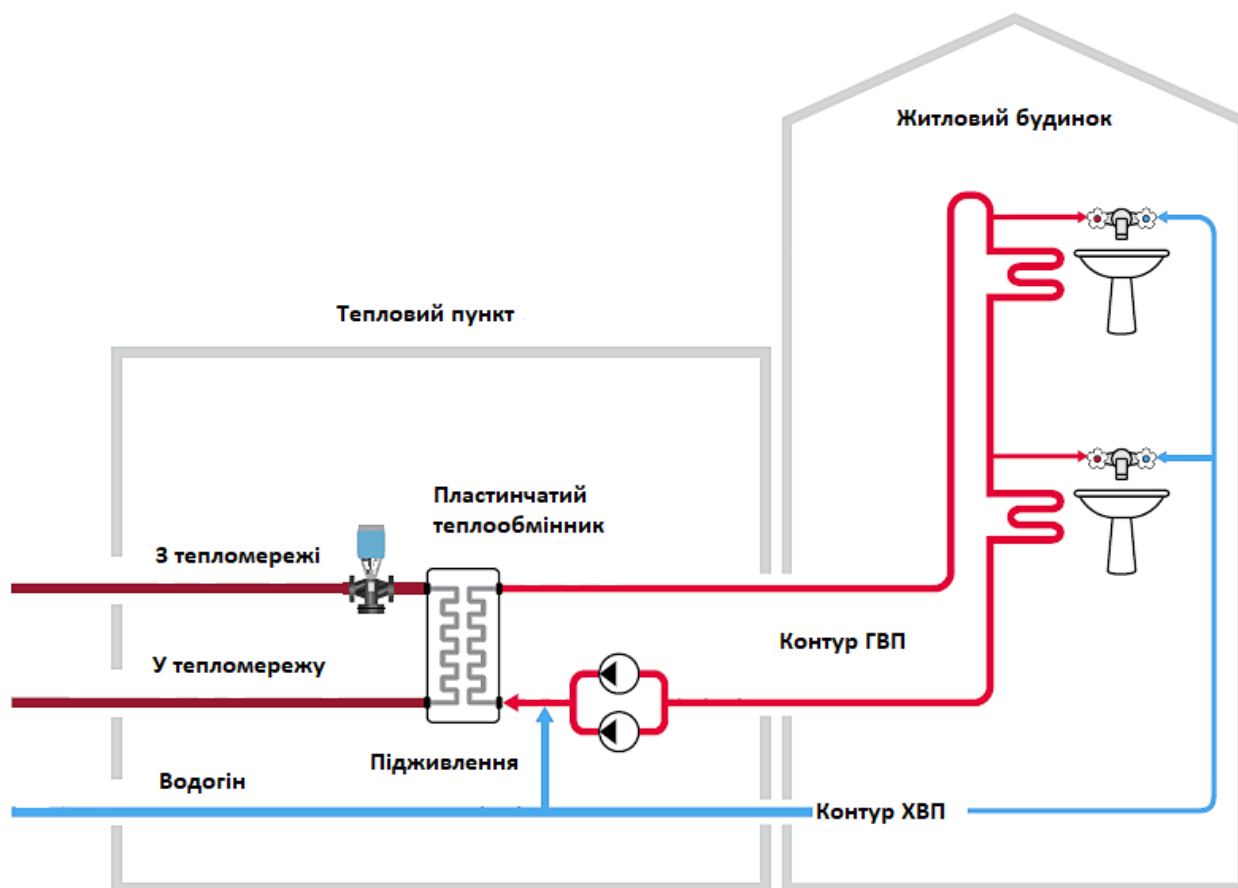


Рис. 1.2 – Схема гарячого водопостачання житлового будинку

Типову схему ГВП наведено на Рис. 1.2. Система складається з двох контурів: контуру теплоносія, по якому циркулює гарячий теплоносіє, та контуру гарячої води, в якому підігрівається вода з водогону. Контур теплоносія працює за незначного надлишкового тиску – до 2 атм. В свою чергу, контур гарячої води працює за високого тиску – до 11 атм., в залежності від кількості поверхів житлового будинку. Тиск в системі підтримується насосами. Постійна температура води, навіть за відсутності водорозбору, забезпечується її неперервною циркуляцією через теплообмінник. Витрата циркуляційного насосу звичайно становить 20-40 % від номінального водорозбору, що для багатоквартирного будинку складає 1,5-3 м³/год.

Характеристики теплообмінників для підігріву води зазвичай вибирають відповідно до потреб забезпечення споживачів. Використання обладнання малої потужності може призвести до низької температури гарячої води, коли як встановлення занадто потужного обладнання є економічно недоцільним. Теплова потужність теплообмінників звичайно знаходиться в межах 20-40 кВт/м².

Основною проблемою при експлуатації пластинчатих теплообмінників є утворення наскрізних корозійних руйнувань металевих пластин, що спричинює змішування теплоносіїв. Таке явище є небажаними через ряд причин, які будуть обговорені далі.

1.2 Проблема корозії пластинчатих теплообмінників в системах гарячого водопостачання

Як вже було зазначено, система ГВП складається з двох контурів: зовнішнього для підігріву води, та внутрішнього для подачі підігрітої води з водогону до споживачів. На відміну від контуру гарячої води, з якого вода відбирається споживачами, контур теплоносія є замкненим, а забір води з цього контуру не дозволяється. Це пов'язано з рядом причин. По-перше, через високі робочі температури (близько 100 °C) швидкість усіх хімічних процесів, включаючи корозію, яка в таких умовах зазвичай протікає з кисневою або водневою деполяризацією, зростає. По-друге, наявні у природній воді солі тимчасової твердості здатні утворювати накип на поверхнях обладнання, що використовується для підігріву води.

Тому для уникнення накипоутворення та попередження руйнування контурів теплопостачання, з водою, що подається у контур, попередньо виконують підготовчі операції. Такі операції включають: пом'якшення води до 20 мкмоль/л, видалення розчиненого кисню (до значення не вище 50 мкг/л), підтримання рН в межах 8,5-10.

Тому потрапляння непідготовленої належним чином води в зовнішній контур є неприпустимим. Але, як було відмічено раніше, тиск у внутрішньому контурі є

значно вищим, ніж у зовнішньому. Тому поява наскрізних пошкоджень стінок теплообмінного обладнання призводить до потрапляння значної кількості «сирої» води у зовнішній контур. Частіше за все пошкодження теплообмінних поверхонь виникають саме за рахунок корозії.

Табл. 1.1 – Склад та вартість типових нержавіючих сталей для виготовлення пластин теплообмінника

Марка сталі	AISI 304	AISI 316
Хімічний склад, мас. %	C – 0,08 макс. Mn – 2,0 макс. P – 0,045 макс. S – 0,03 макс. Si – 1,0 макс. Cr – 18-20 Ni – 8-10,5 Fe – решта	C – 0,08 макс. Mn – 2,0 макс. P – 0,045 макс. S – 0,03 макс. Si – 1,0 макс. Cr – 16-18 Ni – 10-14 Mo – 2-3 Fe – решта
Приблизна вартість станом на 2018 р., грн/т	66000	124000

Тому для забезпечення стабільної роботи пластинчатих теплообмінників однією з основних вимог є висока корозійна стійкість металевих пластин, що контактують з теплоносіями. Зважаючи на високу агресивність води у внутрішньому контурі, найчастіше такі пластини виготовляють з нержавіючих сталей різних марок. Саме нержавіючі сталі забезпечують високу корозійну стійкість в таких умовах [8]. Зазвичай використовують сталі марок AISI 304 або AISI 316, склад та вартість яких наведено в Табл. 1.1.

Однак, хоча такі сталі й мають високу стійкість у багатьох середовищах, вони все ж є чутливими до локальних руйнувань: корозійного розтріскування та пітингової корозії. До того ж, висока вартість таких сталей зумовлює необхідність пошуку альтернативних варіантів вирішення проблеми малої корозійної стійкості. Одним з таких рішень є використання більш дешевої нержавіючої сталі, наприклад феритної сталі AISI 430, все ще достатньо стійкої до загальної корозії, з використанням додаткового захисту від пітингової корозії. Саме такий спосіб захисту пропонується у цій роботі.

1.3 Пітингова корозія нержавіючих сталей

Пітингова корозія є однією із поширених та небезпечних форм локальної корозії, що характерна для металів у пасивному стані і зазвичай відбувається в ряді агресивних середовищ. Хоча нержавіючі сталі володіють високою корозійною стійкістю, вони також є схильними до такого типу корозії. Основна небезпека такого виду корозії полягає у високій швидкості локального розчинення, що призводить до перфорації та розтріскування металу під напруженням внаслідок втрати міцності [9]. Це призводить до додаткових економічних втрат, що виникають через аварії та відмови, ремонт обладнання, та необхідність усунення наслідків аварійних ситуацій.

Пітингова корозія металів є складним процесом, що складається із послідовних кроків. Ці кроки добре видно на поляризаційних кривих, що часто наводяться в літературі, наприклад [10]. На Рис. 1.3 наведена типова поляризаційна крива для нержавіючої сталі, отримана в хлоридному розчині.

При невеликому анодному зсуві потенціалу відбувається руйнування пасивної плівки та утворення, так званого, метастабільного пітингу з наступною його швидкою репасивацією, що відображається стрибками струму на кривій. Такі стрибки значно відрізняються, як максимальною величиною, так і своєю тривалістю. Подальший зсув потенціалу в анодний бік, як правило, призводить до зростання

кількості утворюваних пітингів з більш високими піковими струмами та довшими періодами існування, що вказує на утворення серйозніших пошкоджень. Знаходження металу в даному діапазоні потенціалів та утворення метастабільних пітингів не вважається небезпечним з точки зору корозії, оскільки відбувається швидка репасивація поверхні.

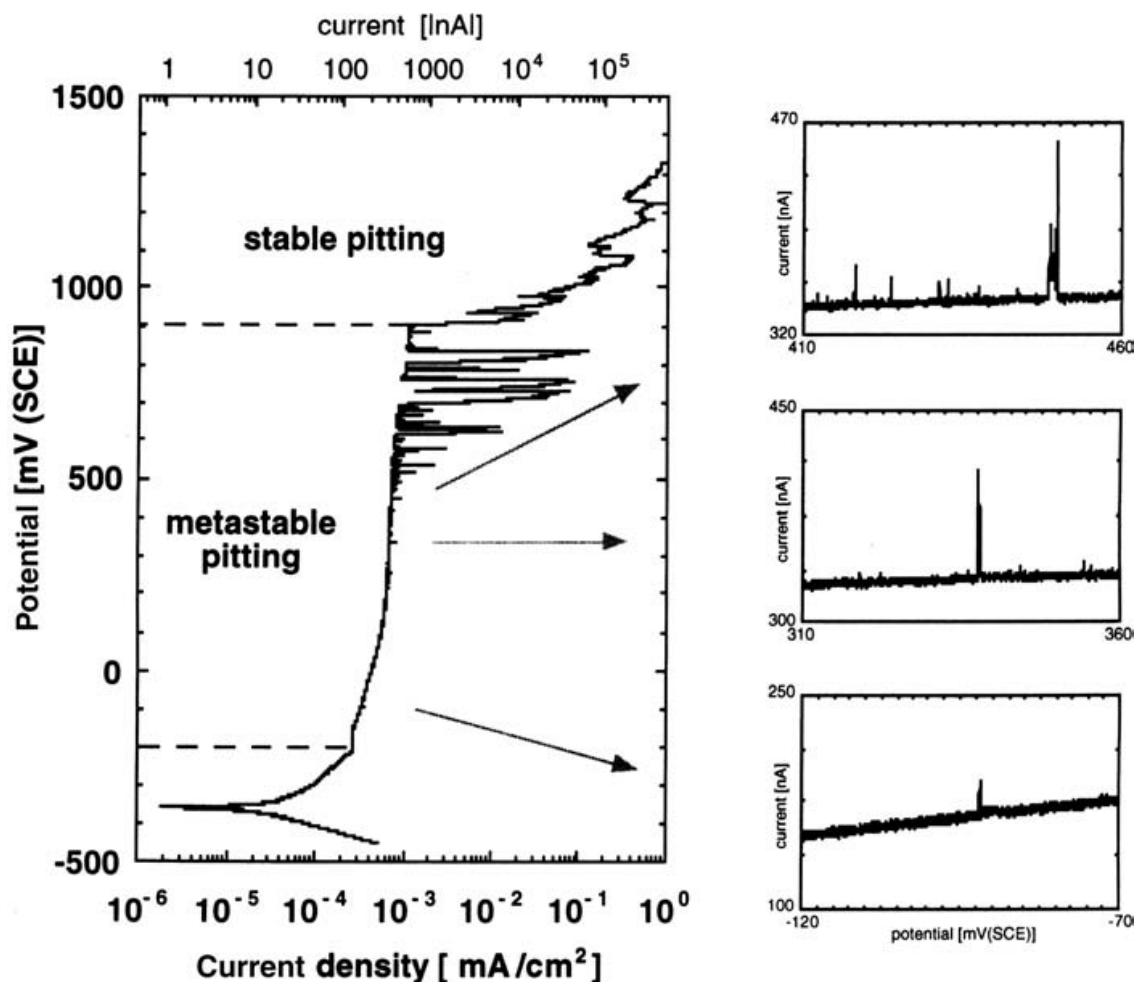


Рис. 1.3 – Типова поляризаційна крива нержавіючої сталі в хлоридному розчині, що характеризує різні стадії локальної корозії [10].

Після досягнення критичного значення анодного потенціалу відбувається перехід до стадії стабільного росту пітингу. Однак навіть при більш анодних потенціалах на кривій помітні мінімуми, що свідчить про стохастичний характер таких корозійних процесів.

На практиці навіть за відсутності зовнішньої поляризації відбувається зсув потенціалу за критичне значення через утворення та збільшення товщини на поверхні пасивної плівки.

Зважаючи на складний характер процесу, для його розуміння в цілому, кожна стадія повинна бути розглянута окремо. Як вже було зазначено, механізм пітингової корозії можна поділити на наступні етапи:

1. Руйнування пасивної плівки
2. Стадія метастабільного росту пітингу
3. Стадія стабільного росту
4. Репасивація поверхні

Особливості протікання кожної з цих стадій сильно залежить від складу металу та природи середовища, а також деяких інших умов. Металеві та неметалеві включення часто відіграють вирішальну роль у процесі зародження пітингу. У більшості випадків наявність агресивних аніонів є необхідною для руйнування пасивної плівки та стабільного росту пітингу.

1.3.1 Руйнування пасивної плівки

Колотиркін встановив, що перебігання пітингової корозії можливе лише за наявності так званих «йонів-активаторів», що спричинюють руйнування пасивної плівки та призводять до інтенсивного локального розчинення металу [11]. До таких йонів відносяться галогеніди, окрім фтору. Найбільш серйозні проблеми викликають хлориди через їх присутність у багатьох природніх середовищах, таких як вода, яка широко застосовується в промисловості та народному господарстві.

Дія йонів-активаторів описуються різними механізмами [12], найбільш обговорюваними з них є механізм проникнення йону у пасивну плівку, механізм руйнування плівки та адсорбційний механізм [13].

Механізм проникнення, вперше обговорений Хоаром та ін. [14] і передбачає перехід аніонів через оксидну плівку до поверхні металу, де вони й спричиняють

агресивну дію. Механізм розриву плівки, вимагає виникнення розривів у пасивній плівці, які забезпечують прямий доступ аніонів до незахищеної металевої поверхні [15]. Адсорбційний механізм полягає адсорбції агресивних аніонів на поверхні оксиду, що каталізують перенесення катіонів металу з оксиду до електроліту. Цей ефект призводить до зменшення товщини пасивного шару аж до повного видалення та початку інтенсивного локалізованого розчинення [13].

Варто додати, що чітке розділення усіх перелічених механізмів може бути не завжди доцільним, оскільки проникнення йонів до пасивного шару через наявні дефекти не обов'язково сильно відрізняється від появи тріщин у плівці, що забезпечує легкий доступ агресивних аніонів до поверхні металу. Тобто, руйнування пасивної плівки може відбуватися за кожним із цих механізмів залежно від початкових умов.

1.3.2 Стадія метастабільного росту пітингу

Подальше зростання пітингу передбачає утворення локальної анодної зони на активній ділянці та катодної зони на пасивній поверхні металу. Розчинення металу в цій області відбувається з дуже високою швидкістю (до 100 А/см^2 [15]), що призводить до утворення порожнин. Встановлено, що розчин в таких порожнинах є високоагресивним та істотно відрізняється від решти об'єму електроліту за складом. Хоаром було вперше зафіксовано підкислення внутрішнього середовища пітингу [16]. При прямих вимірюваннях рН в штучних пітингах на нержавіючій сталі у нейтральних хлоридних розчинах було отримано значення рН близько 0 [17]. Гальвеле встановив що основною причиною підкислення середовища є перебіг реакцій гідролізу за участі катіонів металів, що утворюються в ході анодного розчинення [18].

Саме підтримання низького значення рН у цій зоні забезпечує знаходження металу в активному стані та зумовлює подальший ріст пітингу. Отже, для росту пітингу необхідне забезпечення умов, коли процес дифузії йонів з порожнини до

об'єму розчину є вповільненим. Багатьма дослідженнями, такими як [19–21], підтверджена необхідність наявності дифузійного бар'єру, що значно вповільнює розбавлення розчину всередині пітингу. Це підтверджується фактом, що при значних анодних потенціалах швидкість росту пітингу не залежить від потенціалу, що свідчить про дифузійний контроль реакції [10].

На практиці дифузійний бар'єр являє собою пористий ковпак над зоною пітингу. Роль ковпака можуть виконувати сольові або оксидні плівки, утворені в процесі анодного розчинення, залишки оксидної плівки на поверхні металу або залишки металу над пітингом [19]. Руйнування дифузійного бар'єру призводить до швидкої репасивації поверхні пітингу [20].

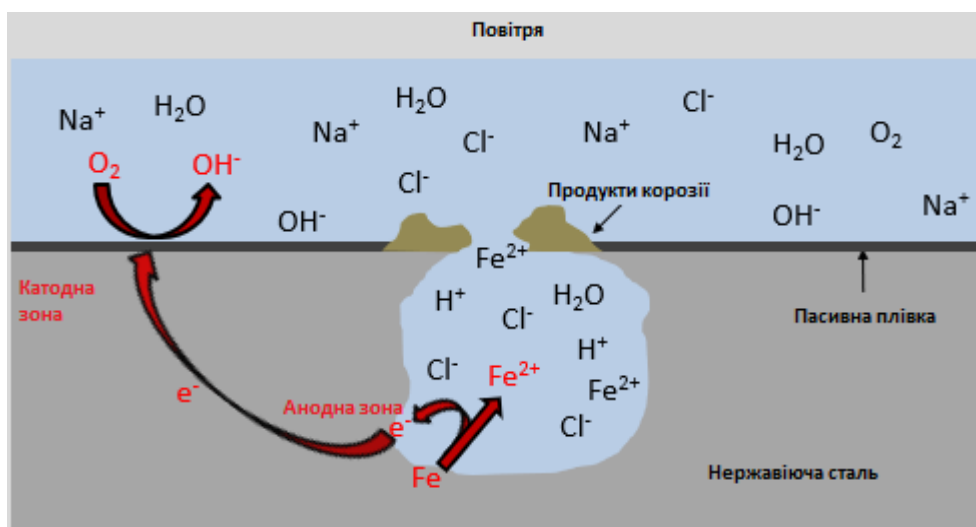
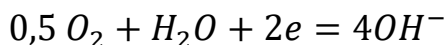


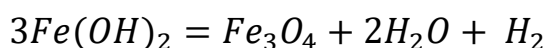
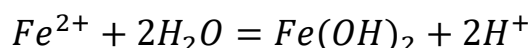
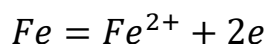
Рис. 1.4 – Схематичне зображення процесу пітингової корозії [22]

Нижче наведені основні реакції, що протікають в процесі пітингової корозії.

Реакції в катодній зоні:



Реакції в анодній зоні на прикладі заліза:



Як вже було зазначено, що зародження пітингу є нестабільним процесом, тому більшість з зародків репасивуються, що характеризується поступовим зниженням локальної швидкості розчинення металу. Якщо пітинг залишається активним, він переходить до наступної стадії росту.

1.3.3 Стадія стабільного росту пітингу

Стадія стабільного росту пітингу також контролюється дифузією. Однак на відміну від метастабільної стадії, в якій дифузія вповільнюється за рахунок наявного бар'єру на поверхні пітингу, роль дифузійного бар'єру на стадії стабільного росту виконує сама пітингова порожнина, що має малу площу січного перерізу та велику глибину. На цій стадії репасивація пітингу також є можливою при умові видалення агресивного розчину [19].

Як видно, процес пітингової корозії є досить складним. Тому для його вивчення розроблено ряд методів, які дозволяють дослідити як кожную стадію окремо, так і процес в цілому. Огляд таких методів наведено в наступному розділі.

1.4 Методи дослідження пітингової корозії

Методи вивчення пітингової корозії можна поділити на дві основні групи: електрохімічні та хімічні. Зазвичай хімічні методи дозволяють оцінити стійкість сталі до корозії лише за рейтинговою шкалою, тобто відносно інших сталей. Що стосується електрохімічних методів, вони можуть бути використані як для оцінки стійкості сталей до пітингової корозії, так і для дослідження явища з метою розуміння його причин та механізмів протікання. Існує також метод дослідження, заснований на зміні механічних характеристик, однак він не набув широкого поширення [23]. Додатково до перелічених методів зазвичай застосовують методи, що дозволяють оцінити стан поверхні зразку, як в ході експерименту, так і після його

завершення. До таких методів відносять оптичну мікроскопію та растрову електронну мікроскопію.

Далі будуть описані та обговорені різні методи, що використовуються вже тривалий час, а також нові підходи, такі як електрохімічна імпедансна спектроскопія та техніка скануючого електроду порівняння.

1.4.1 Електрохімічні методи

Більшість електрохімічних методів досліджень пітингової корозії пов'язані з визначенням потенціалу пітингу $E_{\text{піт}}$ (E_{np} – у англomовній літературі), анодніше якого відбувається стабільний ріст пітингів, або потенціалу репасивації E_{rep} (E_{cp}), катодніше якого відбувається їх репасивація [24, 25].

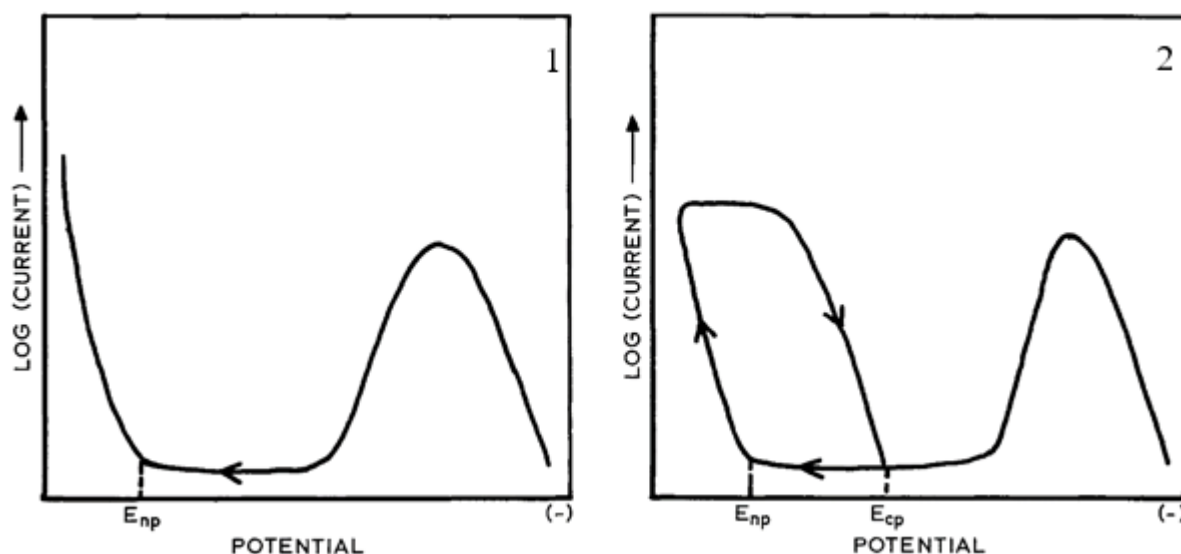


Рис. 1.5 – Схематичне представлення анодних поляризаційних кривих, отриманих з використанням потенціокінетичних методів [26]: 1 – розгортка в анодному напрямку; 2 – 1 – розгортка в анодному напрямку з наступним реверсом;

Слід зазначити, що, жоден із цих потенціалів не пов'язаний з часом, необхідним для зародження стабільного пітингу, або з кінетикою його росту. Це основний недолік існуючої системи, що використовується для оцінки пітингової корозії.

Проте ці потенціали дозволяють перевірити відносну стійкість матеріалу в даному середовищі. Методи визначення цих потенціалів наведені нижче.

Потенціокінетичні методи – група методів, суть яких полягає у визначенні струму як функції від потенціалу ($I=f(E)$) та побудові поляризаційних кривих, як на Рис. 1.5.

Існує три способи, за допомогою яких отримують такі криві:

- 1) потенціодинамічний метод, в якому потенціал змінюється в часі з фіксованою швидкістю.
- 2) квазістаціонарний метод, коли кожна точка витримується протягом певного часу.
- 3) стаціонарний метод, коли кожна точка витримується до моменту встановлення постійного значення струму.

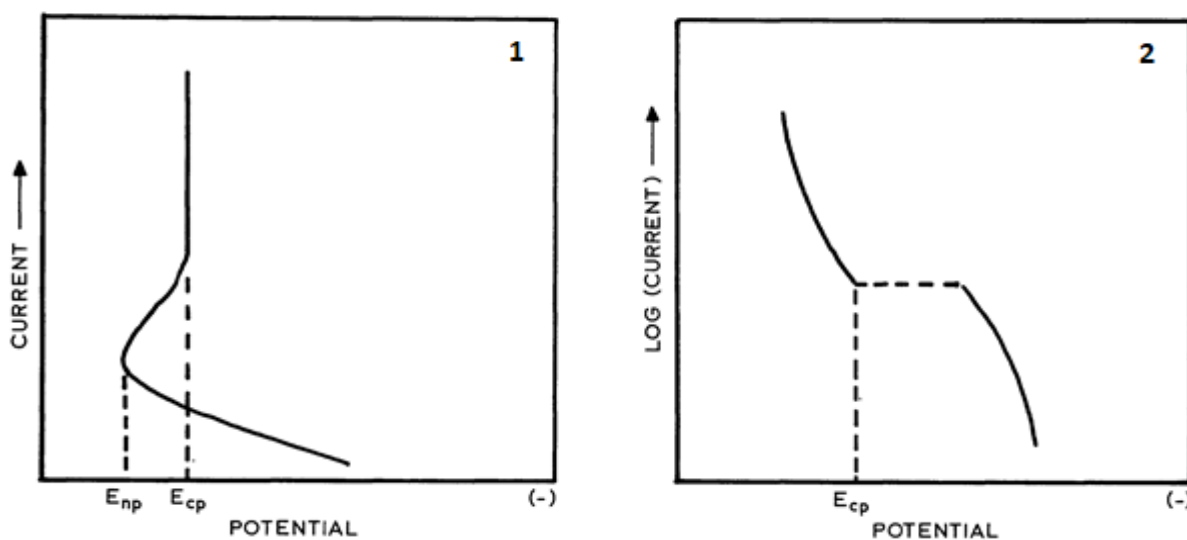


Рис. 1.6 – Схематичне представлення анодних поляризаційних кривих, отриманих з використанням гальванокінетичних методів [26]: 1 – гальванодинамічний та квазістаціонарний метод; 2 – стаціонарний метод.

$E_{піт}$ та $E_{реп}$ можуть бути визначені в одному експерименті при використанні реверсу (Див. Рис. 1.5 (2)). Однак, їх значення залежать від швидкості сканування: чим вище швидкість сканування, тим благородніше $E_{піт}$. Це пов'язано з тим, що існує певний індукційний період для зародження пітингу. Причому, чим вище поте-

нціал, тим менший цей період [26]. Коли швидкість сканування дуже висока, зародження стабільного пітингу відбувається лише при потенціалах, з коротким індукційним періодом. Винятком з цього правила є факт, що якщо швидкість сканування зменшити, то пасивна плівка матиме більше часу на поновлення, тим самим опір металу до пітингової корозії зросте. Рекомендованою є швидкість розгортки 0,5 – 2 мВ/с.

Гальванокінетичні методи – група методів, суть яких полягає у визначенні потенціалу як функції від струму ($E=f(I)$) та побудові поляризаційних кривих, як на Рис. 1.6.

Існує три способи, за допомогою яких отримують такі криві:

- 1) гальванодинамічний метод, в якому струм змінюється в часі з фіксованою швидкістю.
- 2) квазістаціонарний метод, коли кожна точка витримується протягом певного часу.
- 3) стаціонарний метод, коли кожна точка витримується до моменту встановлення постійного значення потенціалу.

Хоча очікується, що з використанням гальванодинамічного методу можна визначати E_{nim} та E_{pen} в одному експерименті, як показано на Рис. 1.6 (1), однак, методика не є надто надійною. Результати дослідів дуже сильно залежать від умов експерименту, зокрема початкової густини струму та швидкості розгортки [26]. Квазістаціонарний метод дає досить непогану відтворюваність, а результати співпадають з результатами, отриманими за допомогою потенціокінетичних методів. За допомогою стаціонарного методу можна отримати величину E_{nim} . Загалом, ці методи не набули широкого поширення для дослідження пітингової корозії.

Потенціостатичні методи – група методів, суть яких полягає у визначенні струму як функції часу при постійному потенціалі ($E=const$; $I=f(\tau)$), та побудові хроноамперометричних кривих, як на Рис. 1.7. Існують дві методики:

- 1) для визначення E_{nim} шляхом зняття хроноамперограм на пасивних зразках при кількох значеннях потенціалу, використовуючи новий зразок для кожного значення потенціалу (Рис. 1.7(1)).

2) для визначення E_{pen} шляхом зняття хроноамперограм на зразках з активними пітингами при кількох значеннях потенціалу (Рис. 1.7(2)).

Ці методи є одними з найбільш надійних для визначення E_{nim} та E_{pen} , тому вони широко використовуються [25, 27]. Зазвичай значення, отримані цим методом є більш негативними, у порівнянні з отриманими потенціокінетичними та гальванокінетичними методами.

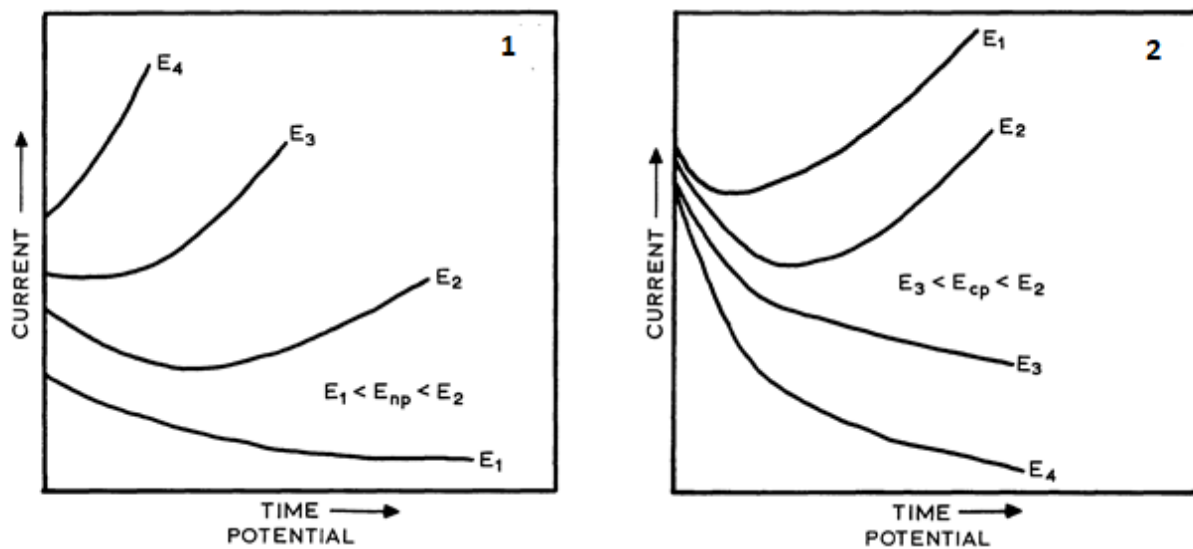


Рис. 1.7 – Схематичне зображення хроноамперометричних кривих, отриманих потенціостатичним методом [26]: 1– визначення E_{nim} ; 2 – визначення E_{pen} .

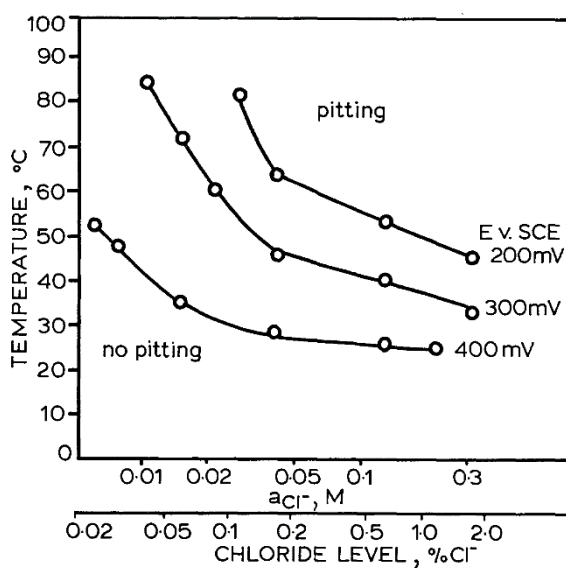


Рис. 1.8 – Залежність критичної температури пітингу сталі AISI 316 від концентрації хлориду в нейтральному розчині [26].

Метод визначення E_{nim} було автоматизовано [26]: при заданих значеннях потенціалів отримують серію хроноамперометричних кривих з додатковим підвищенням температури з певним кроком, до утворення стабільних пітингів, що визначають за різким збільшенням струму. Таким чином, отримують температуру, при якій значення потенціалу відповідає E_{nim} та будують температурну залежність. Така температура називається "критична температура пітингу", тобто температура, за якої при даному потенціалі відбувається утворення пітингу. На Рис. 1.8 зображена залежність критичної температури пітингу від концентрації хлориду при трьох різних потенціалах.

В методі визначення E_{pen} активні пітинги можна ініціювати при потенціалах, більш благородних за потенціал пітингу, або завдяки створенню подряпин на поверхні.

Гальваностатичні методи – група методів, суть яких полягає у визначенні потенціалу як функції часу при постійному струмі ($I=const$; $E=f(\tau)$), та побудові хронопотенціометричних кривих, як на Рис. 1.9. Існують дві методики:

- 1) для визначення E_{nim} та E_{pen} шляхом зняття хронопотенціограм на при постійній величині струму, починаючи з корозійного потенціалу.
- 2) для визначення E_{pen} зняття хронопотенціограм на при постійній величині струму, починаючи з заданого потенціалу.

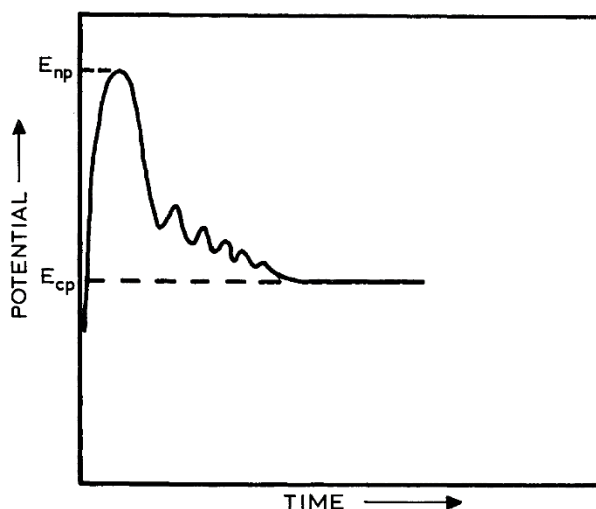


Рис. 1.9 – Схематичне зображення хронопотенціометричної кривої, отриманої гальваностатичним методом [26].

Для дослідження досить швидких процесів локалізованої корозії також застосовують *метод електрохімічного шуму*. Такий метод дозволяє вивчати процеси метастабільного росту пітингу шляхом реєстрації струму між однаковими електродами за потенціалу корозії одного з них [10, 28].

Застосування *електрохімічної імпедансної спектроскопії* для вивчення локальних видів корозії все ще досліджується. Статистична варіація зародження пітингу і відсутність стаціонарних умов перешкоджають довготривалим вимірюванням в низькочастотному діапазоні. Крім того, діаграма Найквіста є складною для інтерпретації. Однак Мансфельд та співавт. [29] показали, що в області низьких частот були виявлені характерні зміни. Слід зазначити, що імпедансні спектри для пітингів на нержавіючих сталях та магнії відрізняються від імпедансних спектрів на алюмінії [10, 28].

Техніка скануючого електроду порівняння (ТСЕП) з використанням мікроелектродів дозволяє вимірювати локальні густини струму корозії безпосередньо біля зони пітингу. Поєднання даного методу зі статистичною оцінкою експериментальних результатів, можуть дати більш глибоке уявлення про механізм процесу [23].

1.4.2 Хімічні методи

В хімічних методах, що використовуються для оцінки стійкості до пітингової корозії, застосовують різноманітні розчини, що містять активатор, яким зазвичай виступає хлорид-йон, і окисник. Хоча ці методи не дозволяють визначати корозійну стійкість в природних середовищах, вони можуть бути використані порівняння стійкості різних марок сталей. Перевагою таких методів є простота виконання та відсутність потреби в спеціальному обладнанні [29]. Найбільш часто в якості реактиву в хімічних методах застосовують хлорид заліза (III), однак, також можуть бути використані інші реагенти, про що буде згадано далі.

Хлорид заліза (III). Часто використовуваним методом із застосуванням даного реагенту є тест, описаний в стандарті ASTM G48 [30]. Тест включає в себе занурення досліджуваного зразка в 6% розчин FeCl_3 на певний період часу, наприклад 72 години, та наступне визначення зменшення маси. Часто застосовуються також інші концентрації FeCl_3 , іноді з додаванням NaCl і HCl . Часом також втрата маси визначається впродовж експерименту, наприклад після 24, 96 і 168 год. Оцінка серйозності пошкоджень в усіх перелічених способах визначається за зменшенням маси зразка. Втрата маси використовується як параметр у рейтингу стійкості.

Альтернативний варіант тесту з використанням хлориду заліза (III), в якому температура використовується як параметр рейтингу, був започаткований Брігамом [31]. В даному методі застосовується поняття критичної температури пітингу (КТП), яка визначається як мінімальна температура, при якій виникає явище пітингу на досліджуваному зразку після 24-годинної обробки у 10%-му розчині FeCl_3 . При цьому, інші види корозійних руйнувань, які можуть траплятися нижче КТП, не беруться до уваги. Автор даного дослідження також зазначає, що при тестуванні нижче кімнатної температури необхідно, попередньо охолодити зразки перед зануренням у розчин. На Рис. 1.10 наведено приклад результатів тестування за даним методом;

Результати тестування з використанням хлориду заліза (III) відносно пітингової стійкості в реальних умовах є дещо сумнівними. Залежність редокс-потенціалу у 10%-му розчині FeCl_3 від концентрації Fe^{2+} зображено на Рис. 1.11. Одразу після занурення у FeCl_3 , коли майже відсутні двовалентні йони, потенціал зразка становить близько 900 мВ/НВЕ. Тобто, якщо потенціал пітингу зразка в досліджуваному розчині перевищує цю величину, то пітинг не виникає. Однак, на практиці у більшості ситуацій, потенціал не досягає таких значень, як у розчині під час тестування [26].

Іншим методом хімічних прискорених випробувань є нав'язування потенціалу за допомогою *редокс-пари*; Найбільш часто застосовують є редокс-пару $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$, з додаванням NaCl . Дана пара дозволяє отримати редокс-потенціал 700 мВ/НВЕ в нейтральних та лужних розчинах [32]. Перевагою цього

тесту є помітність пітингів на поверхні через утворення в місцях уражень «берлінської лазури». Цей тест чітко показує схильність сталі до пітингової корозії та дозволяє оцінити тривалість індукційного періоду. Перевагою цього методу, у порівнянні з попереднім, є можливість регулювати концентрацію хлорид-йону та кислотність середовища у широких межах.

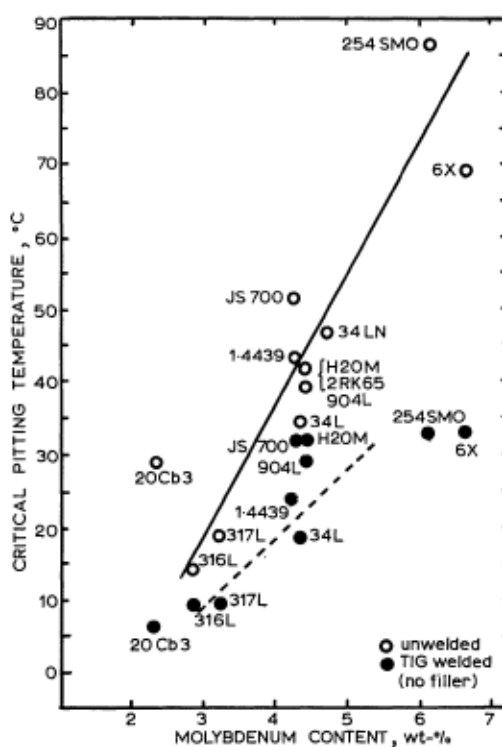


Рис. 1.10 – Залежність КТП від вмісту молібдену у комерційно доступних аустенітних нержавіючих сталях при тестуванні в 10%-му розчині FeCl_3 [33].

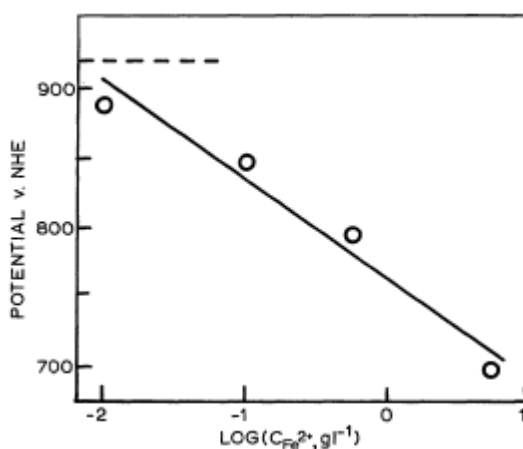


Рис. 1.11 – Залежність редокс-потенціалу 10%-го розчину FeCl_3 в залежності від концентрації Fe^{2+} ; Пунктиром позначено розчин без додавання Fe^{2+} [34].

Ще одним хімічним методом є *використання серії розчинів для хімічного травлення* [35]. В якості травильних розчинів використовують гліцериново-етанольні суміші з додаванням солей FeCl_3 , AlCl_3 та LiCl . Змінюючи склад таких розчинів, можна змінювати їх агресивність та характер корозійних пошкоджень. Автори роботи стверджують, що такі тести краще відображають стійкість нержавіючих сталей, ніж потенціостатичні тести, оскільки останні не враховують катодних характеристик металевої поверхні.

1.4.3 Методи вивчення морфології поверхні

Для оцінки морфології поверхні при дослідженні пітингової корозії зазвичай застосовують оптичну мікроскопію та скануючу растрову мікроскопію.

Головною перевагою методу *оптичної мікроскопії* є можливість оцінки змін на поверхні зразків безпосередньо в ході експерименту. Такий метод зазвичай застосовують для спостереження за процесом росту пітингу.

Растрову електронну мікроскопію (РЕМ), яка володіє більш високою роздільною здатністю, зазвичай використовують для більш точного визначення форми та розмірів пошкоджень, а також, їх характеру. РЕМ також дозволяє оцінити стан поверхні всередині пітингу, що важко зробити іншими методами.

1.5 Методи захисту нержавіючої сталі від пітингової корозії

Найкращим способом попередження пітингової корозії є вибір стійких матеріалів. Тому вдалий підбір марки сталі на етапі проектування дозволяє значно підвищити корозійну стійкість обладнання. Так збільшення вмісту атомів хрому, нітрогену та молібдену у сплаві забезпечує значне зростання стійкості до пітингової корозії, через зсув потенціалу пітингу в позитивний бік. Наявність достатньої кількості нікелю в сплаві також покращує пітингостійкість, оскільки нікель стабілізує

фазу аустеніту і обмежує вміст фериту, який в свою чергу може знижувати корозійну стійкість [36]. Додавання марганцю спричинює неоднозначний ефект: він також підвищує корозійну стійкість, однак утворення сульфідів даного металу призводить до ініціювання пітингової корозії [37]. Також слід використовувати сплави із мінімальним вмістом кремнію, сірки та вуглецю, оскільки вони також полегшують утворення пітингів [38]. До недоліків методу заміни сталі на більш стійку слід віднести істотне підвищення собівартості при використанні високолегованих сталей.

Іншим фактором, що істотно впливає на протікання корозійних процесів є стан поверхні металу. Так домішки та неметалічні включення служать місцем протікання локалізованих електрохімічних реакцій. Це призводить до появи зон анодного розчинення. Тому полірування поверхні дозволяє підвищити корозійну стійкість сплаву. Через високу твердість та температуру плавлення, для нержавіючих сталей зазвичай застосовують електрополірування. Вплив електрополірування на пітингову корозію нержавіючої сталі 304 (СС) досліджували методом поляризаційних кривих у поєднанні із наступним дослідженням морфології поверхні за допомогою РЕМ [39]. Значне зниження величини пасивного струму, а також зсув потенціалу пітингу в благородний бік були зафіксовані для полірованого зразка, у порівнянні з неполірованим. Результати даного дослідження також свідчать про зменшення кількості та розмірів метастабільних пітингів на полірованому зразку. Тобто, зниження шорсткості поверхні за допомогою електрохімічного полірування є одним з можливих методів, що підвищують корозійну стійкість [39].

Оскільки головною умовою стійкості нержавіючої сталі до пітингової корозії є знаходження її потенціалу катодніше потенціалу пітингу, катодний захист може бути застосований для ефективного захисту конструкцій та апаратів. В такому випадку негативний вивід станції катодного захисту з'єднується з об'єктом, що захищають, а позитивний з жертвним анодом, що зазвичай виготовляють зі сплавів цинку або алюмінію [38]. Однак, встановлення анодів конструктивно не завжди можливе, а наявність продуктів їх розчинення в технологічних середовищах може бути небажаною.

Досить зручним методом є інгібіторний захист. Наприклад, екологічно безпечний та малотоксичний молібдат-йон, MoO_4^{2-} , є універсальним та зручним інгібітором корозії, оскільки його можна застосовувати в різних середовищах: в нейтральних водних розчинах [40, 41], в розчинах, що містять йони хлориду [42, 43], а також у кислих середовищах [44–48]. Молібдати впливають на процес утворення зародків пітингу, дезактивуючи ділянки, на яких вони виникають. Внаслідок цього виникає менше метастабільних пітингів, що розвиваються з цих зародків. Це призводить до зменшення ймовірності розвитку стабільних пітингів. Ефективна концентрація молібдат-йону залежить від концентрації хлоридів, кислотності середовища та становить близько 10^{-3} моль/дм³ [48]. Аналогічний ефект чинять хромати, однак через токсичну дію застосування хроматних інгібіторів є обмеженим [44].

Ще одним способом захисту є зміна параметрів технологічного середовища: температури, рН, концентрації агресивних йонів. Такий метод захисту є зручним, але не завжди можливим через особливості технологічних процесів.

Останнім часом також зріс інтерес до використання полімерів як антикорозійних захисних покриттів для пасивних металів. Так зручним способом їх отримання є електрохімічна полімеризація [49–51]. Наприклад, покриття з поліаніліну та полі (о-фенілендіаміну), що отримували на нержавіючій сталі шляхом циклічної вольтамперометричної поляризації з кислого розчину показали високі захисні властивості проти пітингової корозії [52, 53].

Перспективним також є метод ультразвукової обробки поверхні, що при правильному застосуванні може бути ефективним та недорогим методом захисту обладнання. Даний метод буде розглянуто більш детально далі.

1.5.1 Вплив ультразвуку на процес корозії нержавіючої сталі

В останні роки інтерес дослідників привернула пітингова корозія нержавіючої сталі в ультразвуковому полі, проте результати залишаються суперечливими.

Швидкість корозії металу в певних середовищах прискорюється за наявності акустичної кавітації. Ефект кавітації полягає у утворенні кавітаційних бульбашок, та їх наступному схлопуванні з утворенням зони дуже високих тисків і температур. Теоретичні основи ультразвукової кавітації в гомогенних системах представлено в роботах [54–56]. В гетерогенних системах наявність твердої поверхні поблизу колапсуючої порожнини призводить до асиметричного схлопування з утворенням струменя високої швидкості, спрямованого до поверхні [57–59]. Експериментальні спостереження [60, 61] підтверджують такий механізм, висуваючи припущення, що дія таких струменів рідини відіграє важливу роль у кавітаційній ерозії металів. Оскільки кавітаційна ерозія сприяє значній втраті металу навіть у чистій воді [62], було б розумно очікувати, що ультразвукова обробка вплине на процес корозії нержавіючої сталі, а особливо в більш агресивних середовищах.

У роботах [63, 64] було досліджено вплив частоти коливань, відстані від випромінювача до зразка, температури і тиску на корозію нержавіючої сталі, яка піддається впливу ультразвуку. Ультразвук (УЗ) збільшував швидкість корозії при всіх досліджених умовах. Проте було відзначено, що ультразвук збільшує швидкість корозії металу лише якщо розчин за своєю природою здатний викликати корозію металу. Також було відзначено, що нержавіюча сталь є повністю стійкою до ультразвукової ерозії. У роботі [65] ультразвук був використаний для переведення металу між активними і пасивними станами корозії. Коли метал активно кородує, обробка ультразвуком збільшує швидкість корозії у 3-6 разів. Обробка ультразвуком також сприяє пришвидшенню пасивації. Коли метал знаходиться в пасивному стані, обробка ультразвуком сприяє руйнуванню пасивності і прискоренню корозії при подальшій обробці.

З іншого боку, в роботі [66] вивчався вплив УЗ на пітингову і щілинну корозію нержавіючої сталі SUS304 у розчині NaCl з концентрацією 3,5 мас.%. Було встановлено, що обидва види корозії в значній мірі пригнічувались за рахунок ультразвукової кавітації. В подальших дослідженнях було виявлено, що ультразвук сприяє репасивації металу всередині пітингу [67, 68]. Ефект пояснюється зменшенням концентрації йонів водню та хлорид-йонів в пітингах шляхом видалення з них продуктів корозії і перемішування електроліту.

Однак, при практичному застосуванні створення умов для кавітації розчину не є доцільним, що зумовлено швидким загасанням коливань у рідинах. Тобто, не завжди можна розширити кавітаційне поле на великі відстані – радіус поля кавітації зазвичай не перевищує 100-700 мм навколо випромінювача [69]. Проте, ультразвукові коливання по металу можуть поширюватись на більші відстані. Це підтверджується широким використанням ультразвуку для неруйнівного контролю матеріалів [70].

Тому, ця робота спрямована на вивчення впливу ультразвукової вібрації, прикладеної безпосередньо до бокової поверхні нержавіючої сталі, на пітингову корозію.

2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали та реактиви

Для дослідження можливості пригнічення пітингової корозії під дією ультразвукової вібрації було обрано дві марки сталі: більш стійкої AISI 316 – для попередніх досліджень, та менш стійкої AISI 430 – для більш детальних. Елементний склад сталей представлений в Табл. 2.1.

Для проведення попередніх досліджень пластини з реального теплообмінника товщиною 0,5 мм та розмірами 2x200 мм попередньо ізолювали за допомогою водостійкої емалі для забезпечення чітко відомої площі робочої поверхні та готували за наступною методикою: травили у розчині HCl з концентрацією 100 г/дм³, промивали в проточній воді, знежирювали ізопропанолом, повторно промивали в дистильованій воді та висушували фільтрувальним папером. В якості робочого електроліту обрано водний розчин хлориду натрію з концентраціями 0,5; 3,5; 10 та 35 г/дм³.

Табл. 2.1 – Хімічний склад досліджуваних сталей

Марка сталі	Хімічний склад, мас. %								
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Fe
AISI 316	< 0,08	< 2,0	< 0,045	< 0,03	< 1,0	16-18	10-14	2-3	решта
AISI 430	< 0,012	< 0,7-1	< 0,045	< 0,03	< 1,0	16-18	0	0	решта

Для проведення детальних досліджень зразки у формі пластин товщиною 0,4 мм та розмірами 2x200 мм аналогічно ізолювали за допомогою емалі та готували за такою методикою: промивали в проточній воді, знежирювали ізопропанолом, повторно промивали в дистильованій воді та висушували фільтрувальним папером.

В якості робочого електроліту обрано водний розчин хлориду натрію з концентрацією 35 г/дм^3 та розчин NaHCO_3 з аналогічною концентрацією.

2.2 Прилади та методи дослідження

Як вже було зазначено, одним з найбільш інформативних методів дослідження процесу пітингової корозії є метод поляризаційних вимірювань. Для їх проведення обрано класичну трьохелектродну схему. Робочим електродом виступали зразки з нержавіючої сталі, площа яких становила 1 см^2 . В якості допоміжного електрода використовували гладку платину з площею поверхні 8 см^2 . Електродом порівняння було обрано насичений хлорид-срібний електрод, $E = 0,2 \text{ В/НВЕ}$.

Поляризаційні вимірювання проводили на потенціостаті ПИ-50-1.1 з комп'ютерною реєстрацією результатів за допомогою реєструючого пристрою UNI-T UT61D. Для видалення з поверхні електрода наявної пасивної плівки, перед кожним експериментом досліджуваній зразок витримували протягом 3 хв при потенціалах -1 В/НВЕ та $-1,2 \text{ В}$ для AISI 316 та AISI 430 відповідно, одразу після цього починали поляризаційні дослідження.

Поляризаційні криві на сталі AISI 316 знімали в діапазоні потенціалів $-1 \dots +1 \text{ В/НВЕ}$ зі швидкістю розгортки 1; 2; та 5 мВ/с . На сталі AISI 430 діапазон становив $-1,2 \dots +0,6 \text{ В/НВЕ}$. Швидкість розгортки – 2 мВ/с . Зняття кривих для кожної сталі було проведено не менше 5 разів, з використанням щоразу нового зразка, для досягнення відтворюваності результатів.

Для отримання хроноамперометричних кривих на сталі AISI 316 зразки витримувалися у розчині впродовж 1 год при значенні потенціалу $+0,4 \text{ В/НВЕ}$. На сталі AISI 430 криві отримували за таких значень потенціалу: 0,2; 0,25 та $0,3 \text{ В/НВЕ}$. Результати потенціостатичних досліджень порівнювали з даними масометрії. Зміну маси визначали з точністю $0,0001 \text{ г}$ і порівнювали з кількістю електрики, що пройшла через комірку під час поляризації.

Для дослідження впливу УЗ вібрації на поведінку сталі AISI 316 в якості джерела коливань використано УЗ-генератор та випромінювач, що мають такі параметри: частота ультразвуку 28 кГц, вихідна потужність – 60 Вт. Для досліджень поведінки сталі AISI 430 система мала наступні параметри: частота ультразвуку 28 кГц, вихідна потужність – 10 Вт.

Для дослідження поверхні зразків після поляризації проводили методом растрової електронної спектроскопії із використанням мікроскопа Selmi РЭМ-106И. Зразки перед дослідом промивали дистильованою водою, сушили та передавали на аналіз.

2.3 Установка для проведення досліджень

Для визначення впливу ультразвукової вібрації на корозійну стійкість нержавіючої сталі розроблено лабораторну установку (Рис. 2.1). Скляна ємність об'ємом 0,2 дм³ термостатувалася на водяній бані при температурі 25 °С. Електрод порівняння підводився до поверхні робочого електроду за допомогою капіляра Лугіна. УЗ випромінювач притискався до торцевої частини робочого електроду та підключався до генератора ультразвуку.

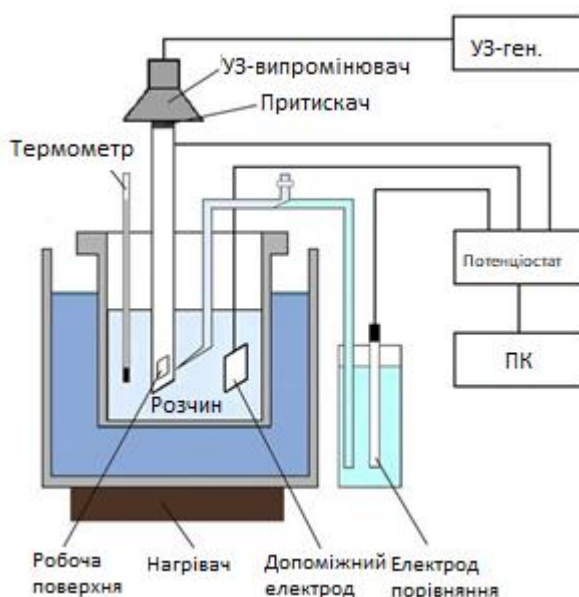


Рис. 2.1 – Схема установки для поляризаційних досліджень

З ПОПЕРЕДНІ ВИПРОБУВАННЯ НА СТАЛІ AISI 316

Для визначення необхідної швидкості розгортки для подальших досліджень, було отримано поляризаційні криві в розчині NaCl з концентрацією 0,5 г/дм³ без дії ультразвуку.

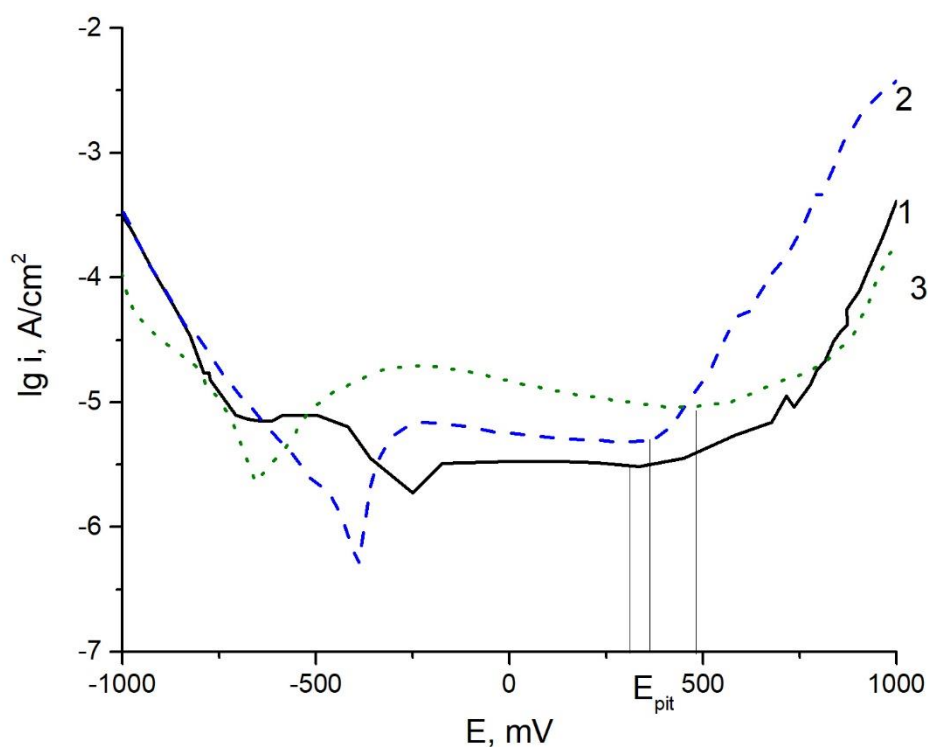


Рис. 3.1 – Вплив швидкості розгортки на хід поляризаційних кривих, одержаних на нержавіючій сталі AISI 316 в розчині NaCl 0,5 г/дм³: 1 – 1 мВ/с; 2 – 2 мВ/с; 3 – 5 мВ/с.

Як видно з Рис. 3.1, збільшення швидкості розгортки призводить до зміщення потенціалу пітингу в більш благородну сторону. Значення потенціалів пітингу становлять 320 360 та 480 мВ/НВЕ відповідно за збільшенням концентрації розчину. Як вже було зазначено, це відбувається через наявність індукційного періоду, час якого зменшується при зростанні анодної поляризації. Також з кривих видно, що значення стаціонарного потенціалу при зростанні швидкості розгортки стає більш

катодним, що може бути пов'язано із різним станом поверхні зразка: при зростанні швидкості розгортки пасивна плівка не встигає утворитися. Це підтверджується наявністю піку близько потенціалу -250 мВ при швидкості розгортки 5 мВ/с, що ймовірно являє собою область активного розчинення, яка переходить у пасивну область. Аналогічний пік можна побачити також при швидкості розгортки 2 мВ/с, однак його величина є зовсім незначною. Зростання величини струму на пряму пов'язано із швидкістю поляризації – чим більша швидкість поляризації, тим вища величина струму, що пов'язано із протіканням перехідних процесів.

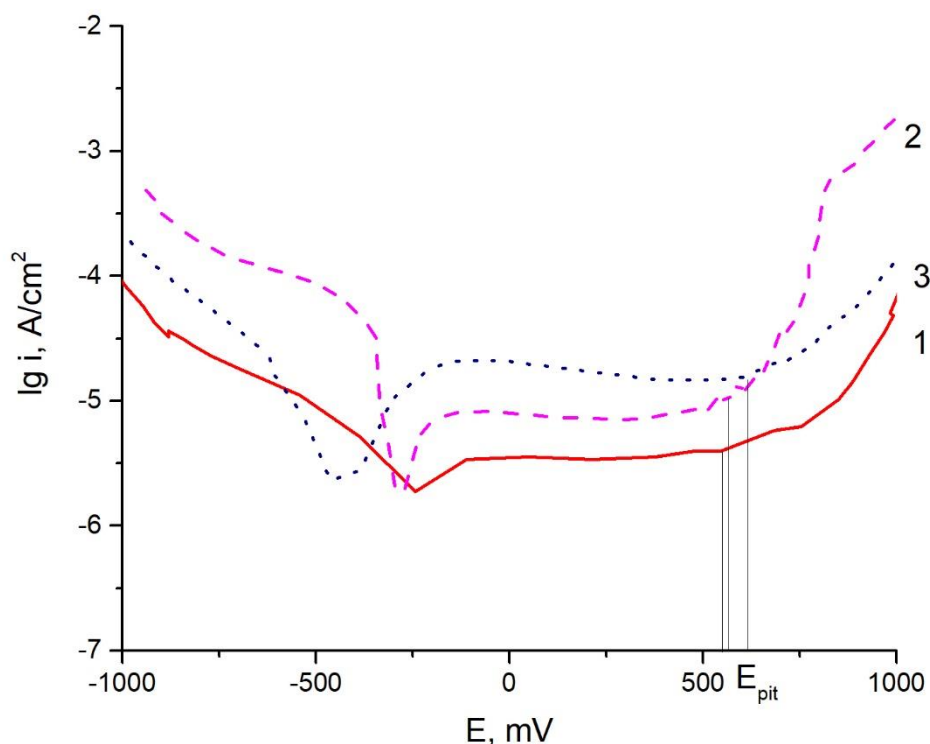


Рис. 3.2 – Вплив швидкості розгортки на хід поляризаційних кривих, одержаних на нержавіючій сталі AISI 316 під дією ультразвукової вібрації в розчині NaCl 0,5 г/дм³: 1 – 1 мВ/с; 2 – 2 мВ/с; 3 – 5 мВ/с. Параметри ультразвуку: частота 28 кГц, потужність 60 Вт.

Такі ж залежності отримано при дії ультразвукової вібрації (Рис. 3.2). Для них також справедливі вищенаведені судження. Потенціал пітингу, у порівнянні із

кривими без ультразвуку є благороднішим для кожної швидкості розгортки та становить 550, 560 та 610 мВ для 1, 2 та 5 мВ/с відповідно.

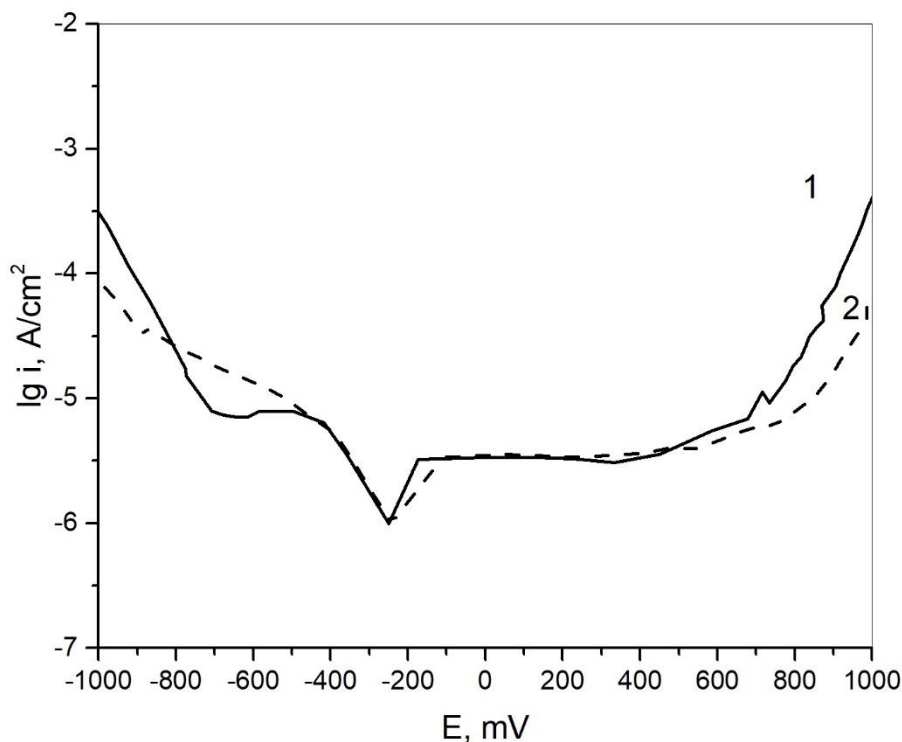


Рис. 3.3 – Вплив ультразвуку на хід поляризаційних кривих на нержавіючій сталі AISI 316 в розчині NaCl 0,5 г/дм³: 1 – без УЗ; 2 – з УЗ. Швидкість розгортки 2 мВ/с. Параметри ультразвуку: частота 28 кГц, потужність 60 Вт.

Найбільш вдала швидкість розгортки повинна задовольняти дві вимоги: мати максимально високу швидкість для скорочення часу дослідження та давати достатній період часу для перебігу процесу зародження пітингу. Швидкість розгортки 5 мВ/с не дає достатньо часу для зародження метастабільних пітингів, що виражається у плавності кривої, без будь-яких піків. При швидкостях сканування 1 та 2 мВ/с на кривих видно процеси зародження пітингів, а потенціали пітингу різняться незначно. Для подальших досліджень було обрано більш швидкий режим – 2 мВ/с.

Поляризаційні криві, отримані на сталі AISI 316 у розчині з концентрацією $0,5 \text{ г/дм}^3$ наведено на Рис. 3.3. Стаціонарний потенціал сталі без ультразвукової вібрації майже співпадає з потенціалом вібруючого електроду та становить -250 мВ/НВЕ .

При катодній поляризації до потенціалу -650 мВ/НВЕ на кривій без ультразвуку спостерігається граничний струм, що відповідає відновленню розчиненого у воді кисню, величина струму складає 10^{-5} А/см^2 . На кривій з ультразвуком спостерігається вищий струм відновлення кисню – $10^{-4,5} \text{ А/см}^2$, що пов'язано з інтенсивним перемішуванням розчину біля електроду. Подальша катодна поляризація веде до зростання струму внаслідок відновлення водню.

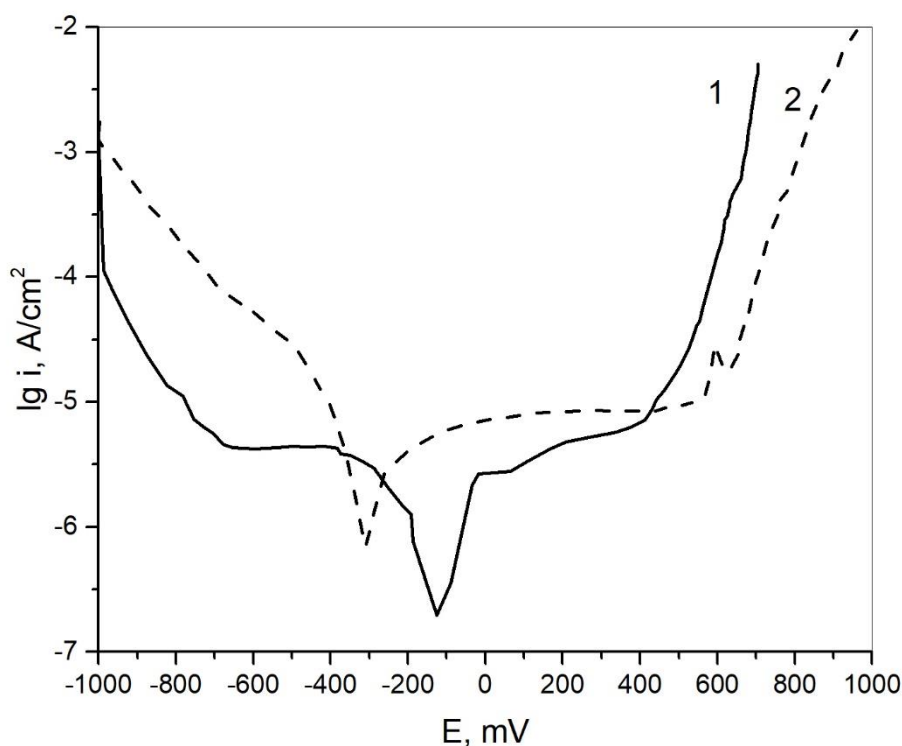


Рис. 3.4 – Вплив ультразвуку на хід поляризаційних кривих, отриманих на нержавіючій сталі AISI 316 в розчині $\text{NaCl } 10 \text{ г/дм}^3$: 1 – без УЗ; 2 – з УЗ. Швидкість розгортки 2 мВ/с . Параметри ультразвуку: частота 28 кГц , потужність 60 Вт .

На анодних кривих спостерігається пасивна область, густина струму в цій області – $10^{-5,2} \text{ А/см}^2$ та є однаковою для обох режимів. Потенціал пітингу без дії

ультразвуку складає 360 мВ/НВЕ. При ультразвуковій обробці потенціал пітингу зростає до 560 мВ/НВЕ, що свідчить про підвищення стійкості до розчинення сталі AISI 316 в розчині NaCl при ультразвуковій вібрації.

Перехід до більш концентрованих розчинів (Рис. 3.4 та Рис. 3.5) призводить до зсуву стаціонарного потенціалу сталі, як без ультразвукової обробки, так і з обробкою. Стаціонарний потенціал без обробки складає -130 та -140 мВ/НВЕ для розчину NaCl 10 та 35 г/дм³ відповідно. Стаціонарний потенціал вібруючого металу зсувається на 180 та 160 мВ відповідно в катодний бік. Аналогічно до Рис. 3.3, на усіх кривих спостерігаються ділянки відновлення кисню та виділення водню. При накладанні ультразвуку, струм відновлення кисню є вищим та складає ту ж саму величину $10^{-4,5}$ А/см², що й при концентрації NaCl 0,5 г/дм³.

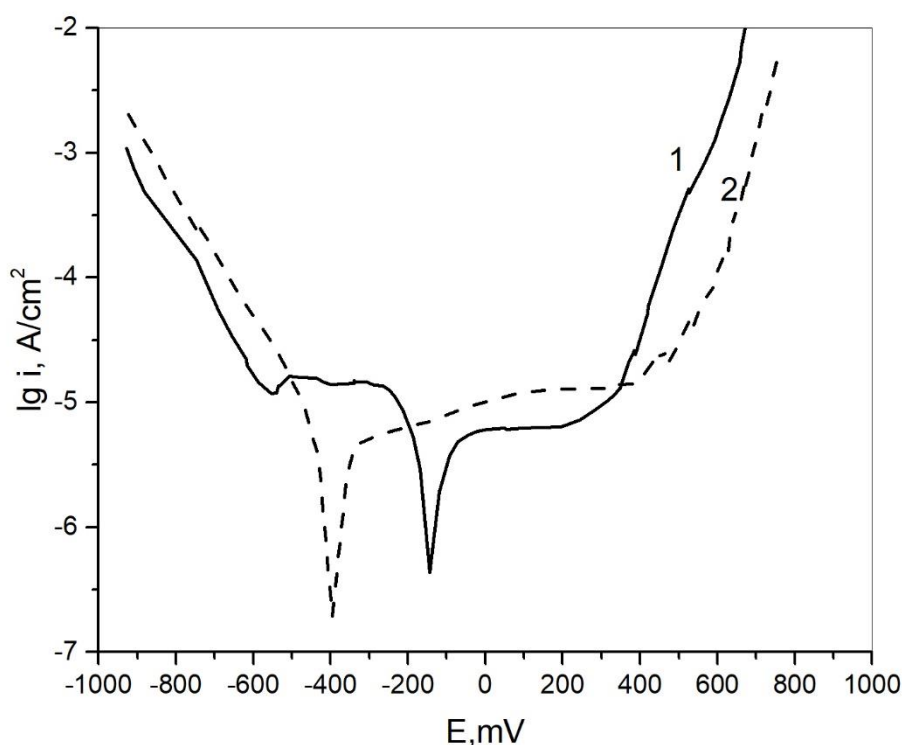


Рис. 3.5 – Вплив ультразвуку на хід поляризаційних кривих, отриманих на нержавіючій сталі AISI 316 в розчині NaCl 35 г/дм³: 1 – без УЗ; 2 – з УЗ. Швидкість розгортки 2 мВ/с. Параметри ультразвуку: частота 28 кГц, потужність 60 Вт.

На анодних кривих спостерігається пасивна область, густина струму в цій області без УЗ обробки є однаковою для обох концентрацій – $10^{-5,2}$ А/см². З УЗ обробкою густина струму в пасивній області при збільшенні концентрації хлоридів зростає і становить 10^{-5} та $10^{-4,8}$ А/см² відповідно. Таке зростання пасивного струму може бути пов'язано із ефектом кавітації та одночасною дією агресивних йонів, що в поєднанні спричиняють пошкодження на пасивній плівці. Однак, такі пошкодження є незначними, а плівка швидко поновлюються.

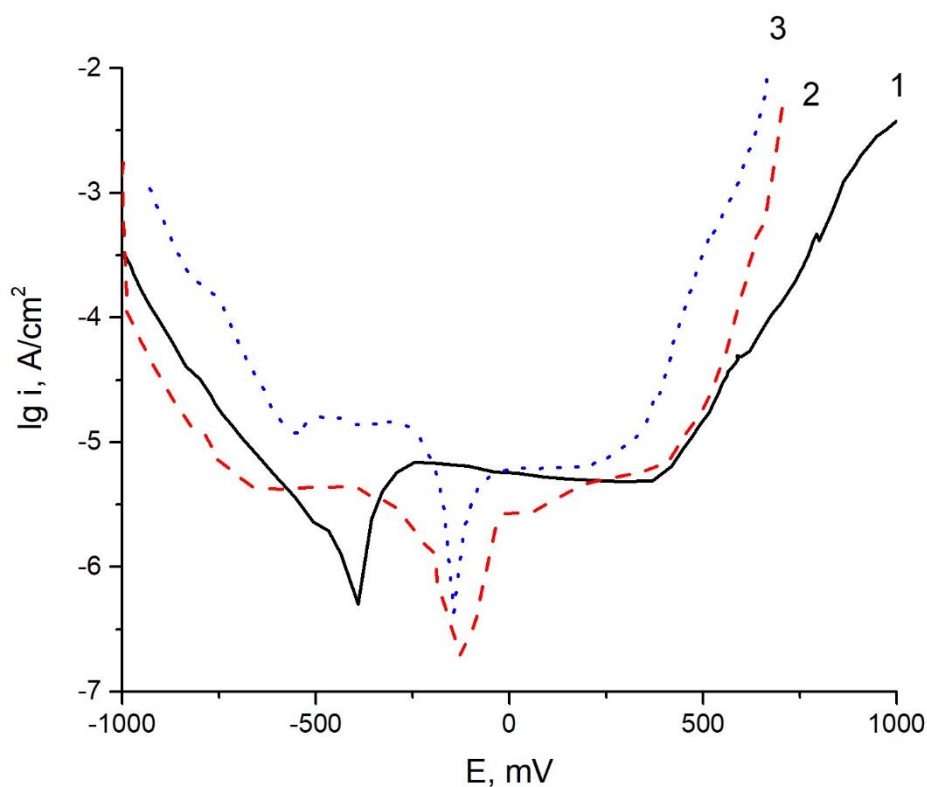


Рис. 3.6 – Вплив концентрації хлорид-йону на хід поляризаційних кривих, одержаних на нержавіючій сталі AISI 316 без ультразвукової обробки. Концентрація розчину NaCl: 1 – 0,5 г/дм³; 2 – 10 г/дм³; 3 – 35 г/дм³.

Потенціал пітингу без дії ультразвуку складає 250 та 200 мВ/НВЕ відповідно. При ультразвуковій обробці потенціал пітингу зростає до 380 та 320 мВ/НВЕ. Тобто, така обробка, аналогічно до ефекту у розчині NaCl 0,5 г/дм³, дозволяє підвищити стійкість сталі AISI 316 до пітингової корозії. Більш наочне порівняння

ходу кривих при різних концентраціях наведене на Рис. 3.6 та Рис. 3.7. В обох випадках збільшення концентрації агресивних йонів призводить до зсуву потенціалу пітингу в катодний бік.

Результати потенціостатичних досліджень наведено на Рис. 3.8. Накладання анодного потенціалу в області пітингу (400 мВ/НВЕ) призводить до поступового зростання густини анодного струму до величини $10^{-2,5}$ А/см². При дії ультразвукової вібрації спостерігається зниження густини анодного струму на один порядок, до $10^{-3,5}$ А/см². Припинення дії ультразвуку веде до відновлення анодної густини струму до попередніх значень.

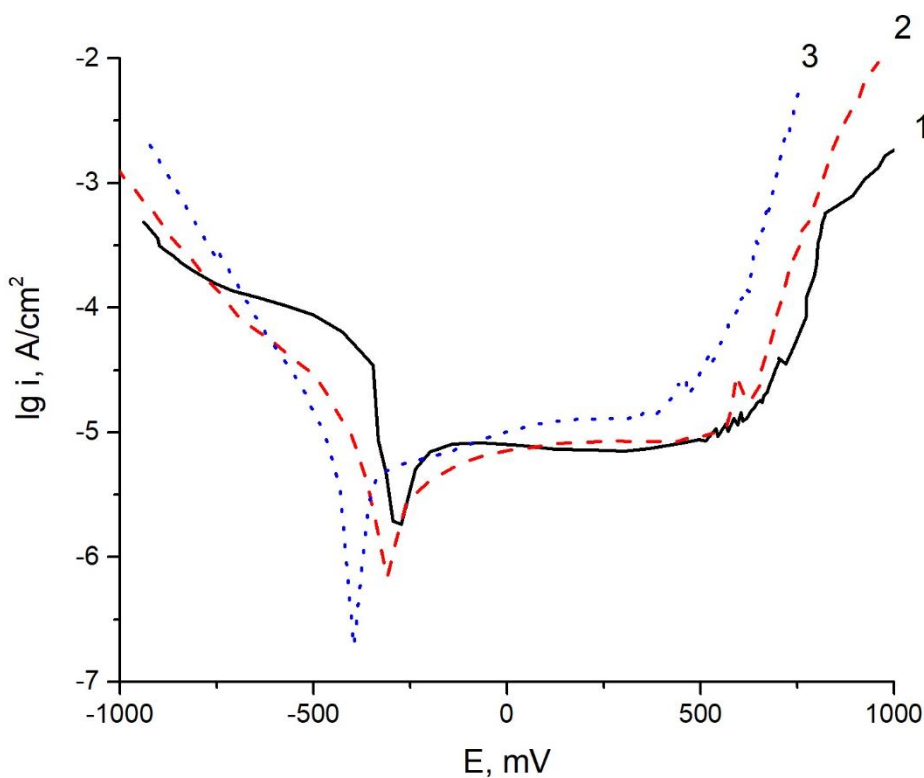


Рис. 3.7 – Вплив концентрації хлорид-йону на хід поляризаційних кривих, одержаних на нержавіючій сталі AISI 316 з ультразвуковою обробкою. Концентрація розчину NaCl: 1 – 0,5 г/дм³; 2 – 10 г/дм³; 3 – 35 г/дм³.

Ультразвукова обробка – відомий фактор інтенсифікації масообмінних процесів, тому ймовірною причиною підвищення стійкості сталі до пітингу є перемішування розчину в приелектродному шарі. Тому, ефективність ультразвукової віб-

рації порівняли із впливом механічного перемішування розчину (Рис. 3.9). Виявилося, що при механічному перемішуванні розчину струм анодного розчинення знижується у 2 рази, проте ультразвукова вібрація є набагато більш ефективною – анодний струм на вібруючій пластині знижується до 30 разів. Аналогічні результати отримано шляхом масометрії. Як видно з Рис. 3.10, результати масометрії добре співвідносяться зі значеннями кількості пропущеної електрики, розрахованої за методом трапецій з хроноамперограм.

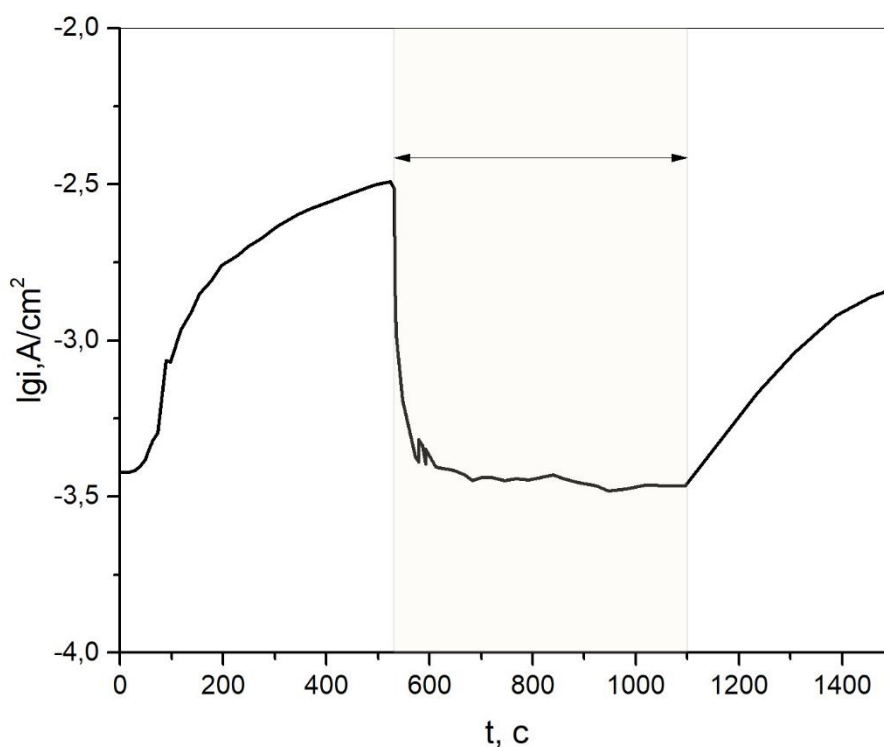


Рис. 3.8 – Зміна струму анодного розчинення сталі AISI 316 при накладанні ультразвукової вібрації. Потенціостатична витримка при $E = 400$ мВ/НВЕ в розчині 10 г/дм³ NaCl. Стрілкою показана ділянка, отримана під дією ультразвукової вібрації.

Ефективність пригнічення пітингу підтверджується даними аналізу морфології поверхні (Рис. 3.11). Без ультразвукової вібрації на поверхні сталі за 1 годину поляризації утворюються чисельні локальні ураження розміром 1 - 5 мкм, рівномірно розподілені по поверхні зразка. Аналогічні зміни спостерігаються при механі-

чному перемішуванні (Рис. 3.12). В той же час, при ультразвуковій вібрації на поверхні металу утворення осередків локального руйнування практично не відбувається (Рис. 3.13). Замість цього, поверхня зразка, що піддавався ультразвуковій обробці, суцільно вкрита неглибокими впадинами, які не переходять у пітинг.

Ще однією особливістю є наявність видимих граней зерен металу на зразку без вібрації та при механічному перемішуванні, що є свідченням розчинення сталі по границям зерен. Після анодної поляризації зразка при вібрації, такі зерна не спостерігаються.

На усіх зразках присутні локальні осередки розчинення розміром 50-100 мкм, проте за своїм виглядом вони різні. Так, за відсутності ультразвуку та при механічному перемішуванні навколо зони розчинення спостерігаються залишки продуктів корозії. В той же час в умовах ультразвукової вібрації продукти розчинення відсутні, а вся внутрішня поверхня ями вкрита неглибокими впадинами, як і основна частина поверхні.

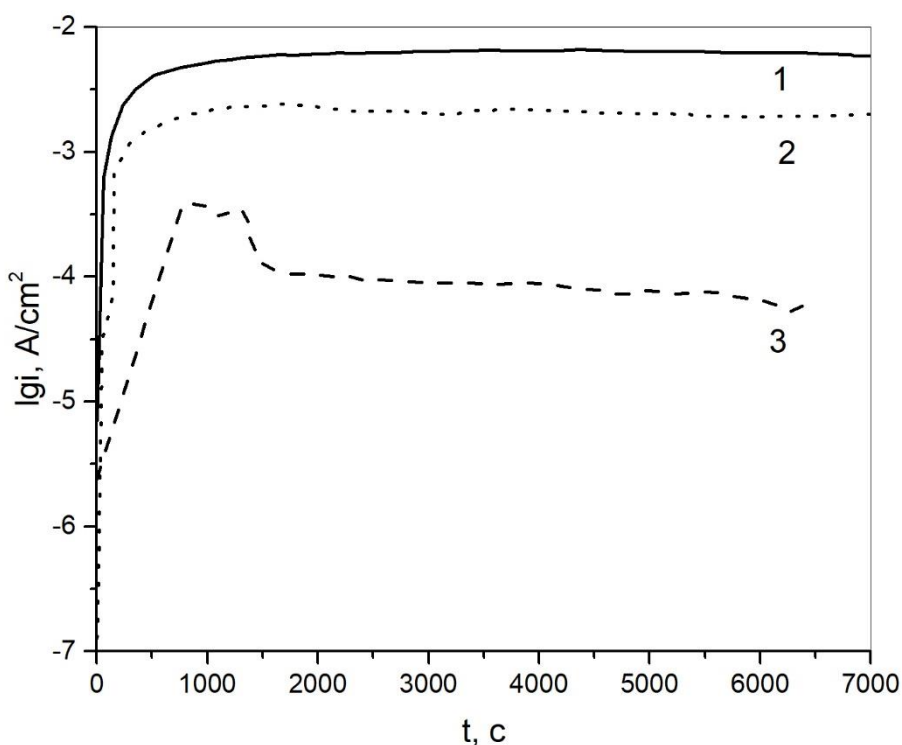


Рис. 3.9 – Хроноамперограми, отримані на сталі AISI 316 при $E = 400$ мВ/НВЕ в розчині 10 г/дм³ NaCl в різних умовах: 1 – без дії ультразвуку; 2 – під дією ультразвукової вібрації; 3 – з механічним перемішуванням розчину.

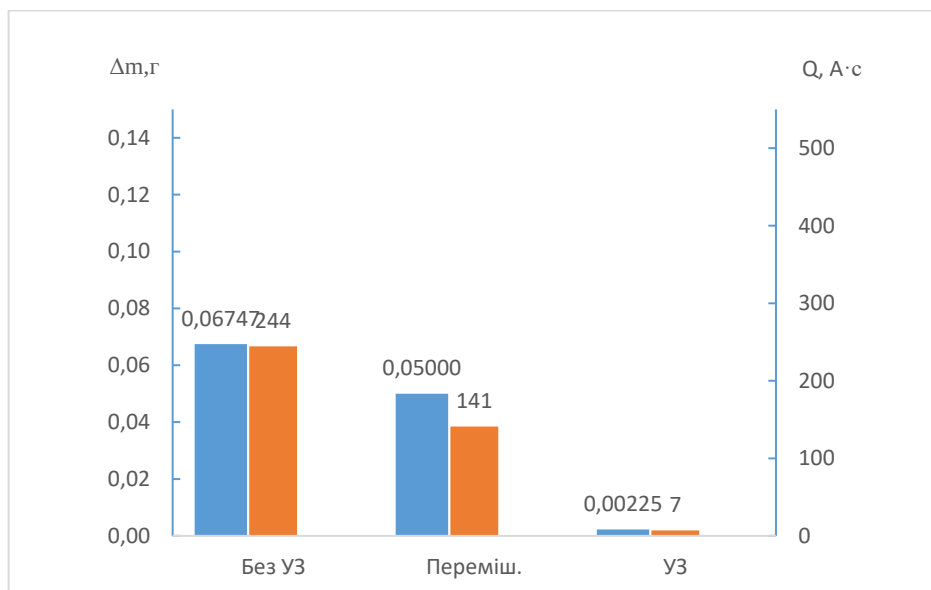


Рис. 3.10 – Кількість електрики та зміна маси сталі AISI 316 після 1 год витримки у $10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ при потенціалі 300 мВ/НВЕ.

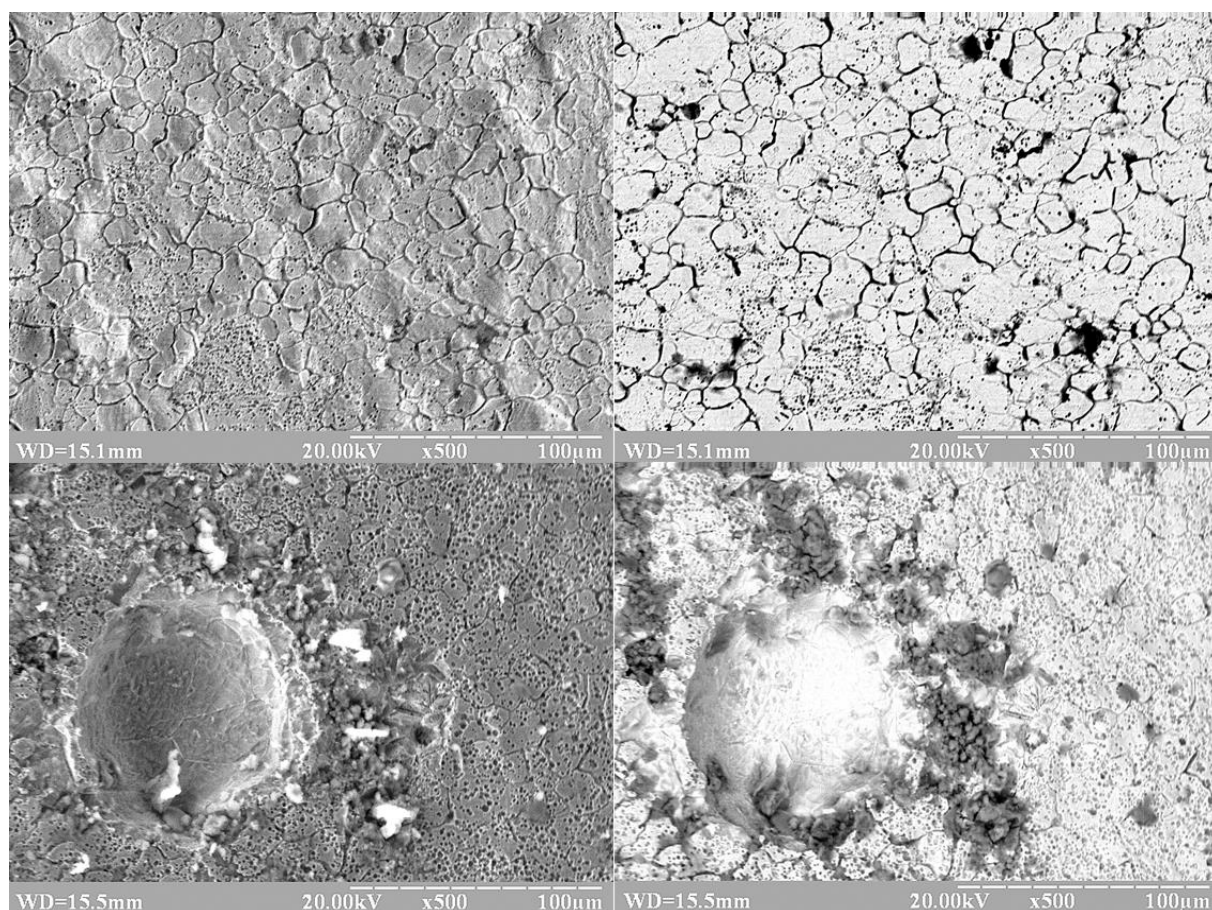


Рис. 3.11 – Мікрофотографії поверхні сталі AISI 316 після 1 год поляризації у $10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ без УЗ. $E = 400 \text{ мВ/НВЕ}$. Параметри УЗ: 28 кГц, 60 Вт. Зображення в режимі поглинених електронів (ліворуч) та вторинних електронів (праворуч).

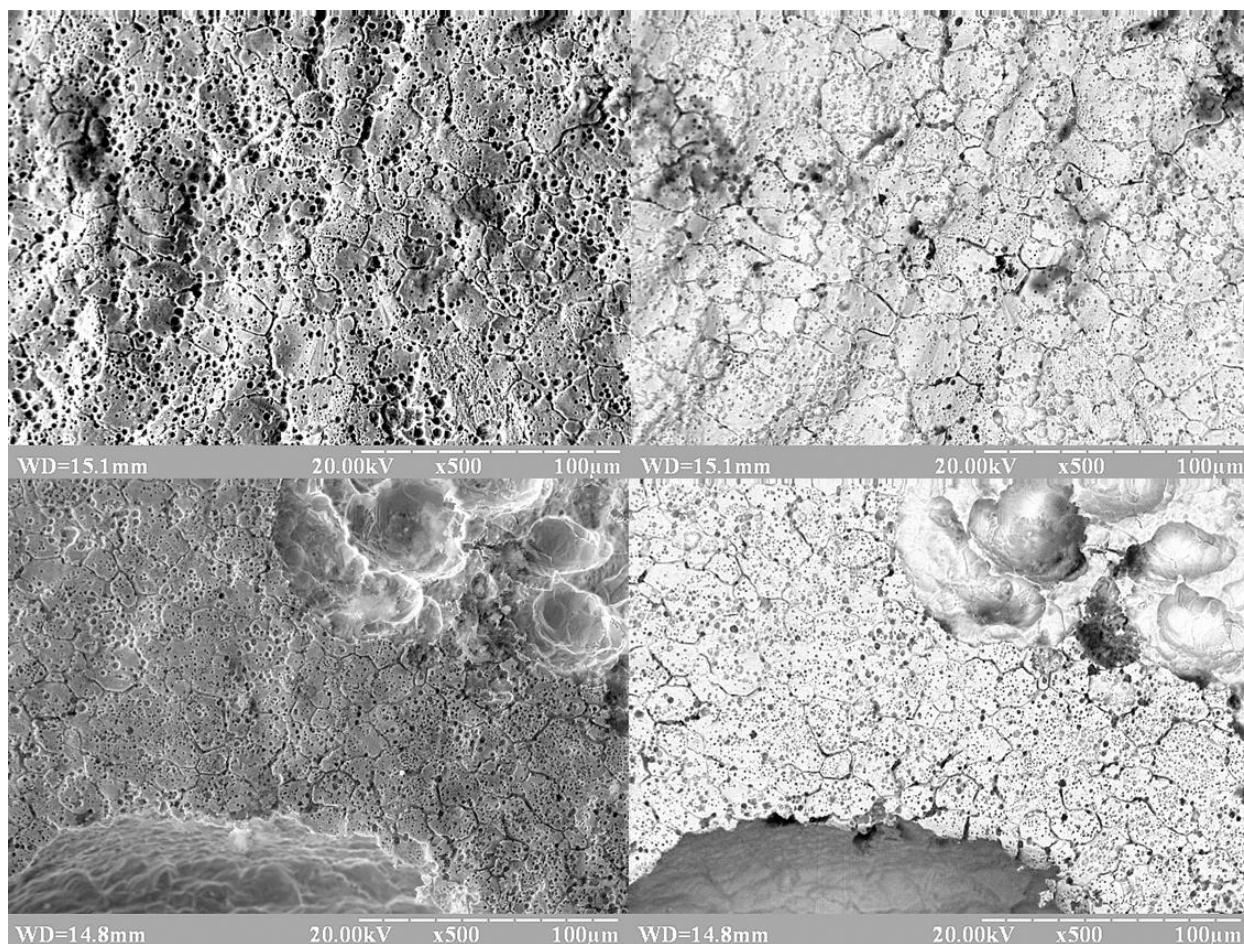


Рис. 3.12 – Мікрофотографії поверхні сталі AISI 316 після 1 год поляризації у $10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ з механічним перемішуванням. $E = 400 \text{ мВ/НВЕ}$. Параметри ультразвуку: 28 кГц , 60 Вт . Зображення в режимі поглинених електронів (ліворуч) та вторинних електронів (праворуч).

Однак, оскільки було використано пластини теплообмінника, що був у експлуатації, важко оцінити які з ушкоджень були присутні до експерименту.

Оскільки вдалося досягнути значного зниження швидкості корозії за допомогою дії ультразвукової вібрації, було вирішено повторити аналогічні дослід на менш корозійно стійкій але втричі дешевшій феритній сталі марки AISI 430 при мінімально можливій потужності ультразвуку, що дозволило б зробити висновок про можливість застосування даного методу для низьколегованих сталей в розчинах з високою концентрацією хлоридів.

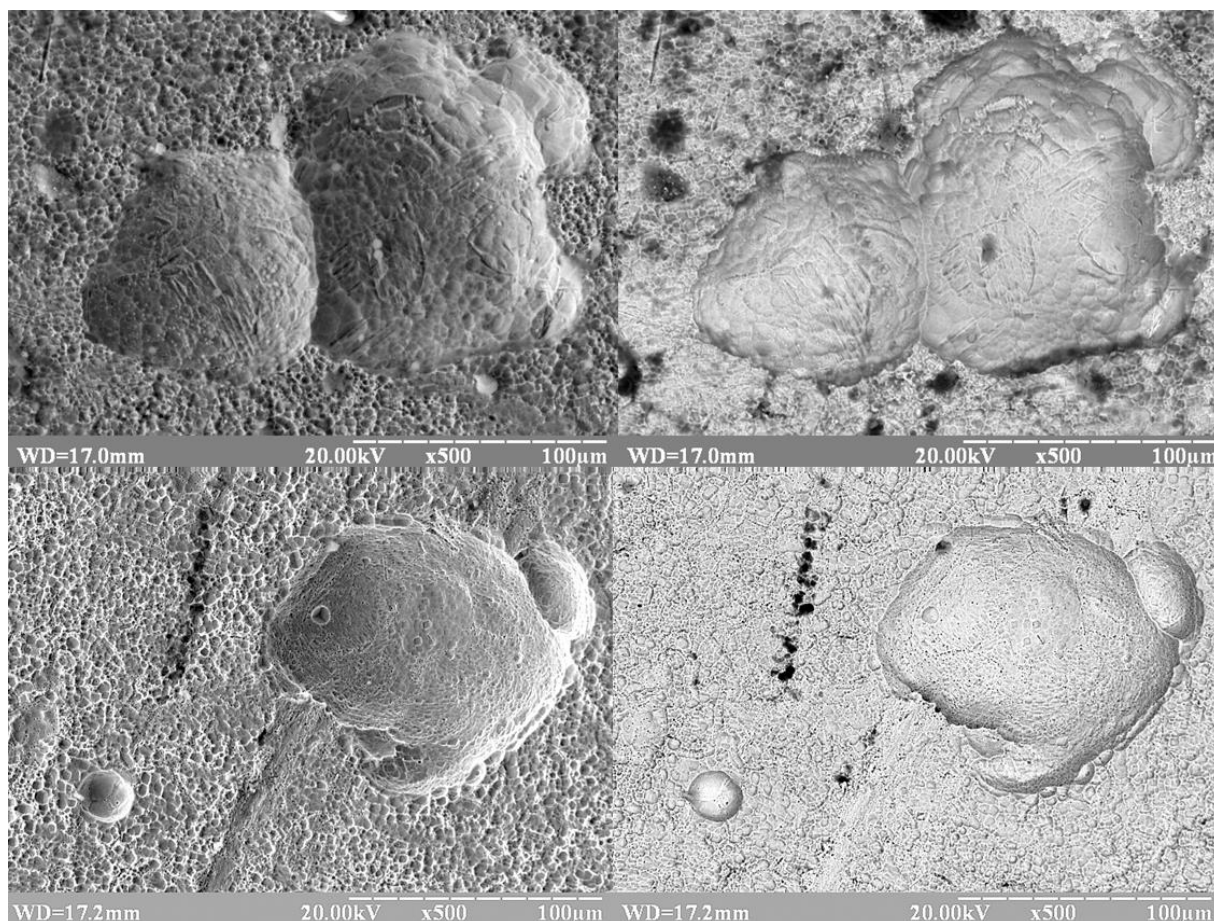


Рис. 3.13 – Мікрофотографії поверхні сталі AISI 316 після 1 год поляризації у $10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ під дією ультразвуку. $E = 400 \text{ мВ/НВЕ}$. Параметри ультразвуку: 28 кГц, 60 Вт. Зображення в режимі поглинених електронів (зліва) та вторинних електронів (справа).

4 ДОСЛІДЖЕННЯ НА СТАЛІ AISI 430

Поляризаційні криві досліджуваної сталі наведено на Рис. 4.1. Стаціонарний потенціал сталі без ультразвукової вібрації становить -175 мВ/НВЕ і не залежить від розчину (NaCl або NaHCO_3). При катодній поляризації до потенціалу -680 мВ/НВЕ на кривій спостерігається граничний струм, що відповідає відновленню розчиненого у воді кисню, величина струму -10^{-4} А/см². Подальша катодна поляризація веде до зростання струму внаслідок відновлення водню. На анодній кривій в розчині 35 г/дм³ NaHCO_3 спостерігається пасивна область, густина струму в цій області -10^{-5} А/см².

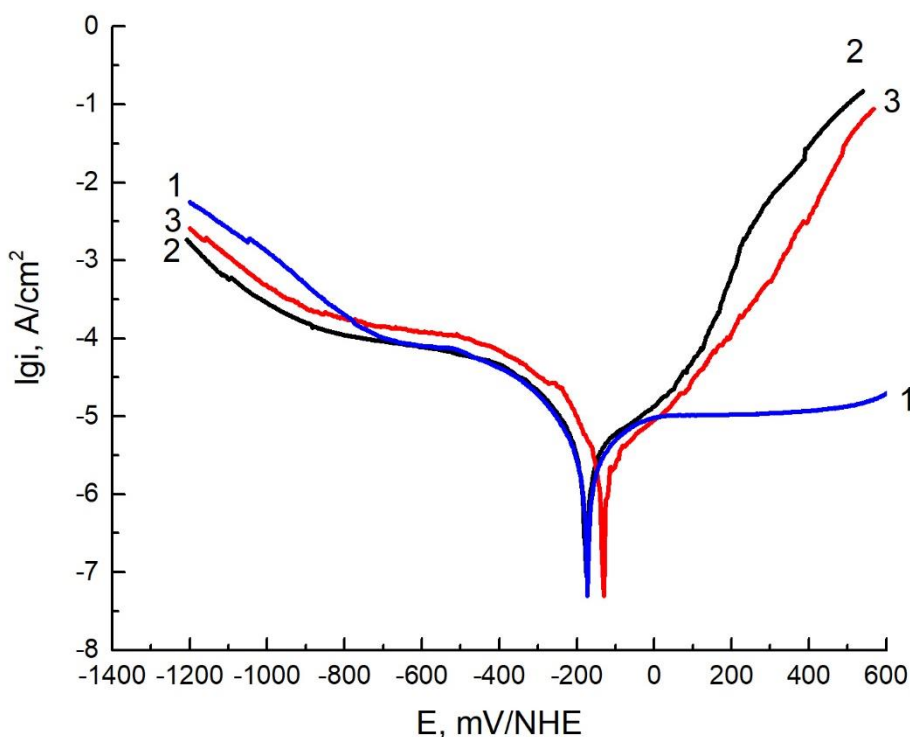


Рис. 4.1 – Поляризаційні криві, отримані на сталі AISI 430 в розчинах: 1 – 35 г/дм³ NaHCO_3 ; 2 – 35 г/дм³ NaCl ; 3 – 35 г/дм³ NaCl з ультразвуковою обробкою. Швидкість розгортки 2 мВ/с. Параметри ультразвуку: частота 28 кГц, потужність 10 Вт.

Зміна розчину на $35 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ практично не змінює ходу катодної кривої, на ділянці відновлення кисню, але дещо знижує перенапругу виділення водню, що пов'язано з більш лужним середовищем ($\text{pH } 8,5$). Анодна крива при переході до хлоридного розчину суттєво змінюється – з'являється зона утворення стійких пітингів внаслідок руйнування пасивної плівки йонами хлориду, однак точно визначити потенціал пітингу важко. Візуальний аналіз поверхні після поляризації показав наявність пітингових уражень.

Накладання ультразвукової вібрації до торця робочого електрода призводить до зростання струму в катодній області у 2 рази (Рис. 4.1, крива 3), що зумовлено зменшенням товщини дифузійного шару та прискоренням доставки кисню до поверхні електрода. Стаціонарний потенціал вібруючого металу зсувається на 45 мВ в анодний бік, до -130 мВ/НВЕ . Анодна крива під дією ультразвуку зсувається на 50-100 мВ в позитивний бік порівняно із кривою, знятою без ультразвуку.

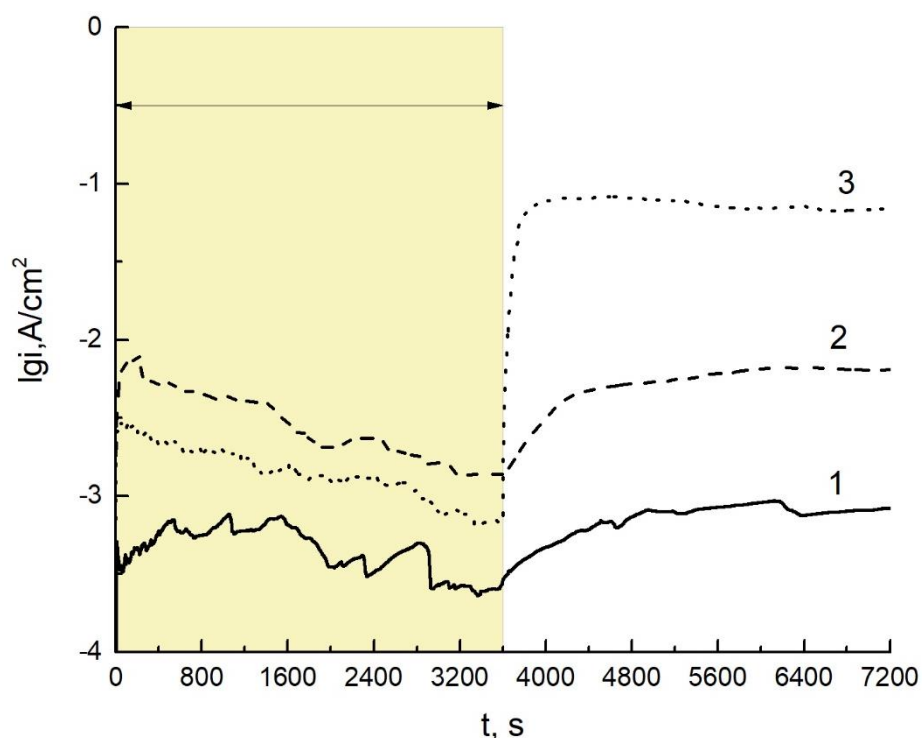


Рис. 4.2 – Хронопотенціометричні криві сталі AISI 430 при різних потенціалах у $35 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ з ультразвуковою обробкою та без: 1 – $E = 200 \text{ мВ/НВЕ}$; 2 – $E = 30 \text{ мВ/НВЕ}$; 3 – $E = 300 \text{ мВ/НВЕ}$. Стрілкою показана крива, отримана під дією ультразвуку.

Результати хронопотенціометричних досліджень наведено на Рис. 4.2. При всіх досліджуваних величинах потенціалу спостерігається зниження анодного струму при накладанні ультразвукової вібрації, але ефективність пригнічення пітингу зростає зі збільшенням анодного потенціалу. Так, при потенціалі 200 мВ/НВЕ струм під дією ультразвуку знижується лише в 1,5 рази, а при 300 мВ/НВЕ – у 50 разів. Також на кривій з ультразвуком помітні коливання струму, що пов'язані з репасивацією пітингів.

Результати електрохімічних досліджень перевіряли ваговим методом, визначали зміну маси в результаті анодного розчинення при потенціалі 300 мВ/НВЕ за одну годину поляризації при ультразвуковій вібрації та без. Зміну маси порівнювали із кількістю пропущеної електрики (Рис. 4.3). Виявилося, що дані щодо анодного розчинення, отримані за зміною маси та за кількістю пропущеної електрики майже збігаються. За вищенаведених умов ультразвук знижує швидкість розчинення майже у 50 разів.

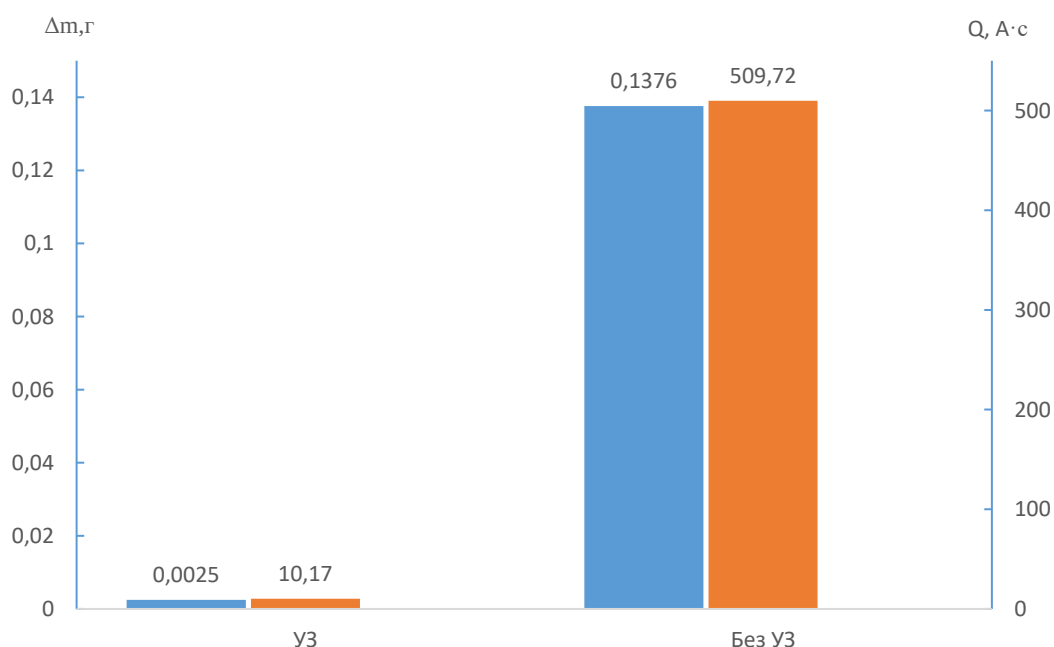


Рис. 4.3 – Кількість пропущеної електрики та зміна маси сталі AISI 430 після 1 год витримки у 35 г/л NaCl при потенціалі 300 мВ.

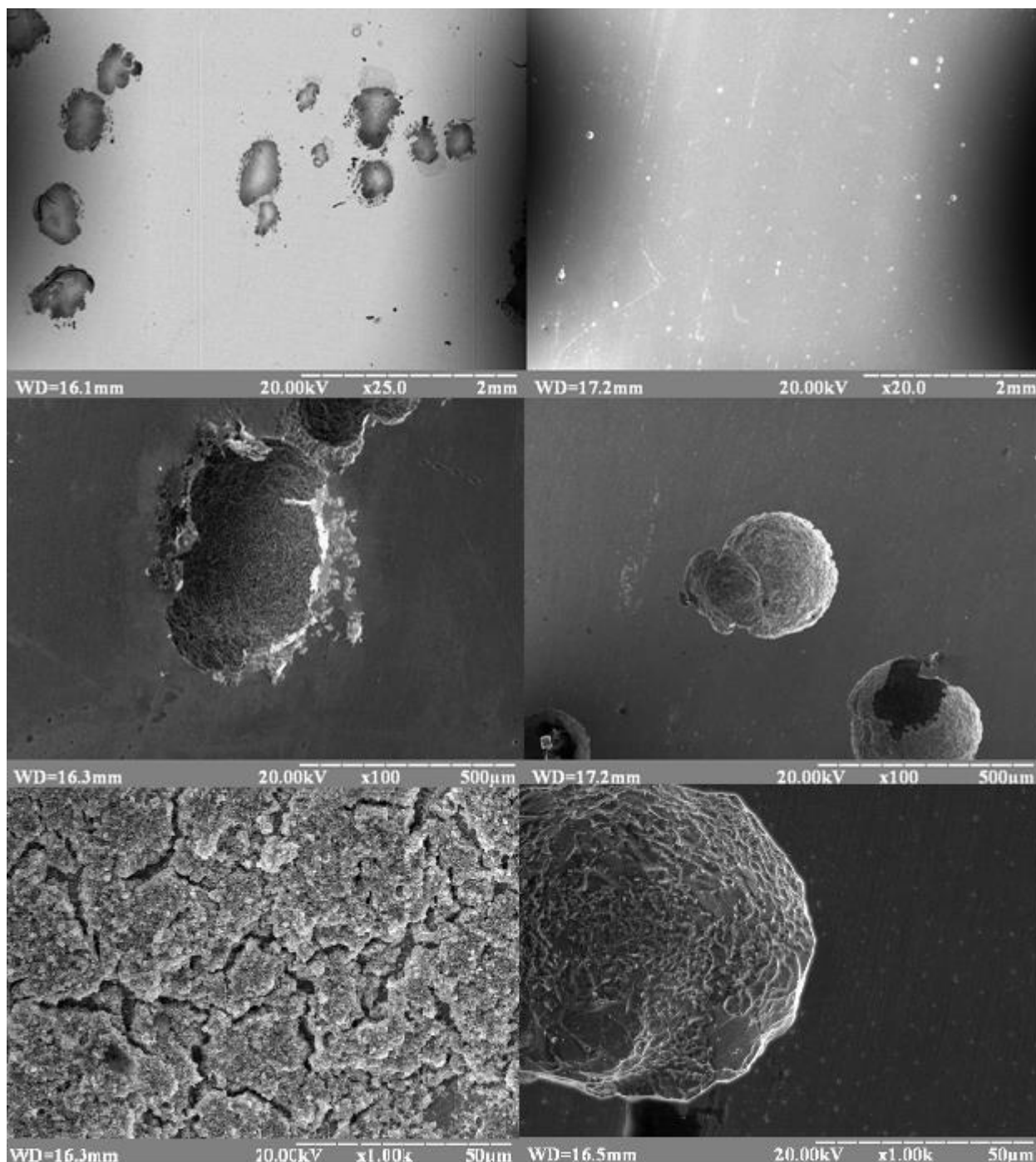


Рис. 4.4 – Мікрофотографії поверхні сталі AISI 430 після 1 год поляризації у 35 г/л NaCl без дії (ліворуч) під дією ультразвуку (праворуч). $E = 300$ мВ/НВЕ. Параметри ультразвуку: 28 кГц, 10 Вт. Зображення в режимі поглинених електронів.

Ефективність пригнічення пітингу підтверджується даними аналізу морфології поверхні (Рис. 4.4), для порівняння також наведено вигляд поверхні до проведення дослідів (Рис. 4.5). Без ультразвукової вібрації на поверхні сталі за 1 годину

поляризації утворюються чисельні локальні ураження розміром 200-400 мкм, рівномірно розподілені по поверхні зразка. В той же час, при дії ультразвукової вібрації на поверхні металу утворення осередків локального руйнування практично не відбувається. При більшому збільшенні видно, що на поверхні сталі, яка не піддавалася вібрації, пітинги мають гострі краї неправильної форми, а значна частина пітингу знаходиться під зовнішньою поверхнею металу. Для сталі, яку було піддано вібрації, при більшому збільшенні, пітинги було виявлено лише на невеликій площі поверхні. Вони суттєво відрізняються за розмірами і формою. Так розмір пітингів при ультразвуковій вібрації не перевищує 250 мкм, форма – сферична. Гострі краї та розчинення під зовнішньою поверхнею металу – відсутні.

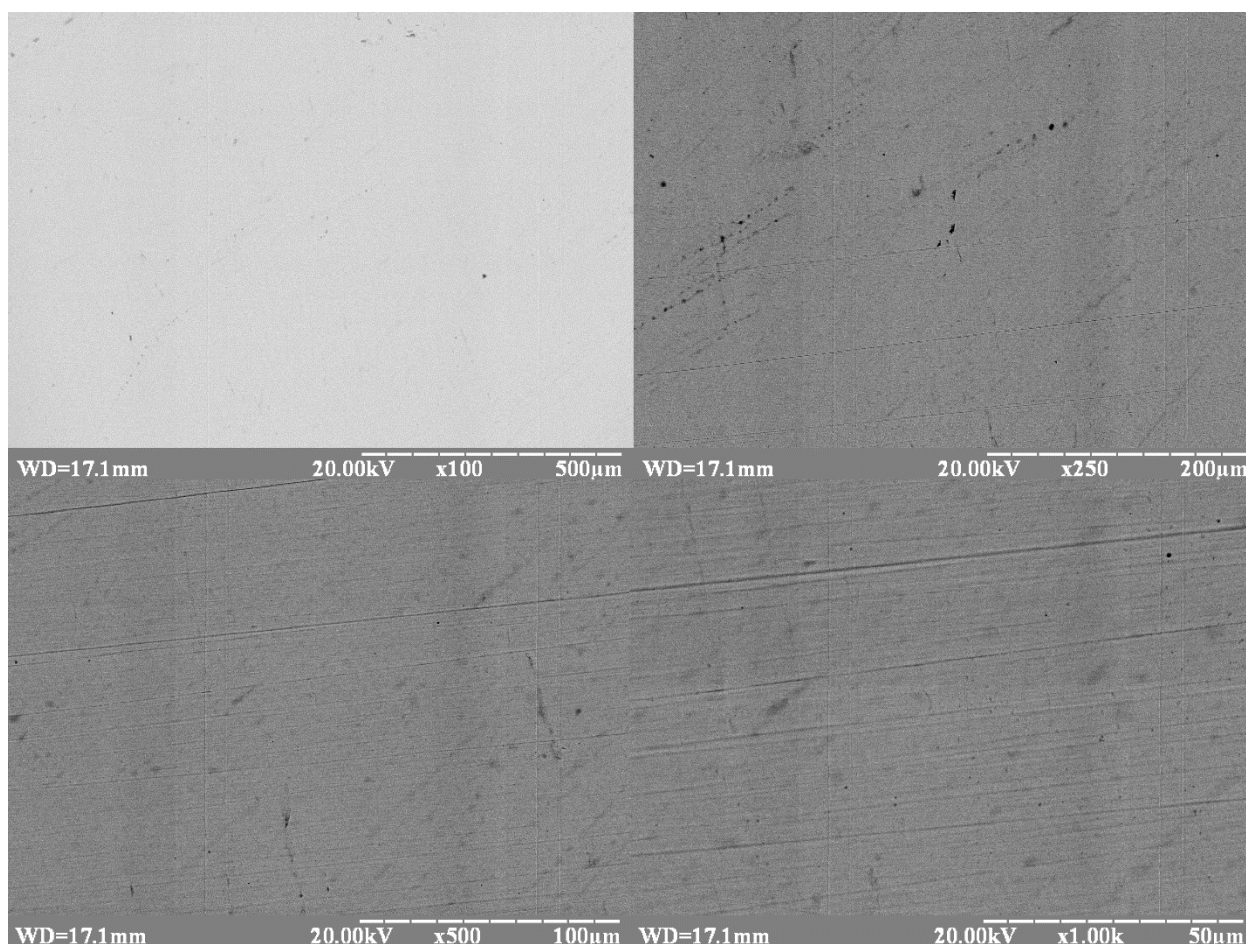


Рис. 4.5 – Мікрофотографії поверхні сталі AISI 430 до проведення досліджень. Зображення в режимі поглинених електронів.

Тобто ультразвукова обробка дозволяє досягти значного зменшення швидкості корозії навіть для низьколегованих сталей. Як вже було зазначено, згідно сучасних уявлень пітингова корозія перебігає за трьома послідовними стадіями.

Першою стадією є зародження пітингу, що проявляється в точковому руйнуванні пасивної плівки під дією іонів-активаторів. Такий процес не є стійким, оскільки залишається можливість повторної пасивації поверхні. Головними факторами, що впливають на можливість зародження пітингу є: наявність дефектів структури, присутність домішок та механічних пошкоджень [71, 72]. Виходячи з сучасних уявлень про механізм даної стадії, обробка ультразвуком не здатна будь-яким чином вплинути на процес. Друга стадія – метастабільного росту пітингу, контролюється дифузією. Для підтримання такого росту необхідним є наявність всередині пітингу розчину певного складу, що є можливим лише завдяки утворенню над пітингом дифузійного бар'єру, який уповільнює доставку йонів в об'єм розчину. При руйнуванні такого бар'єру відбувається процес репасивації. Третя стадія – стабільного росту пітингу, також контролюється дифузією. Але, роль дифузійного бар'єру на стадії стабільного росту виконує сама пітингова порожнина. На даній стадії репасивація пітингу також є можливою при умові видалення агресивного розчину [19].

Узагальнюючи отримані результати можна стверджувати, що локальне розчинення нержавіючих сталей AISI 316 та AISI 430 суттєво сповільнюється при накладанні ультразвукової вібрації, а враховуючи сучасні уявлення щодо механізму зародження та росту пітингу, ультразвукова вібрація може впливати лише на другу та третю стадії росту. На етапі метастабільного росту через ультразвукову вібрацію відбувається послаблення зв'язків між шаром продуктів корозії та поверхнею металу, внаслідок чого пітинг репасивується без переходу у стабільну стадію. Інтенсифікація процесів масообміну в околі вібруючої поверхні також сприяє швидкому вирівнюванню концентрації всередині пітингу та в об'ємі розчину, що зупиняє ріст пітингу на етапі стабільного росту. Таким чином, ультразвукова вібрація дозволяє знизити швидкість локального розчинення сталей, схильних до пасивації. Порівнюючи результати випробувань, можна зробити висновок, що чим вища стійкість

сталі, тим більшого ефекту можна досягти при накладанні ультразвукової вібрації. Однак при використанні ультразвукового захисту навіть для малолегованої сталі AISI 430 у досить концентрованому хлоридному розчині і мінімальній потужності ультразвуку було досягнуте значне підвищення стійкості до пітингової корозії.

4.1 Перспективи використання ультразвукової вібрації для захисту нержавіючих сталей від пітингової корозії

Оскільки даний метод захисту забезпечує значне підвищення стійкості навіть при використанні низьколегованих нержавіючих сталей, ультразвукова обробка може бути використана для захисту різноманітного обладнання в енергетичній, хімічній та інших видах промисловості від пітингової корозії у агресивних середовищах. Даний метод захисту не потребує особливих умов для впровадження та, в перспективі, може застосовуватися як на нових виробництвах, так і на вже існуючих.. Ультразвукова вібрація в перспективі може бути використана для двох цілей:

1. Для додаткового захисту вже працюючого обладнання і, як результат, підвищенням терміну експлуатації та зменшенням кількості поточних ремонтів.
2. Для здешевлення обладнання на стадії проектування, оскільки при встановленні додаткового захисту ультразвуковою вібрацією можна застосовувати менш леговану, а отже і менш дорогу марку нержавіючої сталі. Така сталь при накладанні ультразвуку повинна мати термін експлуатації, щонайменше, рівний терміну експлуатації більш дорогої сталі без додаткового захисту.

Для подальшого впровадження даного методу необхідно провести додаткові дослідження щодо впливу амплітуди та частоти коливань на ефективність захисту, а також провести розрахунки щодо розподілу ультразвукових коливань в металі для визначення необхідної кількості, місць встановлення та оптимальних параметрів випромінювачів.

5 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

5.1 Опис ідеї проекту

Табл. 5.1 дає цілісне уявлення про ідею та імовірні потенційні ринки, в межах яких необхідно проводити пошук потенційних клієнтів.

Табл. 5.1 – Опис ідеї стартап-проекту.

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Створення установки для захисту апаратів від пітингової корозії за допомогою ультразвукової вібрації	Системи теплопостачання	Підвищення терміну експлуатації теплообмінного обладнання
	Хімічна промисловість	Підвищення терміну експлуатації обладнання з нержавіючої сталі
	Інші галузі	-//-

У Табл. 5.2 наведено аналіз потенційних техніко-економічних переваг ідеї.

Табл. 5.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту.

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Інгібіторний захист	Катодний захист	Нанесення полімерних покриттів			
1.	Вартість експлуатації	Низька	Середня	Висока	Середня			+
2.	Затрати на впровадження	Низькі	Високі	Високі	Низькі			+
3.	Можливість встановлення на існуючі об'єкти без їх зупинки	-	+/-	-	-			+
4.	Вплив на технологічний регламент	-	+	+	+			+
5.	Необхідність встановлення додаткових апаратів у лінію	-	+	-	-		+	

5.2 Технологічний аудит проекту

Визначення технологічної здійсненності ідеї проекту наведено в Табл. 5.3.

Табл. 5.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту.

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Створення ультразвукових випромінювачів та генераторів на базі НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»	За попередньо розробленими схемами УЗ-генераторів та підібраними параметрами випромінювачів почати їх виготовлення на базі університету	Необхідно розробити технологію виготовлення випромінювачів	Доступні
2.	Замовлення готових генераторів та випромінювачів у виробників	Замовити УЗ-генератори та випромінювачі з необхідними параметрами	Технології наявні	Доступні
3.	Комбінація 1 та 2	Виготовлення УЗ-генераторів на базі університету, замовлення готових УЗ-випромінювачів	Технології наявні	Доступні
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Комбінація 1 та 2				

5.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Результати аналізу попиту наведено в Табл. 5.4.

Табл. 5.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту.

Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
Кількість головних гравців, од	3
Загальний обсяг продаж, млрд. грн/рік	1,2

Продовження Табл. 5.4.

Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Відсутні
Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Відсутні
Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	20%

Характеристики груп потенційних клієнтів наведені в Табл. 5.5.

Табл. 5.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту.

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1.	Корозія теплообмінного обладнання з нержавіючої сталі	Компанії-постачальники теплової енергії	Обмежені регламентами щодо якості теплоносіїв та гарячої води	Товар не повинен призводити до порушень регламентів
2.	Корозія різного обладнання з нержавіючої сталі	Виробники хімічної продукції	Обмежені технологічними регламентами, однак можуть корегувати їх у певних межах	Товар не повинен сильно змінювати регламент
3.	Корозія різного обладнання з нержавіючої сталі	Інші	Оцінити важко	Оцінити важко

Фактори загроз наведено в Табл. 5.6.

Табл. 5.6 – Фактори загроз.

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Реакція конкурентів	Отримання патенту на виріб компанією-конкурентом	Отримання патентних прав перед виходом на ринок
2.	Перебої з постачанням деталей	Неможливість постачання деталей від виробників, закриття потужностей виробника	Пошук альтернативних постачальників, самостійне виготовлення
3.	Зростання вартості деталей	Зависока вартість деяких необхідних запчастин	Пошук альтернативних виробників

Фактори можливостей наведено в Табл. 5.7.

Табл. 5.7 – Фактори можливостей.

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Зростання попиту на обладнання	Зростання попиту на обладнання з нержавіючої сталі	Підвищення випуску товару
2.	Зміна законодавства	Підвищення вимоги до корозійної стійкості обладнання з нержавіючої сталі	Підвищення випуску товару

Аналіз пропозиції наведено в Табл. 5.8.

Табл. 5.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку.

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Олігополія	Хоча товар не має прямого аналогу, конкуренція на ринку присутня у деяких окремих випадках.	Загалом, дії не потрібні
2. Національний рівень боротьби	Існує лише невеликий перелік компаній, що пропонують схожі продукти, однак компанії є достатньо крупними	Можливий спротив при вході на певні ділянки ринку, таких ділянок слід уникати
3. За галузевою ознакою внутрішньогалузева	Компанії-конкуренти працюють в тих же галузях	Загалом, не впливають
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-родова	Товари є різними за своєю природою	Загалом, не впливає
5. За характером конкурентних переваг - цінова	Деякі товари мають схожу ціну і часом можуть застосовуватись в тих же системах	Пошук варіантів зниження ціни власного товару
6. За інтенсивністю не марочна	-	Не впливає

Після попереднього аналізу конкуренції проводився більш детальний аналіз умов конкуренції. Дані наведено в Табл. 5.9.

Табл. 5.9 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером.

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
	Компанії, що займаються інгібіторним, катодним та полімерним захистом	Визначити бар'єри входу в ринок	Визначити фактори сили постачальників	Визначити фактори сили споживачів	Фактори загроз з боку замінників
Висновки:	Конкуренція невисока, оскільки товар може застосовуватися, де товари-конкуренти не підходять	Відсутність прямого аналогу Після розробки необхідно близько 12 місяців для виходу на ринок	Диктують ціни на запчастини	Не диктують умов	Відсутні, через відсутність прямих аналогів

На основі аналізу конкуренції (Табл. 5.9), а також характеристик проекту (Табл. 5.2), вимог споживачів (Табл. 5.5) і факторів маркетингового середовища (Табл. 5.6, Табл. 5.7) визначено та обгрунтовано фактори конкурентоспроможності. Результати наведено в Табл. 5.10.

Табл. 5.10 – Обгрунтування факторів конкурентоспроможності.

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обгрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Відсутність прямих аналогів	Наразі в світі не існує технології з для зниження швидкості корозії обладнання без зміни хімічного складу середовища. Часто такі зміни неможливі через умови регламенту
2.	Невисока вартість експлуатації	Мала вартість деталей для заміни, а також низьке споживання електроенергії значно знижує затрати на експлуатацію
3.	Малі затрати на впровадження	Легкий монтаж та відсутність дорогого обладнання для встановлення
4.	Можливість встановлення на існуючі об'єкти без їх зупинки	Можна встановити ультразвуковий захист без зупинки технологічного процесу
5.	Відсутність впливу на технологічний регламент	Ультразвукові коливання зазвичай не впливають на технологічний процес та не змінюють параметри середовища
6.	Значне підвищення стійкості обладнання	Висока ефективність даного методу навіть для слаблегованих сталей
7.	Попередньо проведене впровадження	В системах, де можливе встановлення товарів-конкурентів, воно вже може бути встановленим

Аналіз сильних та слабких сторін проекту наведено в Табл. 5.11

Табл. 5.11 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту.

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з пропонованим товаром						
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1	Відсутність прямих аналогів	20	+						
2	Невисока вартість експлуатації	15			+				
3	Малі затрати на впровадження	15		+					
4	Можливість встановлення на існуючі об'єкти без їх зупинки	18	+						
5	Відсутність впливу на технологічний регламент	20	+						
6	Значне підвищення стійкості обладнання	16			+				
7	Попередньо проведене впровадження							+	

Результати SWOT-аналізу наведено в Табл. 5.12.

Табл. 5.12 – SWOT- аналіз стартап-проекту.

Сильні сторони: Відсутність прямих аналогів Невисока вартість експлуатації Малі затрати на впровадження Можливість встановлення на існуючі об'єкти без їх зупинки Відсутність впливу на технологічний регламент Значне підвищення стійкості обладнання	Слабкі сторони: Попередньо проведене впровадження конкурентного товару
Можливості: Зростання попиту на обладнання Зміна законодавства	Загрози: Реакція конкурентів Перебої з постачанням деталей Зростання вартості деталей

Альтернативи ринкової поведінки для впровадження проекту наведено в Табл. 5.13.

Табл. 5.13 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту.

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1	Послідовно: Пошук постачальників, Випуск пробної партії, Запуск рекламної кампанії, Пошук клієнтів на ринку	60%	12 місяців
2	Пошук постачальників, паралельно: Випуск пробної партії, Запуск рекламної кампанії, Пошук клієнтів на ринку	40%	6 місяців
3	Пошук постачальників, паралельно: Випуск пробної партії, Пошук клієнтів на ринку	80%	6 місяців

Обрано останній варіант.

5.4 Розроблення ринкової стратегії проекту

Опис цільових груп потенційних споживачів наведено в Табл. 5.14

Табл. 5.14 – Вибір цільових груп потенційних споживачів.

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Постачальники гарячої води	+	1000 од./рік	Відсутня	Просто
2.	Хімічні виробництва (для замкнених систем)	+/-	100 од./рік	Середня	Середня
3.	Хімічні виробництва (для відкритих систем, де агресивним середовищем є продукт)	+	100 од./рік	Відсутня	Просто
Які цільові групи обрано: 1,3					

Базові стратегії розвитку наведено в Табл. 5.15.

Табл. 5.15 – Визначення базової стратегії розвитку.

Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
Пошук постачальників, паралельно: Випуск пробної партії, Пошук клієнтів на ринку	Пропонування компаніям товару безоплатно на певний пробний період, висвітлення переваг	Не витрачаються зайві кошти на рекламу	Поєднання стратегії диференціації та спеціалізації

Вибір стратегії конкурентної поведінки представлено в Табл. 5.16.

Табл. 5.16 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки.

Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
Так	Шукати нових	Ні	Стратегія лідера

Розроблена стратегія позиціонування представлена в Табл. 5.17

Табл. 5.17 – Визначення стратегії позиціонування.

Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформулювати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
Мала вартість, високий термі служби, висока ефективність, малі затрати на утримання	Стратегія лідера	Не витрачаються зайві кошти на рекламу	Недорогий, універсальний, високоефективний

5.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Результати формування маркетингової концепції товару наведено в Табл. 5.18.

Табл. 5.18 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1	Корозія теплообмінників	Зниження швидкості корозії теплообмінників в системах ГПП	Не змінює хімічний склад води, легко встановлювати, низька вартість.
2	Корозія обладнання з нержавіючої сталі	Зниження швидкості корозії хімічних апаратів	Можливість застосування без зміни технологічних регламентів

Трирівнева маркетингова модель товару наведена в Табл. 5.19.

Табл. 5.19 – Опис трьох рівнів моделі товару.

Рівні товару	Сутність та складові	
I. Товар за задумом	Підвищення терміну експлуатації обладнання з нержавіючої сталі	
	Властивості/характеристики	1. Потужність 100 Вт 2.Частота 28 кГц
	Якість: відповідно до санітарних норм та норм електробезпеки	
	Картонні коробки по 1 шт.	
	Марка: Антикор + УЗ-1	
III. Товар із підкріпленням	До продажу: Консультації щодо експлуатації та встановлення	
	Після продажу: Гарантія 4 роки, сервісне обслуговування	
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: патентне право		

Результати визначення цінових меж наведено в Табл. 5.20

Табл. 5.20 – Визначення меж встановлення ціни.

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1.	20000-30000 грн	-	1200000000 грн	500-30000 грн
2.	20000-50000 грн	-	100000000 грн	500-50000 грн

Визначення оптимальної системи збуту наведено у Табл. 5.21.

Табл. 5.21 – Формування системи збуту.

Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
Безготівковий розрахунок, тендерна основа	Безпосередній продаж	Безпосередній продаж	Безпосередній продаж

Розроблена концепція маркетингових комунікацій наведена в Табл. 5.22.

Табл. 5.22 – Концепція маркетингових комунікацій

Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
Безготівковий розрахунок, тендерна основа	Усі види	Не змінює хімічний склад води, легко встановлювати, низька вартість. Є можливість застосування без зміни технологічних регламентів	Пояснити переваги товару	Без активного просування

5.6 Висновки

На основі проведеного аналізу можна зробити висновки:

1. Існує є можливість ринкової комерціалізації проекту, рентабельність на ринку та попит є високим;
2. З огляду на потенційні групи клієнтів є потенційні можливості для впровадження, бар'єри входження відсутні, тип конкуренції - олігополія, конкурентоспроможність проекту висока;
3. Слід обрати третій варіант для впровадження, який забезпечить легку ринкову реалізацію проекту;
4. Подальша імплементація проекту є доцільною.

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень по впливу ультразвукової вібрації на розчинення нержавіючих сталей можна зробити наступні висновки:

1. Прикладення ультразвукових коливань частотою 28 кГц та потужністю 60 Вт до торця сталевий пластини зі сталі марки AISI 316 товщиною 0,4 мм призводить до зсуву потенціалу пітингу щонайменше на 120 мВ/НВЕ в анодну сторону та знижує швидкість розчинення сталі в області пітингу до 30 разів.
2. Прикладення ультразвукових коливань частотою 28 кГц та потужністю 10 Вт до торця сталевий пластини зі сталі марки AISI 430 товщиною 0,5 мм знижує швидкість її розчинення до 50 разів.
3. Зниження швидкості розчинення пов'язане із руйнуванням шару продуктів корозії над зоною пітингу, що сприяє репасивації метастабільних пітингів, та перемішуванням розчину в зоні пітингу, що веде до вирівнювання концентрації в пітинговій ямі та в об'ємі розчину.
4. Зниження швидкості локального руйнування нержавіючих сталей є перспективним методом збільшення їх корозійної стійкості, який може бути використаний для захисту пластин теплообмінних апаратів систем тепловодопостачання. Проте, для промислового впровадження даного методу необхідне проведення подальших досліджень щодо розподілу коливань по поверхні пластин теплообмінника, а також впливу частоти та амплітуди на ефективність захисту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Постанова Кабінету Міністрів України “Про схвалення концепції реалізації державної політики у сфері теплопостачання” від 18 серпня 2017 р. № 569-р / 2017.
2. Закон України “Про комерційний облік теплової енергії та водопостачання” від 22.06.2017 № 2119-viii / 2017.
3. Закон України “Про енергетичну ефективність будівель” від 22.06.2017 № 2118-viii / 2017.
4. Закон України “Про фонд енергоефективності” від 08.06.2017 № 2095-viii / 2017.
5. Reppich M. Use of high performance plate heat exchangers in chemical and process industries / M. Reppich // International Journal of Thermal Sciences. — 1999. — Vol. 38, No. 11. — P. 999–1008.
6. Georgiadis M. C. Dynamic modelling and simulation of plate heat exchangers under milk fouling / M. C. Georgiadis, S. Macchietto // Chemical Engineering Science. — 2000. — Vol. 55, No. 9. — P. 1605–1619.
7. Pearce N. Plate exchanger defeats industry conservatism / N. Pearce. — 2001. — 16-17 p.
8. Deen K. M. Failure investigation of heat exchanger plates due to pitting corrosion / K. M. Deen, M. A. Virk, C. I. Haque[et al.] // Engineering Failure Analysis. — 2010. — Vol. 17, No. 4. — P. 886–893.
9. Khodamorad S. H. Stress corrosion cracking in type.316 plates of a heat exchanger / S. H. Khodamorad, N. Alinezhad, D. Haghshenas Fatmehsari, K. Ghahtan // Case Studies in Engineering Failure Analysis. — 2016. — Vol. 5–6. — P. 59–66.
10. Revie R. W. Uhlig’s corrosion handbook: third edition / R. W. Revie. — 2011. — 157-169 p.
11. Kolotyrkin J. Pitting corrosion of metals / J. Kolotyrkin // Corrosion. — 1963. — Vol. 6, No. 8. — P. 33–38.
12. Frankel G. S. Pitting corrosion of metals a review of the critical factors / G. S. Frankel

- // Journal of the Electrochemical Society. — 1998. — Vol. 145, No. 6. — P. 2186–2198.
13. Böhni H. Breakdown of passivity and localized corrosion processes / H. Böhni // *Langmuir*. — 1987. — Vol. 3, No. 6. — P. 924–930.
 14. Hoar T. P. The relationships between anodic passivity, brightening and pitting / T. P. Hoar, D. C. Mears, G. P. Rothwell // *Corrosion Science*. — 1965. — Vol. 5, No. 4. — P. 279–289.
 15. Marcus P. Corrosion mechanisms in theory and practice / P. Marcus. — 2012. — 705–737 p.
 16. Hoar T. P. The corrosion of tin in nearly neutral solutions / T. P. Hoar // *Trans. Faraday Soc.* — 1937. — Vol. 33, No. 0. — P. 1152–1167.
 17. Suzuki, T., Yanabe, M., Kitamura Y. . / Y. Suzuki, T., Yanabe, M., Kitamura // *Corrosion*. — 1973. — Vol. 29. — P. 18.
 18. Galvele J. R. Transport processes and the mechanism of pitting of metals / J. R. Galvele // *Journal of The Electrochemical Society*. — 1976. — Vol. 123, No. 4. — P. 464.
 19. Burstein G. T. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel / G. T. Burstein, P. C. Pistorius, S. P. Mattin // *Corrosion Science*. — 1993. — Vol. 35, No. 1–4. — P. 57–62.
 20. Laycock N. J. Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials / N. J. Laycock, R. C. Newman // *Corrosion Science*. — 1997. — Vol. 39, No. 10–11. — P. 1771–1790.
 21. Mankowski J. Studies on accumulation of chloride ions in pits growing during anodic polarization / J. Mankowski, Z. Szklarska-Smialowska // *Corrosion Science*. — 1975. — Vol. 15, No. 6–12. — P. 493–501.
 22. <https://www.lcc-ucla.com/current-research/electrochemistry-of-surfaces/> / .
 23. Sastri V. S. Corrosion prevention and protection: practical solutions / V. S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini. — 2012.
 24. Postlethwaite J. Electrochemical tests for pitting and crevice corrosion susceptibility / J. Postlethwaite // *Canadian Metallurgical Quarterly*. — 1983. — Vol. 22, No. 1. —

- P. 133–141.
25. Szklarska-Smialowska Z. The analysis of electrochemical methods for the determination of characteristic potentials of pitting corrosion / Z. Szklarska-Smialowska, M. Janik-Czachor // Corrosion Science. — 1971. — Vol. 11, No. 12. — P. 901–914.
 26. Oldfield J. W. Test techniques for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and nickel-base alloys in chloride-containing environments / J. W. Oldfield // International Materials Reviews. — 1987. — Vol. 32, No. 1. — P. 153–172.
 27. Szklarska-Smialowska Z. The kinetics of pit growth on ni in solutions with different cl-/s042-ratios / Z. Szklarska-Smialowska // Corrosion Science. — 1972. — Vol. 12, No. 6. — P. 527–536.
 28. Szklarska-Smialowska Z. Pitting and crevice corrosion / Z. Szklarska-Smialowska. — Houston, TX, USA : NACE International, 2005.
 29. Mansfeld F. In critical factors in localized corrosion / F. Mansfeld, Y. Wang, H. Shih. — Pennington, NJ, USA : Electrochemical Society, Proceedings, 1999.
 30. ASTM G48-11 Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution / ASTM G48-11 // ASTM International. — 2003. — Vol. 03, No. 2009. — P. 1–10.
 31. Brigham R. J. PITTING and crevice corrosion resistance of commercial 18% cr stainless steels. / R. J. Brigham. — 1974. — 29-31 p.
 32. Schwenk W. Theory of stainless steel pitting / W. Schwenk. — 1964.
 33. Garner A. . / A. Garner // Pulp and Paper Canada. — 1981. — Vol. 82, No. 12. — P. T414.
 34. Фрейман Л. И. Об унификации методов ускоренных испытаний нержавеющей сталей на стойкость против питтинговой коррозии. основная концепция. химические испытания / Л. И. Фрейман, М. Пражак, М. М. Кристаль // Защита металлов. — 1984. — Vol. 5. — P. 698–710.
 35. Bianchi G. Chemical etching and pitting of stainless steel / G. Bianchi, A. Cerqumi, F. Mazza, S. Torchio // Corrosion Science. — 1970. — Vol. 10, No. 1. — P. 19–27.
 36. Loto R. T. Pitting corrosion evaluation and inhibition of stainless steels: a review / R.

- T. Loto. — 2015.
37. Pardo A. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of mn and mo additions / A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy[et al.] // *Corrosion Science*. — 2008. — Vol. 50, No. 6. — P. 1796–1806.
 38. Einar Bardal *Corrosion and protection* / Einar Bardal. — 2004. — 328 p.
 39. Momeni M. Improving pitting corrosion of 304 corrosion steel by electropolishing technique / M. Momeni, M. Esfandiari, M. H. Moayed // *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*. — 2012. — Vol. 9, No. 4. — P. 34–42.
 40. Ramesh S. Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives / S. Ramesh, S. Rajeswari // *Electrochimica Acta*. — 2004. — Vol. 49, No. 5. — P. 811–820.
 41. Saremi M. The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water / M. Saremi, C. Dehghanian, M. M. Sabet // *Corrosion Science*. — 2006. — Vol. 48, No. 6. — P. 1404–1412.
 42. Ebrahimi N. Critical pitting temperature dependence of 2205 duplex stainless steel on dichromate ion concentration in chloride medium / N. Ebrahimi, M. H. Moayed, A. Davoodi // *Corrosion Science*. — 2011. — Vol. 53, No. 4. — P. 1278–1287.
 43. Eghbali F. Critical pitting temperature (cpt) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1 m nacl at various molybdate concentrations / F. Eghbali, M. H. Moayed, A. Davoodi, N. Ebrahimi // *Corrosion Science*. — 2011. — Vol. 53, No. 1. — P. 513–522.
 44. Ilevbare G. O. The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions / G. O. Ilevbare, G. T. Burstein // *Corrosion Science*. — 2003. — Vol. 45, No. 7. — P. 1545–1569.
 45. Refaey S. A. M. Inhibition of steel pitting corrosion in hcl by some inorganic anions / S. A. M. Refaey // *Applied Surface Science*. — 2005. — Vol. 240, No. 1–4. — P. 396–404.
 46. Mu G. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution / G. Mu, X. Li, Q. Qu, J. Zhou // *Corrosion Science*. — 2006. — Vol. 48, No. 2. — P. 445–459.

47. Aveston J. Hydrolysis of molybdenum(vi). ultracentrifugation, acidity measurements, and raman spectra of polymolybdates / J. Aveston, E. W. Anacker, J. S. Johnson // *Inorganic Chemistry*. — 1964. — Vol. 3, No. 5. — P. 735–746.
48. Ait Albrimi Y. Inhibition of the pitting corrosion of 304 stainless steel in 0.5M hydrochloric acid solution by heptamolybdate ions / Y. Ait Albrimi, A. Ait Addi, J. Douch[et al.] // *Corrosion Science*. — 2015. — Vol. 90. — P. 522–528.
49. Sathiyarayanan S. Soluble conducting poly ethoxy aniline as an inhibitor for iron in hcl / S. Sathiyarayanan, S. K. Dhawan, D. C. Trivedi, K. Balakrishnan // *Corrosion Science*. — 1992. — Vol. 33, No. 12. — P. 1831–1841.
50. Beck F. Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid / F. Beck, R. Michaelis, F. Schlöten, B. Zinger // *Electrochimica Acta*. — 1994. — Vol. 39, No. 2. — P. 229–234.
51. Cascalheira A. C. Electrochemical synthesis and redox behaviour of polypyrrole coatings on copper in salicylate aqueous solution / A. C. Cascalheira, S. Aeyach, P. C. Lacaze, L. M. Abrantes // *Electrochimica Acta*. — 2003. — Vol. 48, No. 17. — P. 2523–2529.
52. Hermas A. A. Protection of type 430 stainless steel against pitting corrosion by ladder conductive polymer / A. A. Hermas // *Progress in Organic Coatings*. — 2008. — Vol. 61, No. 1. — P. 95–102.
53. Dhanabal T. Pitting corrosion protection of low nickel stainless steel by electropolymerized conducting polymer coating in 0.5 M NaCl solution / T. Dhanabal, G. Amirthaganesan, J. Ravichandran // *Bulletin of Materials Science*. — 2011. — Vol. 34, No. 3. — P. 563–569.
54. Noltingk B. E. Cavitation produced by ultrasonics / B. E. Noltingk, E. A. Neppiras // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. — 1950. — Vol. 63, No. 9. — P. 674–685.
55. Neppiras E. A. Cavitation produced by ultrasonics: theoretical conditions for the onset of cavitation / E. A. Neppiras, B. E. Noltingk // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. — 1951. — Vol. 64, No. 12. — P. 1032–1038.
56. Neppiras E. a. Acoustic cavitation / E. a. Neppiras // *Physics Reports*. — 1980. —

- Vol. 61, No. 3. — P. 159–251.
57. Lauterborn W. Experimental investigations of cavitation-bubble collapse in the neighbourhood of a solid boundary / W. Lauterborn, H. Bolle // *Journal of Fluid Mechanics*. — 1975. — Vol. 72, No. 2. — P. 391–399.
 58. Shima A. The collapse of a non-hemispherical bubble attached to a solid wall / A. Shima, K. Nakajima // *Journal of Fluid Mechanics*. — 1977. — Vol. 80, No. 2. — P. 369–391.
 59. Blake J. R. Growth and collapse of a vapour cavity near a free surface / J. R. Blake, D. C. Gibson // *Journal of Fluid Mechanics*. — 1981. — Vol. 111. — P. 123–140.
 60. Plesset M. S. Collapse of an initially spherical vapour cavity in the neighbourhood of a solid boundary / M. S. Plesset, R. B. Chapman // *Journal of Fluid Mechanics*. — 1971. — Vol. 47, No. 2. — P. 283–290.
 61. Mitchell T. M. Asymmetric cavitation bubble collapse / T. M. Mitchell, F. G. Hammitt // *Journal of Fluids Engineering*. — 1973. — Vol. 95, No. 1. — P. 29–37.
 62. Plesset M. S. On the mechanism of cavitation damage / M. S. Plesset, A. T. Ellis // *Am. Soc. Mech. Engrs*. — 1955. — Vol. 77. — P. 1055.
 63. Whillock G. O. H. Ultrasonically enhanced corrosion of 304l stainless steel i: the effect of temperature and hydrostatic pressure / G. O. H. Whillock, B. F. Harvey // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 1997. — Vol. 4, No. 1. — P. 23–31.
 64. Whillock G. O. H. Ultrasonically enhanced corrosion of 304l stainless steel ii: the effect of frequency, acoustic power and horn to specimen distance / G. O. H. Whillock, B. F. Harvey // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 1997. — Vol. 4, No. 1. — P. 33–38.
 65. Whillock G. O. H. Preliminary investigation of the ultrasonically enhanced corrosion of stainless steel in the nitric acid/chloride system / G. O. H. Whillock, B. F. Harvey // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 1996. — Vol. 3, No. 2. — P. S111–S118.
 66. Wang R. Influence of ultrasound on pitting corrosion and crevice corrosion of sus304 stainless steel in chloride sodium aqueous solution / R. Wang. — 2008.
 67. Sun D. Pitting corrosion behavior of stainless steel in ultrasonic cell / D. Sun, Y. Jiang, Y. Tang[et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2009. — Vol. 54, No. 5. — P. 1558–1563.

68. Wang R. Influence of input power to vibrator and vibrator-to-specimen distance of ultrasound on pitting corrosion of sus304 stainless steel in 3.5% chloride sodium aqueous solution / R. Wang, M. Kido // *Corrosion Science*. — 2009. — Vol. 51, No. 8. — P. 1604–1610.
69. Luque de Castro M. D. Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization) / M. D. Luque de Castro, F. Priego-Capote // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 2007. — Vol. 14, No. 6. — P. 717–724.
70. Grabendörfer W. Ultrasonic testing of materials / W. Grabendörfer, B. W. Zenzinger, J. Krautkrämer[et al.]. — Springer Berlin Heidelberg, 2013.
71. Soltis J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials - review / J. Soltis. — 2015.
72. Sridhar N. Local corrosion chemistry—a review / N. Sridhar // *CORROSION*. — 2017. — Vol. 73, No. 1. — P. 18–30.
73. Розроблення стартап-проекту [Електронний ресурс] : Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – 28 с.

ДОДАТОК А



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings 00 (2018) 0000–0000

materialstoday:
PROCEEDINGS

www.materialstoday.com/proceedings

3rd ISE SSRSEU 2018

Influence of ultrasonic vibration on corrosion resistance of austenitic steel

Vasyliiev G*, Pidburtniy M.

National technical university of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37, Prospect Peremohy, Kyiv-56, 03056, Ukraine

Abstract

The influence of ultrasonic vibration (28 kHz, 70 W) on pitting corrosion of AISI 430 stainless steel was investigated using polarization and weight-loss techniques in Cl⁻ containing solutions at 25 °C with further SEM surface analysis of the surface. Both polarization and weight-loss techniques revealed efficient dissolution suppression. The active dissolution potential increased at least in 50 mV and the weight of dissolved metal decreased up to 50 times when steel was vibrated with ultrasound. The mechanism of ultrasound influence on pitting suppression is proposed, considering the removal of corrosion products layer at the stage of metastable pitting growth.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and peer-review under responsibility of the scientific committee of 3rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry in Ukraine.

Keywords: stainless steel, pitting corrosion, ultrasound, plate heat-exchanger, pitting suppression

1. Introduction

Pitting corrosion is one of the most widespread and insidious forms of localized corrosion of passive metals, and commonly occurs in a range of aggressive environments. Stainless steels are resistant against general corrosion by forming a passive film, but they are vulnerable to pitting corrosion, which is initiated by the partial breakdown of the protective film on the metal surface [1]. The successful use of stainless steels in chloride-containing environments depends on their ability to resist localized attack.

* Corresponding author. Tel.: +38-096-924-9888; fax: +38-044-236-9774.

E-mail address: g.vasyliiev@kpi.ua

Various approaches have been utilized to enhance the corrosion resistance of stainless steels. In recent years the pitting corrosion of stainless steel in the ultrasound field has been intensively investigated, however the results remain contradictory. The irradiation of water by ultrasonic waves gives rise to the formation of cavitation bubbles [2]. It is frequently reported that the corrosion rate of metal in specific liquids can be accelerated by acoustic cavitation. The effect of the ultrasound frequency, horn distance, temperature and pressure on the corrosion of stainless steel exposed to ultrasound were investigated in the studies [3,4]. Ultrasound increased the corrosion rate under all the investigated conditions. However, it was noted, that ultrasound enhances the corrosion rate of a metal if, and only if, the solution is inherently corrosive to it. This also means that stainless steel is completely resistant to ultrasonic erosion. Ultrasound was found to switch the metal between active and passive corrosion states in the work [5]. When the metal is corroding actively, sonication increases the corrosion rate by a factor of between 3 and 6. Sonication also encourages passivation to occur earlier than it would have done in the absence of ultrasound. When the metal is passive, sonication promotes the breakdown of passivity and accelerated corrosion proceeds whilst sonication is continued.

On the other hand, it was reported [6] that the pitting corrosion and the crevice corrosion of SUS304 stainless steels were found to be largely suppressed by the application of an ultrasound. US was found to promote repassivation of pits [7,8]. The reason is attributed to the decrease of the enrichment of hydrogen and chloride ions in the pits by removing the corrosion product and stirring the liquid there. So, in general US accelerates corrosion of metal in active state, while promotes passivation for metals in passive state.

Despite positive results being obtained in the works [6–8], in practical application it is not always possible to expand the cavitation field far from US horn. Cavitation field radius usually does not exceed 100–700 mm around horn [9]. However, US vibration of a metal can expand on much higher distances, i.e. US is widely used for nondestructive testing of materials [10]. So, this work was aimed to study the influence of US vibration on pitting corrosion of a stainless steel. The US horn was attached to the stainless steel plate, not immersed in the water, to cause its vibration on the US frequency.

2. Experimental Procedure

Commercially supplied AISI 430 steel sheet (thickness: 0.5 mm) was cut into stripes used as material in the corrosion tests. Chemical composition of AISI 430 stainless steel was C 0.08 mass%, Si 0.25, Mn 0.34%, P 0.033%, S 0.018%, Cr 15.9%, Ni 0.13%, Fe balanced. The surface of the samples was cleaned with organic solvent, rinsed in tap and distilled water, dried with filter paper and weighted. The tests were conducted in 3.5% NaCl and 3.5 % NaHCO₃ solutions.

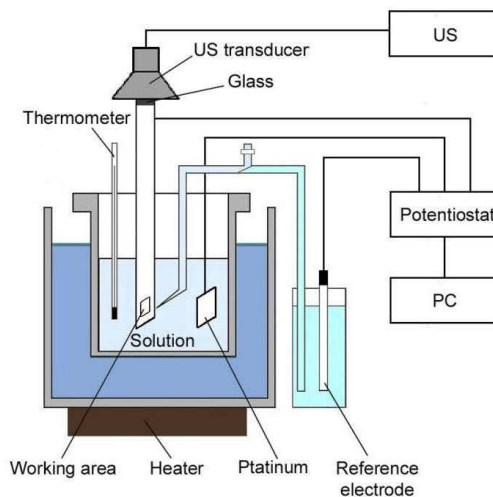


Fig. 1. Apparatus for polarization and applying ultrasound vibration.

All tests were carried out in a cell connected to a potentiostat and an ultrasound unit (Fig.1). 28 kHz ultrasound with electrical input power of 50 W was used. The US transducer was attached to the bottom of the steel plate and a glass interlayer was placed in between to avoid any electric contact. The specimen was immersed in the solution in thermostated cell and tested at 25 °C. 8 cm² platinum plate was used as the counter electrode and a saturated silver chloride electrode (saturated AgCl) was used as the reference electrode ($E = 0.2$ V/ NHE). All potential values in the present work are given vs. normal hydrogen electrode (NHE).

Once samples were immersed into the solution, the cathodic potential of -1.2 V/NHE was applied for 5 min to remove any oxide layers. Polarization tests were recorded in potential range of $-1200 \dots +600$ mV/NHE with 2 mV/s scanning rate and repeated for 3 times to meet data convergence.

Potentiostatic tests were performed in 3.5 % NaCl solution at 25 °C. After cathodic treatment, the potentials of $+200$, $+250$ and $+300$ mV/NHE were applied coupled with current recording. The polarization continued for 2 hours. During the first hour of polarization ultrasonic vibration was applied, while for the second hour the sample remained non-vibrated. The results of electrochemical techniques were compared to the weight loss data. The weight loss after potentiostatic polarization was determined with 0.0001 g accuracy and compared to the electric charge carried through the cell during polarization. In addition, the surface morphology of tested samples was investigated with SEM.

3. Results and Discussion

Polarization curves are given on fig. 2. The open circuit potential (OCP) of non-vibrated steel is -175 mV/NHE independently of solution composition (NaCl or NaHCO₃). During cathodic polarization down to potential of -680 mV/NHE the limiting current is observed on the curve, corresponding to dissolved oxygen reduction, with the current density of 0.1 mA/cm². Further cathodic polarization leads to current rise due to hydrogen evolution. On the anodic part of the curve in 3.5 % NaHCO₃ the passive region is observed with the current density of 0.01 mA/cm². In 3.5 NaCl solution the shape of cathodic curve remains the same, while the anodic part shows current rise due to passive film breakdown with Cl⁻ ions. The visual observation of the surface after polarization revealed the presence of numerous pits.

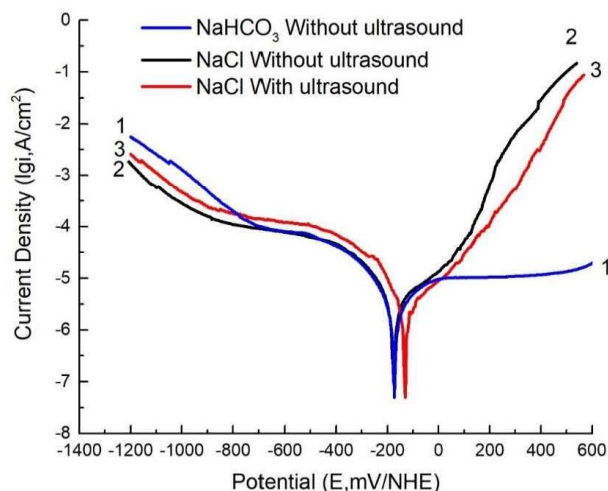


Fig. 2. Polarization curves of austenitic steel AISI 430 in: 1 – 3,5 % NaHCO₃; 2 – 3,5 % NaCl; 3 – 3,5 % NaCl under ultrasound vibration (frequency 28 kHz, power 70 W); 25 °C; 2 mV/sec.

When ultrasound vibration is applied to the edge of the working electrode, the limiting current on the cathodic part of the polarization curve is doubled (fig. 2, curve 3), because of diffusional layer thinning and oxygen supply acceleration to the metal surface. The OCP of vibrated steel is shifted on 45 mV in the anodic side to reach the value of -130 mV/NHE. The anodic curve of the vibrated steel is shifted on 50–100 mV in the anodic direction comparing to non-vibrated.

The current vs time curves are given on fig 3. At all tested potentials the current reduction is observed when ultrasound vibration is applied, however the efficiency of pitting corrosion suppression is increased with the anodic potential rise. The anodic current of the vibrated steel is reduced only in 1.5 times at $+200$ mV/NHE while at $+300$ mV/NHE the current is 50 times lower.

The electrical charge carried through the cell during potentiostatic polarization was compared to weight loss data (fig. 4). The weight loss of the steel was determined after 1 h of potentiostatic polarization at $+300$ mV/NHE of both vibrated and non-vibrated samples. The results appeared to be in a good agreement – the dissolution rate of vibrated steel is 50 times lower comparing to non-vibrated.

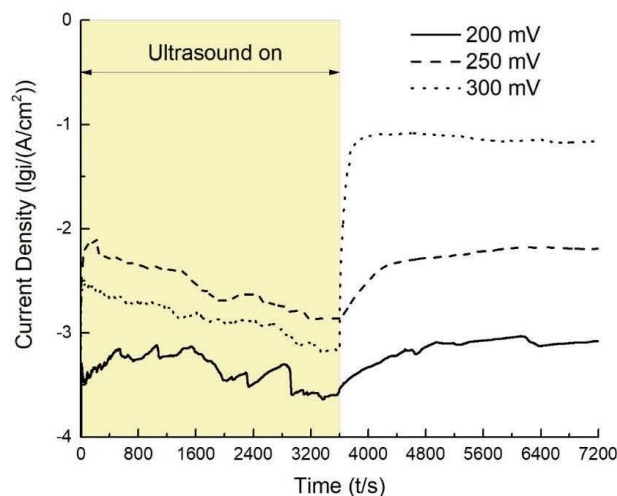


Fig. 3. Current vs time dependences of AISI 430 stainless steel at different applied potentials in 3.5 % with and without applied ultrasound vibration (frequency 28 kHz, power 70 W). 25 °C.

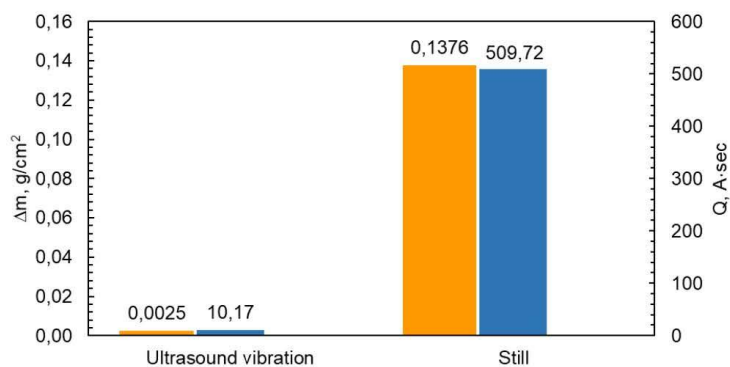


Fig. 4. Carried electric charge and weight loss of AISI 430 stainless steel after 1 h of polarization in 3.5 % NaCl at +300 mV/NHE, 25 °C.

The efficiency of pitting corrosion suppression with ultrasound vibration was confirmed by surface morphology analysis with SEM (fig. 5). In the absence of ultrasound vibration after 1 h of polarization numerous local dissolution sites are detected, with the size of 2-4 μm , uniformly distributed on the surface. In the meantime, on the surface of the ultrasonically vibrated steel practically no dissolution sites were detected. Higher magnification of non-vibrated sample shows that dissolution sites have sharp edges with irregular shape and large part of pits is located under the surface. At the same magnification on the surface of the vibrated sample only few dissolution sites were detected on the small part of the surface. These dissolution sites are significantly different in shape and size. The size does not exceed 250 μm and the shape is mostly hemisphere. Sharp edges and subsurface dissolution are absent.

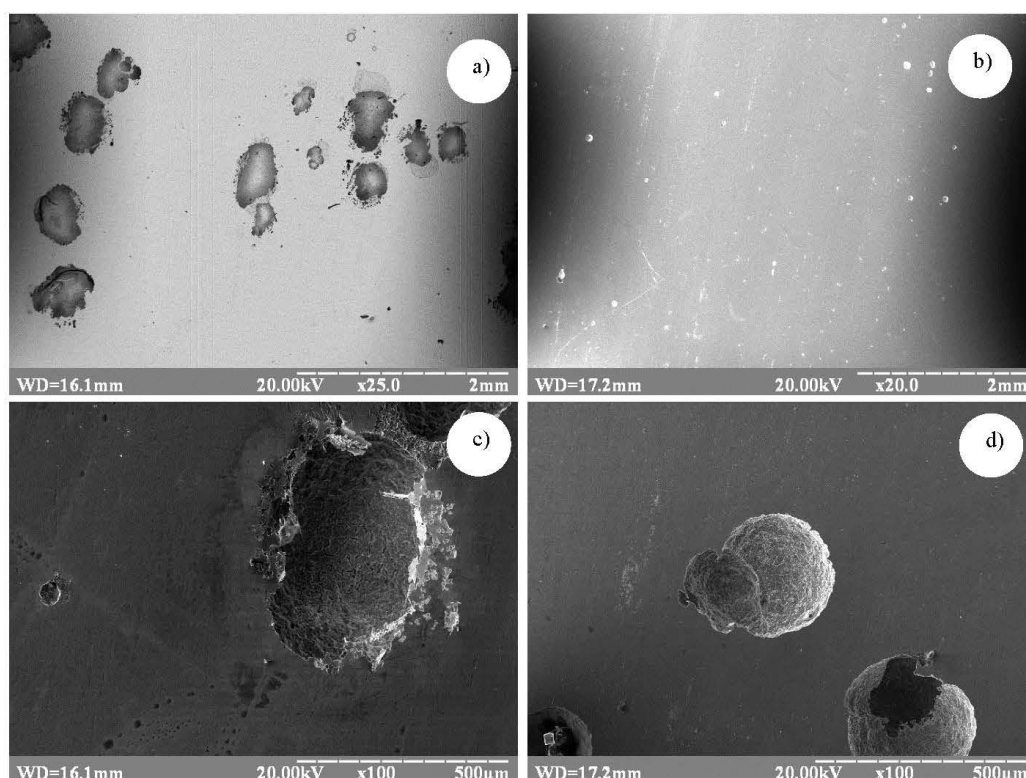


Fig. 5. SEM images of AISI 430 steel surface after 1 h polarization in 3.5% NaCl at $E = +300 \text{ mV/NHE}$: a), c) – non-vibrated; b), d) – ultrasound vibration (frequency 28 kHz, power 70 W). Magnification a), b) – 25 times; c), d) – 100 times

The pitting corrosion of stainless steel occurs in three consecutive stages. The first stage is nucleation, a microscopically violent and unstable process. Nucleated pit enters the second stage, that of metastable growth. On this stage the growth of pit is controlled by diffusion. Pit survival on the metastable growth stage depends on the presence of the corrosion products cover over the pit. This cover slows down diffusion processes between inner pitting volume and bulk solution thus keeping enough acidity to maintain metal dissolution. The removal of corrosion products on the metastable growth stage leads to pitting repassivation. Second stage is also unstable, and if the pit survives, growth enters the third stage and becomes stable [11,12].

According to the results obtained in the present work, local dissolution of AISI 430 stainless steel is efficiently suppressed when US vibration is applied. Considering modern views on pit formation and growth, ultrasound vibration can influence the second and the third stages of the process. During the metastable growth stage, the adhesion of corrosion products to the vibrated surface is weakened. The removal of corrosion products over the pit leads to fast repassivation and the stable growth stage is not reached. Intensification of the mass transfer process in the vicinity of the vibrated surface also enhances solution concentration equalization between the pit and bulk solution that stops pit growth on the third stage. So, ultrasound vibration allows to reduce the local dissolution rate of stainless steels.

4. Conclusions

To summarize, the application of ultrasound vibration (28 kHz, 70 W) was tested for pitting corrosion suppression of AISI 430 stainless steel.

1. Applying ultrasound vibration to the edge of the steel plate of 0.5 mm thickness reduces dissolution rate up to 50 times.
2. The reduction of dissolution rate is attributed to removal of corrosion products layer over the pits, that leads to fast repassivation of metastable pits and solution concentration equalization between the pit and bulk solution that stops pit growth on the stable growth stage.
3. Reduction of local dissolution of austenitic steels with ultrasound vibration is a prospective technique to increase corrosion resistance that can be utilised for corrosion protection of plate heat exchangers in hot water supply and heating systems. However, industrial implementation of the proposed technique requires further investigation of vibration distribution over the surface of heat exchanger plates.

Acknowledgment

This work was supported by the Ministry of education and science of Ukraine [grant number 2044, 2017].

References

- [1] G.S. Frankel, Pitting Corrosion of Metals, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2186.
- [2] D.L.K. Thompson L. H., Sonochemistry: Science and Engineering, American Chemical Society, 1999.
- [3] G.O.H. Whillock, B.F. Harvey, Ultrasonically enhanced corrosion of 304L stainless steel I: The effect of temperature and hydrostatic pressure, Ultrason. Sonochem. 4 (1997) 23–31.
- [4] G.O.H. Whillock, B.F. Harvey, Ultrasonically enhanced corrosion of 304L stainless steel II: The effect of frequency, acoustic power and horn to specimen distance, Ultrason. Sonochem. 4 (1997) 33–38.
- [5] G.O.H. Whillock, B.F. Harvey, Preliminary investigation of the ultrasonically enhanced corrosion of stainless steel in the nitric acid/chloride system, Ultrason. Sonochem. 3 (1996) S111–S118.
- [6] R. Wang, Influence of ultrasound on pitting corrosion and crevice corrosion of SUS304 stainless steel in chloride sodium aqueous solution, Corros. Sci. 50 (2008) 325–328.
- [7] D. Sun, Y. Jiang, Y. Tang, Q. Xiang, C. Zhong, J. Liao, J. Li, Pitting corrosion behavior of stainless steel in ultrasonic cell, Electrochim. Acta. 54 (2009) 1558–1563.
- [8] R. Wang, Effect of ultrasound on initiation, growth and repassivation behaviours of pitting corrosion of SUS 304 steel in NaCl aqueous solution, Corros. Eng. Sci. Technol. 51 (2016) 201–210.
- [9] M.D. Luque de Castro, F. Priego-Capote, Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization), Ultrason. Sonochem. 14 (2007) 717–724.
- [10] J. Krautkramer, H. Krautkramer, Ultrasonic Testing of Materials, Springer Science & Business Media, 2013.
- [11] Z.A. Foroulis, M.J. Thubrikar, On the Kinetics of the Breakdown of Passivity of Preanodized Aluminum by Chloride Ions, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1296.
- [12] G.T. Burstein, P.C. Pistorius, S.P. Mattin, The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel, Corros. Sci. 35 (1993) 57–62.

Георгій ВАСИЛЬЄВ, Андрій НОВОСАД, Михайло ПІДБУРТНИЙ, Олександр ЧИГРИН

**ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ВІБРАЦІЇ НА КОРОЗИЙНУ СТІЙКІСТЬ
ТЕПЛООБМІННИХ ПЛАСТИН ЗІ СТАЛІ AISI 316**

*Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"
Київ, пр. Перемоги, 37, корп. 4*

Georgii VASYLIEV, Andrii NOVOSAD, Mykhailo PIDBURTNIIY, Oleksandr CHIHRIIN

**INFLUENCE OF ULTRASONIC VIBRATION ON CORROSION RESISTANCE OF
HEAT EXCHANGER PLATES FROM AISI 316 STEEL**

*National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"
Kyiv, prosp. Peremohy, 37, build. 4*

АНОТАЦІЯ

Plate heat exchangers are the main type of heat exchangers in modern hot water supply and heating systems of residential buildings. The wide distribution of these equipment is the result of their numerous advantages: high heat transfer efficiency, small size, simplicity of manufacturing and maintenance. Heat exchange surfaces of plate heat exchangers are manufactured from corrugated sheets of corrosion-resistant steels such as AISI 304, AISI 316 with the thickness of 0.4-0.8 mm, packed in a package and separated by rubber linings. Tap water and heat carriers supplied in heat exchangers often contain chloride ions. Increased concentration of chlorides, elevated temperature and low wall thickness lead to complete perforation of heat exchanger plate during 3-6 years of operation. In these conditions, the operational methods intended on reduction of the corrosion of heat exchange surfaces are of high interest.

The investigation of the corrosion resistance of the heat exchanger plates made of steel AISI 316 have been carried out in conditions of ultrasonic vibration of the metal. The tests were performed using potentiodynamic polarization and potentiostatic polarization techniques in chloride-containing solutions at a standard temperature. From the results of electrochemical studies, it was found that under the influence of ultrasonic vibration anodic dissolution current is reduced in 30 times comparing to non-vibrated conditions. The results of electrochemical studies have been confirmed by surface morphology analyses with scanning electron microscopy. The mechanism of ultrasound influence on pitting suppression is proposed, considering the removal of corrosion products layer at the stage of metastable pitting growth.

KEYWORDS: *stainless steel, pitting corrosion, ultrasound, plate heat-exchanger, pitting suppression.*

1. ВСТУП

Пітингова корозія є однією із поширених та небезпечних форм локальної корозії, що характерна для металів у пасивному стані і зазвичай відбувається в ряді агресивних середовищ. Нержавіючі сталі, що стійкі до загальної корозії внаслідок формування пасивної плівки, є вразливими до пітингової корозії за наявності іонів-активаторів, через руйнування пасивної плівки на поверхні металу [1]. Успішне використання нержавіючих сталей у хлорид-вмісних середовищах визначається їх стійкістю до локальної корозії.

Для підвищення корозійної стійкості нержавіючих сталей використовуються різні підходи. В останні роки інтерес дослідників привернула пітингова корозія нержавіючої сталі в ультразвуковому полі, проте результати залишаються суперечливими [2]. Швидкість корозії металу в певних середовищах прискорюється за наявності акустичної кавітації. У роботах [3,4] було досліджено вплив частоти коливань, відстані від випромінювача до зразка, температури і

тиску на корозію нержавіючої сталі, яка піддається впливу ультразвуку. Ультразвук (УЗ) збільшував швидкість корозії при всіх досліджених умовах. Проте було відзначено, що ультразвук збільшує швидкість корозії металу лише якщо розчин за своєю природою здатний викликати корозію металу. Це також означає, що нержавіюча сталь є повністю стійкою до ультразвукової ерозії. У роботі [5] ультразвук був використаний для переведення металу між активними і пасивними станами корозії. Коли метал активно кородує, обробка ультразвуком збільшує швидкість корозії у 3-6 разів. Обробка ультразвуком також сприяє пришвидщенню пасивації. Коли метал знаходиться в пасивному стані, обробка ультразвуком сприяє руйнуванню пасивності і прискоренню корозії при подальшій обробці.

З іншого боку, в роботі [6] повідомлялося, що пітингова і щілинна корозії нержавіючої сталі SUS304 в значній мірі припинювались застосуванням ультразвукової кавітації. Було виявлено, що ультразвук сприяє репасивації металу всередині пітингу [7,8]. Ефект пояснюється зменшенням концентрації водню і іонів хлориду в пітингах шляхом видалення з них продуктів корозії і перемішування електроліту. Таким чином, в цілому, ультразвук прискорює корозію металу в активному стані, в той час як сприяє пасивації металу в пасивному.

Незважаючи на позитивні результати, отримані в роботах [6-8], при практичному застосуванні не завжди можна розширити кавітаційне поле далеко від ультразвукового випромінювача. Радіус поля кавітації зазвичай не перевищує 100-700 mm навколо випромінювача [9]. Проте, ультразвукова вібрація металу може поширюватись на більші відстані. Це підтверджується широким використанням ультразвуку для неруйнівного контролю матеріалів [10]. Таким чином, ця робота спрямована на вивчення впливу ультразвукової вібрації, прикладеної до бокової поверхні нержавіючої сталі, на пітингову корозію.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для проведення корозійних та електрохімічних досліджень зразки розміром 20×200 mm вирізали безпосередньо з пластин теплообмінника товщиною 0,4 mm. Елементний склад аустенітної сталі AISI 316 наведений в таблиці 1. Підготовка поверхні зразків полягала у знежиренні органічним розчинником, промивці у водогінній та дистильованій воді, сушці фільтрувальним папером. Електрохімічні дослідження проводили в розчинах NaCl концентрації 10 та 35 g/l.

Таблиця 1 – Елементний склад сталі AISI 316.

Table 1 – The composition of AISI 316 stainless steel.

C, %	Mn, %	Si, %	S, %	P, %	Cr, %	Ni, %	Mo, %	Fe, %
0,08	1,08	0,28	0,02	0,04	16,1	10,8	2,15	решта

Для визначення впливу ультразвукової вібрації на корозійну стійкість нержавіючої сталі розроблено лабораторну установку (рис. 1). Скляна ємність об'ємом 0,2 dm³ термостатувалася на водяній бані при температурі 25 °C. Робочий електрод з нержавіючої сталі ізолювали водостійкою емаллю, залишаючи робочу поверхню 1 cm². Допоміжний електрод – платинова пластина площею 8 cm². Електрод порівняння – насичений хлорид-срібний, E = 0,2 V/NHE. Для поляризації зразків використовували потенціостат ППІ-50-1.1 з комп'ютерною реєстрацією результатів.

УЗ випромінювач притискався до торцевої частини робочого електроду та підключався до генератора ультразвуку з наступними параметрами: частота ультразвуку 28 kHz і вихідна потужність – 50 W.

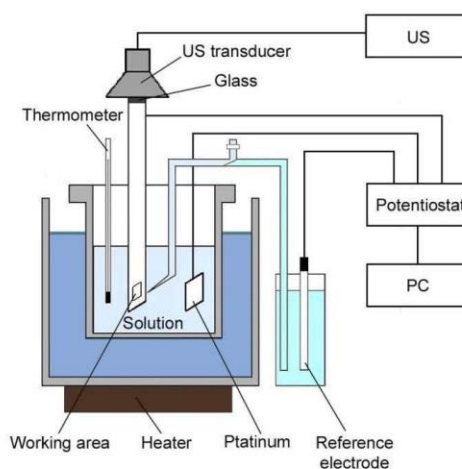


Рис. 1 – Установка для поляризационных исследований.

Fig. 1 – Polarization apparatus for polarization tests.

Для видалення з поверхні електроду пасивної плівки, перед кожним експериментом досліджуваний зразок витримували при потенціалі $-1,2$ V/NHE протягом 3 min, одразу після цього починали поляризационні дослідження. Поляризационні криві знімали в діапазоні потенціалів $-0,8 \dots +0,8$ V/NHE. Швидкість розгортки становила 2 mV/sec. Для отримання хронопотенціометричних кривих зразки витримувалися у розчині впродовж 1 h при значеннях потенціалу $+0,4$ V/NHE.

Дослідження морфології поверхні зразків після поляризації проводили методом растрової електронної спектроскопії (SEM) із використанням мікроскопа Selmi РЕМ-106И. Зразки перед дослідом промивали дистильованою водою, сушили та передавали на аналіз.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Поляризационні криві сталі AISI 316 наведено на рисунку 2. Стационарний потенціал сталі без ультразвукової вібрації в залежності від концентрації NaCl становить $-200 \dots -170$ mV/NHE. При катодній поляризації до потенціалу -650 mV/NHE на кривій спостерігається граничний струм, що відповідає відновленню розчиненого у воді кисню, величина струму -10^{-5} A/cm². Подальша катодна поляризація веде до зростання струму внаслідок відновлення водню. На анодних кривих спостерігається пасивна область, густина струму в цій області $-10^{-5,5}$ A/cm². Область потенціалів пасивної зони залежить від концентрації NaCl. Потенціал пітингу зменшується з $+400$ mV/NHE до $+200$ mV/NHE при переході від 10 g/l до 35 g/l NaCl. Візуальний аналіз поверхні після поляризації показує наявність пітингових уражень.

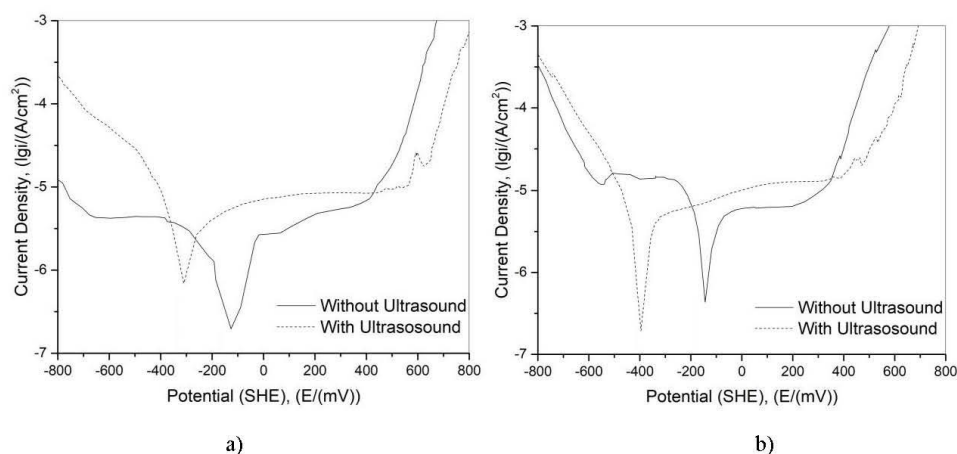


Рис. 1 – Вплив ультразвуку на хід поляризаційних кривих аустенітної сталі AISI 316 в розчинах NaCl, g/l: a) – 10; b) – 35. 25 °C; 2 mV/sec. Параметри ультразвуку: 28 kHz, 50 W.

Fig. 2 – The influence of ultrasonic vibration on polarization behavior of AISI 316 stainless steel in NaCl solutions, g/l: a) – 10; b) – 35. 25 °C; 2 mV/sec. Ultrasound parameters: 28 kHz, 50 W.

Накладання ультразвукової вібрації до торця пластини веде до зростання струму в катодній області, що зумовлено зменшенням товщини дифузійного шару та прискоренням доставки кисню до поверхні електроду. Стаціонарний потенціал віброуючого металу зсувається на 200 mV в катодний бік, до -350...-400 mV/NHE. Хід анодної кривої також змінюється при накладанні ультразвуку. Потенціал пітингу зсувається на 200 mV в анодну сторону, що свідчить про підвищення стійкості до розчинення сталі AISI 316 в розчині NaCl при ультразвуковій вібрації.

Результати потенціостатичних досліджень наведено на рисунку 3. Накладання анодного потенціалу в області пітингу (+400 mV/NHE) призводить до поступового зростання густини анодного струму до величини $10^{-2.5}$ A/cm². При включенні ультразвукової вібрації спостерігається зниження густини анодного струму на один порядок, до $10^{-3.5}$ A/cm². Відключення ультразвукової вібрації веде до відновлення анодної густини струму до попередніх значень.

Ультразвук – відомий фактор інтенсифікації масообмінних процесів, тому ймовірно причиною підвищення стійкості сталі до пітингу може бути перемішування розчину в приелектродному шарі. Тому, ефективність ультразвукової вібрації порівняли із впливом механічного перемішування розчину (рис. 4). Виявилось, що при перемішуванні розчину струм анодного розчинення знижується у 2 рази, проте ультразвукова вібрація є набагато більш ефективною, анодний струм на віброуючій пластині знижується до 30 разів.

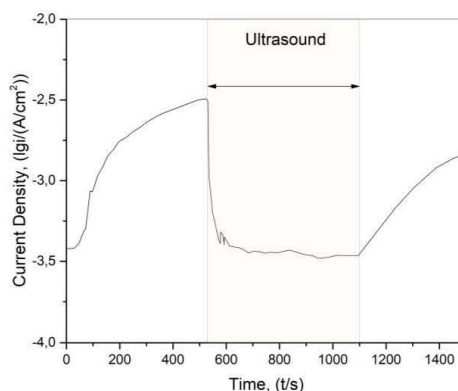


Рис. 3 – Зміна струму анодного розчинення сталі AISI 316 при накладанні ультразвукової вібрації. $E = +400 \text{ mV/NHE}$. Розчин 10 g/l NaCl . 25°C . Параметри ультразвуку: 28 kHz , 50 W .

Fig. 3 – The influence of ultrasonic vibration on anodic dissolution current of AISI 316 stainless steel in 10 g/l NaCl . $E = +400 \text{ mV/NHE}$. Ultrasound parameters: 28 kHz , 50 W ; 25°C .

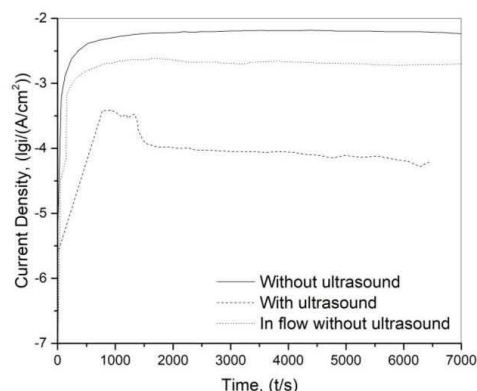


Рис. 4 – Хроноамперограма сталі AISI 316 при накладанні ультразвукової вібрації та в умовах механічного перемішування розчину. $E = +400 \text{ mV/NHE}$. Розчин 10 g/l NaCl . 25°C . Параметри ультразвуку: 28 kHz , 50 W .

Fig. 4 – Current-time dependence of AISI 316 stainless steel under the influence of ultrasonic vibration and mechanical stirring in 10 g/l NaCl . $E = +400 \text{ mV/NHE}$. 25°C . Ultrasound parameters: 28 kHz , 50 W .

Ефективність пригнічення пітингу підтверджується даними аналізу морфології поверхні (рис. 5). Без ультразвукової вібрації на поверхні сталі за 1 годину поляризації утворюються чисельні локальні ураження розміром $1\text{-}5 \mu\text{m}$, рівномірно розподілені по поверхні зразка. В той же час, при ультразвуковій вібрації на поверхні металу утворення осередків локального руйнування практично не відбувається. Замість цього, поверхня зразка, що піддавався ультразвуковій вібрації, суцільно вкрита неглибокими впадинами, які не переходять у пітинг. Ще однією особливістю є наявність видимих граней зерен структури металу на зразку без вібрації, що є свідченням розчинення сталі по границям зерен. Після анодної поляризації зразка при вібрації такі зерна не спостерігаються. На обох зразках є локальні осередки розчинення розміром $50\text{-}100 \mu\text{m}$, проте за своїм виглядом вони різні. Так, за відсутності ультразвуку навколо зони розчинення

спостерігаються залишки продуктів корозії. В той же час в умовах ультразвукової вібрації продукти розчинення відсутні, а вся внутрішня поверхня впадини вкрита неглибокими впадинами, як і основна частина поверхні.

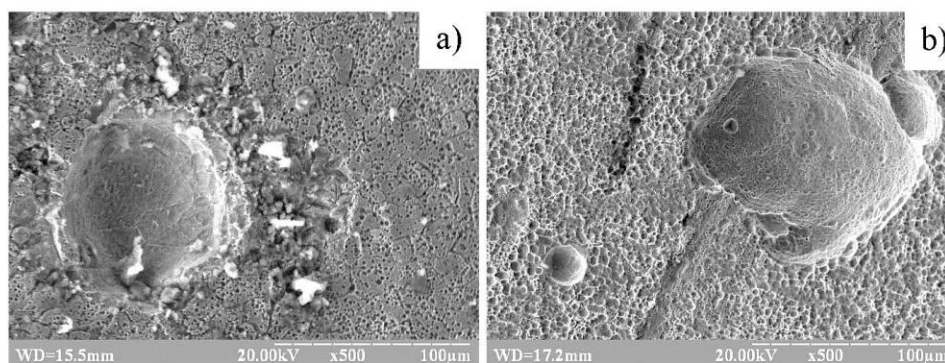


Рис. 5 – Мікрофотографії поверхні сталі AISI 316 після 1 год поляризації у 10 g/l NaCl: а) – без ультразвуку; б) – при ультразвуковій вібрації. $E = +400$ mV/NHE. 25 °C. Параметри ультразвуку: 28 kHz, 50 W.

Fig. 5 – SEM images of AISI 316 stainless steel surface after 1 h of polarization in 10 g/l NaCl: a) – in the absence of ultrasound; b) – under ultrasound vibration. $E = +400$ mV/NHE. 25 °C. Ultrasound parameters: 28 kHz, 50 W.

Згідно сучасних уявлень, пітингова корозія перебігає за трьома послідовними стадіями [11]. Першою стадією є зародження пітингу, що проявляється в точковому руйнуванні пасивної плівки під дією іонів-активаторів. Такий процес не є стійким, оскільки залишається можливість повторної пасивації поверхні. Якщо повторна пасивація не відбувається, процес переходить у другу стадію – метастабільний ріст пітингу. На цій стадії ріст пітингу контролюється дифузією. Для росту необхідне підтримання низького pH розчину всередині пітингу, що є можливим завдяки наявності над пітингом дифузійного бар'єру, що підтримує сталий склад розчину всередині пітингу. Роль дифузійного бар'єру можуть виконувати як залишки пасивної плівки та металу [11], так і нерозчинні продукти корозії [12]. При руйнуванні такого бар'єру відбувається процес репасивації.

Узагальнюючи отримані результати можна стверджувати, що локальне розчинення аустенітної сталі AISI 316 суттєво сповільнюється при накладанні ультразвукової вібрації. Враховуючи сучасні уявлення щодо механізму зародження та росту пітингу, ультразвукова вібрація може впливати на другу та третю стадії росту. На етапі метастабільного росту через ультразвукову вібрацію відбувається послаблення зв'язків між шаром продуктів корозії та поверхнею металу, внаслідок чого дифузійний бар'єр руйнується і пітинг репасивується. Відповідно, не відбувається переходу метастабільного пітингу у стабільний. Інтенсифікація процесів масообміну в околі вібруючої поверхні також сприяє швидкому вирівнюванню концентрації розчину в пітингу та на поверхні металу, що зупиняє ріст пітингу на етапі стабільного росту. Таким чином, ультразвукова вібрація дозволяє знизити швидкість локального розчинення сталей, схильних до пасивації.

Метод ультразвукового пригнічення пітингового руйнування аустенітних сталей може бути використаний для захисту від корозії пластинчатих теплообмінних апаратів, що експлуатуються в системах господарсько-питного водопостачання, теплопостачання та системах охолодження промислових підприємств. В подальшому, дослідження слід спрямувати на вплив інтенсивності та частоти ультразвукових коливань на стійкість сталі до розчинення в хлоридних середовищах, а

також встановити закономірності поширення та затухання коливань при їх розповсюдженні поверхнею сталі.

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень по впливу ультразвукової вібрації на розчинення аустенітної сталі AISI 316 можна зробити наступні висновки.

1. Прикладення ультразвукових коливань частотою 28 kHz та потужністю 50 W до торця сталевий пластини товщиною 0,4 mm призводить до зсуву потенціалу пітингу на +200 mV/NHE в анодну сторону та знижує швидкість розчинення сталі в області пітингу до 30 разів.
2. Зниження швидкості розчинення пов'язане із руйнуванням шару продуктів корозії над зоною пітингу, що сприяє репасивації метастабільних пітингів та перемішуванням розчину в зоні пітингу, що веде до зрівнювання концентрації в пітингу та об'ємі розчину.
3. Зниження локального розчинення аустенітних сталей є перспективним методом збільшення їх корозійної стійкості, який може бути використаний для захисту пластин теплообмінних апаратів систем тепловодопостачання. Проте, для промислового впровадження даного методу необхідне проведення подальших досліджень розподілу коливань по поверхні пластин теплообмінника.

ПОДЯКА

Робота виконана в рамках наукового проекту 2044 МОН України. Автори висловлюють подяку професору КПІ ім. Ігоря Сікорського Ю. Герасименку за цінне обговорення результатів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kolotyrlin J. Pitting corrosion of metals / J. Kolotyrlin // *Corrosion*. — 1963. — Vol. 6, No. 8. — P. 33–38.
2. Frankel G. S. Pitting corrosion of metals a review of the critical factors / G. S. Frankel // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1998. — Vol. 145, No. 6. — P. 2186–2198.
3. Böhm H. Breakdown of passivity and localized corrosion processes / H. Böhm // *Langmuir*. — 1987. — Vol. 3, No. 6. — P. 924–930.
4. Alkire R. C. The effect of focused ultrasound on the electrochemical passivity of iron in sulfuric acid / R. C. Alkire, S. Perusich // *Corrosion Science*. — 1983. — Vol. 23, No. 10.
5. Whillock G. O. H. Ultrasonically enhanced corrosion of 304l stainless steel i: the effect of temperature and hydrostatic pressure / G. O. H. Whillock, B. F. Harvey // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 1997. — Vol. 4, No. 1. — P. 23–31.
6. Whillock G. O. H. Ultrasonically enhanced corrosion of 304l stainless steel ii: the effect of frequency, acoustic power and horn to specimen distance / G. O. H. Whillock, B. F. Harvey // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 1997. — Vol. 4, No. 1. — P. 33–38.
7. Whillock G. O. H. Preliminary investigation of the ultrasonically enhanced corrosion of stainless steel in the nitric acid/chloride system / G. O. H. Whillock, B. F. Harvey // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 1996. — Vol. 3, No. 2. — P. S111–S118.
8. Wang R. Influence of ultrasound on pitting corrosion and crevice corrosion of sus304 stainless steel in chloride sodium aqueous solution / R. Wang. — 2008.
9. Sun D. Pitting corrosion behavior of stainless steel in ultrasonic cell / D. Sun, Y. Jiang, Y. Tang[et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2009. — Vol. 54, No. 5. — P. 1558–1563.
10. Wang R. Influence of input power to vibrator and vibrator-to-specimen distance of ultrasound on pitting corrosion of sus304 stainless steel in 3.5% chloride sodium aqueous solution / R. Wang, M. Kido // *Corrosion Science*. — 2009. — Vol. 51, No. 8. — P. 1604–1610.
11. Burstein G. T. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel / G. T. Burstein, P. C. Pistorius, S. P. Mattin // *Corrosion Science*. — 1993. — Vol. 35, No. 1–4. — P. 57–62.
12. Laycock N. J. Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials / N. J. Laycock, R. C. Newman // *Corrosion Science*. — 1997. — Vol. 39, No. 10–11. — P. 1771–1790.

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВИХ КОЛИВАНЬ НА ПРОТІКАННЯ ПІТТИНГОВОЇ КОРОЗІЇ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ AISI 316

Підбуртний М. О., Васильєв Г. С.

НТУУ «Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського»

Україна, Київ, просп. Перемоги, 37. +38 (044) 236 9774

mihail.pidburtny@gmail.com

Пітингова корозія є однією з найпоширеніших та найнебезпечніших форм локалізованої корозії. Вона протікає на відносно невеликій ділянці поверхні металу з великою швидкістю та призводить до швидкої перфорації та наступної відмови різноманітних апаратів. Така корозія характерна для металів, схильних до пасивації та протікає за наявності у середовищі іонів-активаторів. Одним з таких компонентів виступає хлорид-іон, присутній у багатьох природних та промислових середовищах.

Для визначення впливу ультразвукових (УЗ) коливань на пітингову корозію зібрано дослідну установку, де робочим електродом була пластина зі сталі марки AISI 316. Як джерело УЗ коливань використовувався п'єзокерамічний випромінювач з резонансною частотою 27 кГц, під'єднаний до лабораторного УЗ-генератора. Ультразвуковий випромінювач притискали до торця пластини. Поляризаційні вимірювання проводилися у розчині 6 г/л NaCl за 25°C за допомогою потенціостату ПІІ-50-1 та цифрового приладу для реєстрації UNI-T UT61D. Швидкість розгортки – 2 мВ/с.

Перед зняттям кривої зразки катодно поляризували впродовж 3 хв. при потенціалі +800 мВ (НВЕ) для відновлення пасивної плівки. Згідно отриманих поляризаційних кривих (рис. 1) ультразвукова обробка призводить до зсуву потенціалу пітингоутворення щонайменше на 200 мВ анодну сторону. Накладання ультразвуку при потенціостатичній витримці зразка за потенціалу пітингоутворення дозволяє знизити струм розчинення до 10 разів (рис. 1б).

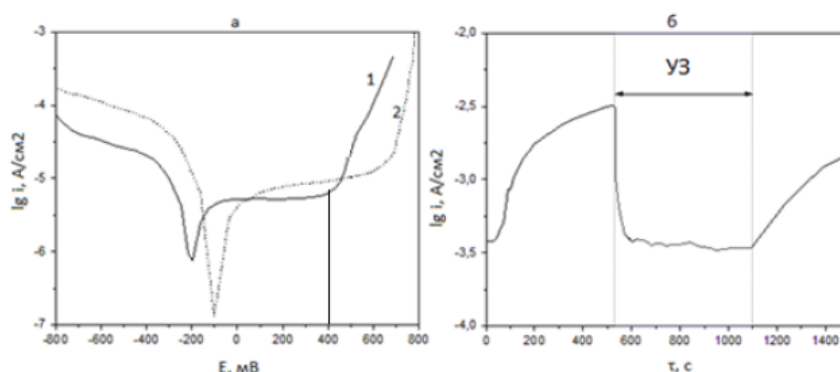


Рис. 1 – Результати досліджень:

а – поляризаційні криві, отримані у розчині 6 г/л NaCl без ультразвукової обробки (1) та з обробкою (2), швидкість розгортки 2 мВ/с.

б – хронопотенціостатична крива, отримана у розчині 6 г/л NaCl при 400 мВ (НВЕ). Стрілкою позначено проміжок з увімкненим УЗ-генератором.

Таким чином, ультразвукова обробка нержавіючих сталей є перспективним методом захисту різноманітного обладнання від пітингової корозії, однак для створення промислово придатних прототипів необхідні більш детальні дослідження.