

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ВІБРАЦІЇ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ ТЕПЛООБМІННИХ ПЛАСТИН ЗІ СТАЛІ AISI 316

Г. С. ВАСИЛЬЄВ, А. А. НОВОСАД, М. О. ПІДБУРТНИЙ, О. М. ЧИГРИН

Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

Досліджено корозійну тривкість пластин із нержавної сталі AISI 316 товщиною 0,4 mm під час накладання ультразвукової вібрації частотою 28 kHz та потужністю 50 W до торцевої частини зразка. Випробовували методами потенціодинамічної та гальваностатичної поляризації в розчинах 10 та 35 g/l NaCl за стандартної температури. Відповідно до результатів електрохімічних досліджень швидкість розчинення сталі за ультразвукової вібрації знижується до 30 разів порівняно з невіброуючим зразком. Це підтверджено аналізом морфології поверхні зразка після випробування під растровим електронним мікроскопом. Запропоновано механізм впливу ультразвуку на пригнічення пітингу, що полягає у видаленні шару продуктів корозії на стадії формування метастабільних пітингів з їх подальшою репасивацією. Ультразвукова вібрація є перспективним методом збільшення корозійної тривкості нержавних сталей, який можна використати для захисту пластин теплообмінних апаратів систем тепловодопостачання.

Ключові слова: *нержавна сталь, пітингова корозія, ультразвук, пластинчатий теплообмінник, пригнічення пітингу.*

Вступ. Пітингова корозія є однією із поширених та небезпечних форм локальної корозії, характерної для металів у пасивному стані. Нержавні сталі тривкі до загальної корозії через формування пасивної плівки, але за наявності іонів-активаторів є вразливими до пітингової [1–3]. Успішне використання нержавних сталей у хлоридвмісних середовищах залежить від їх тривкості до локальної корозії.

Для підвищення корозійної тривкості нержавних сталей застосовують різні методи, зокрема ультразвуковий [4]. Оскільки при цьому внаслідок акустичної кавітації може прискорюватися швидкість корозії металу, результати досліджень суперечливі. Досліджено [5, 6] вплив частоти коливань, відстані від випромінювача до зразка, температури і тиску на корозію нержавної сталі за дії ультразвуку (УЗ). УЗ збільшував швидкість корозії за всіх досліджених умов в корозивно-активних розчинах. Його використано [7] для пасивно-активного переходу під час корозії. Коли метал активно кородує, обробка ультразвуком збільшує швидкість корозії у 3–6 разів. В умовах, коли можливий перехід металу у пасивний стан, УЗ сприяє його прискоренню. І навпаки, коли метал знаходиться в пасивному стані, але можлива його активація, ультразвук руйнує пасивність і прискорює корозію за подальшої обробки.

Відомо [8], що пітингову і щільну корозію нержавної сталі SUS304 значною мірою пригнічувала ультразвукова кавітація. Виявили, що ультразвук сприяє репасивації металу всередині пітингу [9, 10]. Ефект пояснюється зменшенням концентрації іонів водню і хлориду в пітингах внаслідок видалення з них продуктів

корозії і перемішування електроліту. Таким чином, УЗ прискорює корозію металу в активному стані, водночас сприяє пасивації металу в пасивному.

Незважаючи на позитивні результати [8–10], на практиці не завжди можна розширити кавітаційне поле далеко від ультразвукового випромінювача, радіус поля кавітації зазвичай не перевищує 100...700 mm навколо нього. Проте ультразвукова вібрація в металі може поширюватись на більші відстані. Таким чином, ця робота спрямована на вивчення впливу ультразвукової вібрації, прикладеної до бокової поверхні зразка нержавної сталі, на пітингову корозію.

Методика досліджень. Для корозійних та електрохімічних досліджень зразки розміром 20×200 mm вирізали безпосередньо з пластин теплообмінника товщиною 0,4 mm. Елементний склад аустенітної сталі AISI 316 такий (%): 0,08 C; 1,08 Mn; 0,28 Si; 0,02 S; 0,04 P; 16,1 Cr; 10,8 Ni; 2,15 Mo; решта – Fe. Поверхню зразків знежирювали органічним розчинником, промивали у водогінній та дистильованій воді, висушували фільтрувальним папером. Електрохімічні дослідження здійснювали в розчинах NaCl з концентрацією 10 та 35 g/l.

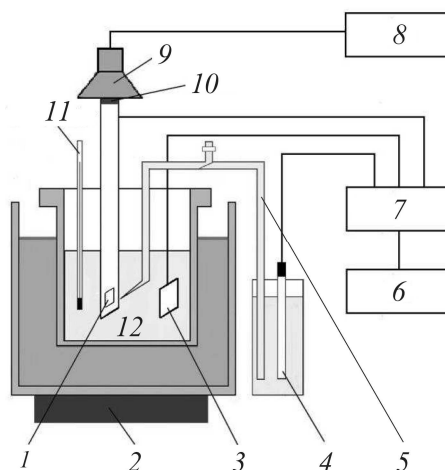
Для визначення впливу ультразвукової вібрації на корозійну тривкість нержавної сталі розроблено лабораторну установку (рис. 1). Скляну ємність об'ємом 0,2 dm³ термостатували на водяній бані за температури 25°C. Водяну баню розміщували на електричній плитці, підключеній до електромережі через терморегулятор. Робочий електрод з нержавної сталі ізолювали водотривкою емаллю, залишаючи робочою поверхню 1 cm². Допоміжний електрод – платинова пластина площею 8 cm². Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний, $E = 0,2 \text{ V/NHE}$. Всі значення потенціалів приведені відносно стандартного водневого електрода. Для поляризації зразків використовували потенціостат ПИ-50-1.1 з комп'ютерною реєстрацією результатів.

Ультразвуковий випромінювач притискали до торцевої частини робочого електрода та підключали до генератора ультразвуку з параметрами: частота УЗ 28 kHz, вихідна потужність 50 W.

Рис. 1. Установка для поляризаційних досліджень: 1 – робоча поверхня, 2 – нагрівач, 3 – платиновий електрод, 4 – електрод порівняння, 5 – втягувальний капіляр, 6 – комп'ютер, 7 – потенціостат, 8 – генератор ультразвуку, 9 – ультразвуковий випромінювач, 10 – скляна ємність, 11 – термометр, 12 – розчин.

Fig. 1. Installation for polarization tests:

- 1 – working area, 2 – heater,
- 3 – platinum electrode,
- 4 – reference electrode,
- 5 – luggin capillary, 6 – PC,
- 7 – potentiostat, 8 – US,
- 9 – US transducer, 10 – glass,
- 11 – thermometer, 12 – solution.



Щоб видалити з поверхні електрода пасивну плівку, перед кожним експериментом досліджуваний зразок витримували за потенціалу $-1,2 \text{ V/NHE}$ упродовж 3 min, одразу після цього починали поляризаційні дослідження. Поляризаційні криві знімали в діапазоні потенціалів $-0,8...+0,8 \text{ V/NHE}$. Швидкість розгортки становила 2 mV/s. Для отримання хронопотенціометричних кривих зразки витримували у розчині впродовж 1 h за потенціалу $+0,4 \text{ V/NHE}$.

Досліджували морфологію поверхні зразків після поляризації методом растрової електронної спектроскопії (SEM) із використанням мікроскопа Selmi РЕМ-106И. Зразки перед дослідом промивали дистильованою водою та висушували.

Результати та їх обговорення. Поляризаційні криві сталі AISI 316 наведено на рис. 2. Стаціонарний потенціал сталі без ультразвукової вібрації залежно від концентрації NaCl становить $-200 \dots -170$ mV/NHE. За катодної поляризації до потенціалу -650 mV/NHE на кривій спостерігаємо граничний струм (10^{-5} A/cm²), що відповідає відновленню розчиненого у воді кисню. Подальша катодна поляризація призводить до зростання струму внаслідок відновлення водню. На анодних кривих спостерігаємо пасивну область, де густина струму $10^{-5.5}$ A/cm². Область потенціалів пасивної зони залежить від концентрації NaCl. Потенціал пітингу зменшується з $+400$ mV/NHE до $+200$ mV/NHE за переходу від 10 g/l до 35 g/l NaCl. Візуально на поверхні зразка після поляризації виявлені пітинги.

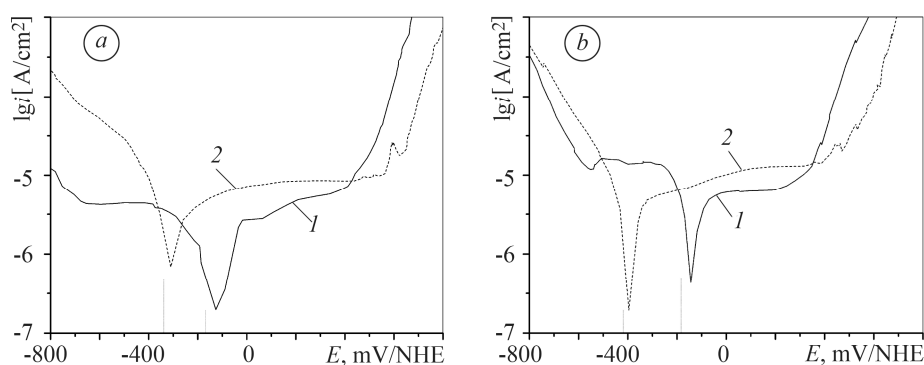


Рис. 2. Вплив ультразвуку на хід поляризаційних кривих аустенітної сталі AISI 316 у розчинах 10 (a) та 35 g/l NaCl (b) за температури 25°C: 1 – без ультразвуку; 2 – з ультразвуком. Швидкість розгортки 2 mV/s.

Fig. 2. The influence of ultrasonic vibration on polarization behavior of AISI 316 stainless steel curves in 10 (a) and 35 g/l NaCl solutions (b) at temperature 25°C: 1 – without ultrasound; 2 – with ultrasound. Scanning rate 2 mV/s.

Накладання ультразвукової вібрації до торця пластини призводить до зростання струму в катодній області, що зумовлено зменшенням товщини дифузійного шару та прискоренням постачання кисню до поверхні електрода. Стаціонарний потенціал вібруючого металу зсувається на 200 mV в катодний бік, до $-350 \dots -400$ mV/NHE, хід анодної кривої також змінюється. Потенціал пітингоутворення зсувається на 200 mV в анодну сторону, що свідчить про підвищення тривкості до розчинення сталі AISI 316 в розчині NaCl під час ультразвукової вібрації.

Результати потенціостатичних досліджень наведені на рис. 3. Накладання анодного потенціалу в області пітингу ($+400$ mV/NHE) призводить до поступового зростання густини анодного струму до $10^{-2.5}$ A/cm². Ультразвукова вібрація знижує густина анодного струму на один порядок – $10^{-3.5}$ A/cm². Її відключення зумовлює відновлення анодної густини струму до попередніх значень.

Ультразвук – відомий чинник інтенсифікації масообмінних процесів і ймовірною причиною підвищення опірності сталі до пітингоутворення може бути перемішування розчину в приелектродному шарі. Тому ефективність ультразвукової вібрації порівняли із впливом механічного перемішування розчину (рис. 4). Виявили, що під час перемішування розчину струм анодного розчинення знижується у 2 рази, а за УЗ вібрації анодний струм на вібруючій пластині зменшується до 30 разів.

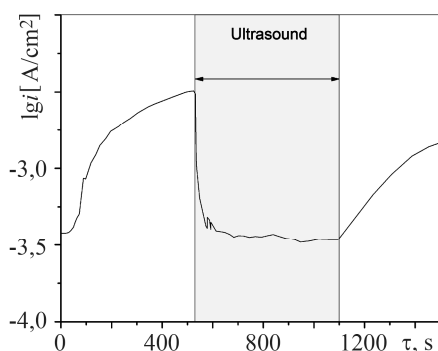


Рис. 3. Fig. 3.

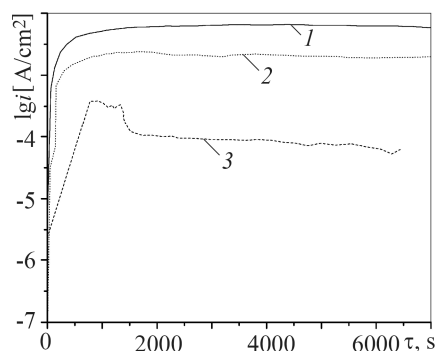


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 3. Зміна струму анодного розчинення сталі AISI 316 за накладання ультразвукової вібрації у розчині 10 g/l NaCl при 25°C. $E = +400$ mV/NHE.

Fig. 3. The influence of ultrasonic vibration on anodic dissolution current of AISI 316 stainless steel in 10 g/l NaCl at 25°C. $E = +400$ mV/NHE.

Рис. 4. Хроноамперограма сталі AISI 316 за накладання ультразвукової вібрації та в умовах механічного перемішування розчину 10 g/l NaCl при 25°C. $E = +400$ mV/NHE: 1 – без ультразвуку; 2 – за механічного перемішування; 3 – за ультразвуку.

Fig. 4. Current-time dependence of AISI 316 stainless steel under the influence of ultrasonic vibration and mechanical stirring in 10 g/l NaCl solution at 25°C. $E = +400$ mV/NHE: 1 – without ultrasound; 2 – with mechanical stirring; 3 – with ultrasound.

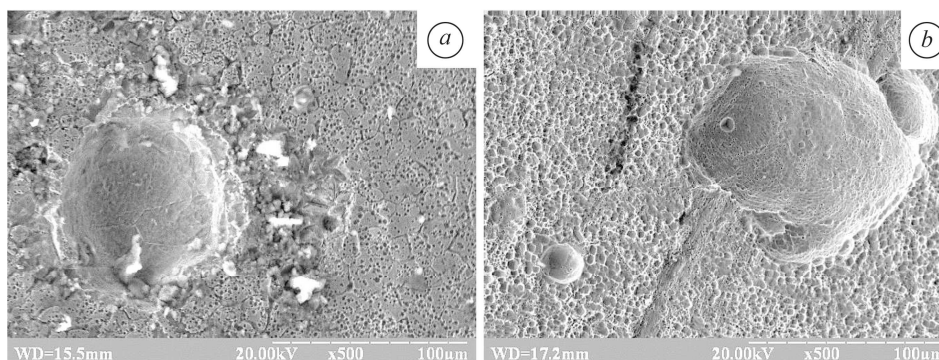


Рис. 5. Мікрофотографії поверхні сталі AISI 316 після 1 h поляризації у 10 g/l NaCl без (a) і за ультразвукової вібрації (b) при 25°C. $E = +400$ mV/NHE.

Fig. 5. SEM images of AISI 316 stainless steel surface after 1 h of polarization in 10 g/l NaCl in the absence of ultrasound (a) and under ultrasound vibration (b) at 25°C. $E = +400$ mV/NHE.

Ефективність пригнічення пітингу підтверджується результатами аналізу морфології поверхні (рис. 5). Без ультразвукової вібрації на поверхні сталі за 1 h поляризації утворюються численні локальні пошкоди розміром 1...5 μm , рівномірно розподілені по поверхні зразка. Водночас за УЗ вібрації на поверхні металу осередків локального руйнування практично не виявлено, але вона суцільно вкрита неглибокими впадинами, які не переходять у пітинг. На зразку без вібрації проявляються видимі грані зерен у структурі металу, що може бути результатом розчинення на межах зерен. Після анодної поляризації зразка за вібрації такий ефект відсутній. На обох зразках є локальні осередки розчинення розміром 50...100 μm , проте за виглядом вони різні. Так, за відсутності ультразвуку навко-

ло зони розчинення спостерігаємо залишки продуктів корозії. За ультразвукової вібрації продукти розчинення відсутні, а вся внутрішня поверхня заглиблень вкрита неглибокими впадинами, як і основна частина поверхні.

За сучасними уявленнями пітингова корозія має три послідовні стадії [11]. Перша – зародження пітингу, що полягає в точковому руйнуванні пасивної плівки під дією іонів-активаторів. Такий процес не є стійким, бо можлива повторна пасивація поверхні. Якщо вона не відбувається, процес переходить у другу стадію – метастабільний ріст пітингу. На цій стадії ріст пітингу контролюється дифузією. Для цього необхідне підтримання низького рН розчину всередині пітингу, що можливо завдяки дифузійному бар'єру, який підтримує сталій склад розчину у ньому. Роль дифузійного бар'єра можуть виконувати як залишки пасивної плівки та металу [11], так і нерозчинні продукти корозії [12]. За руйнування такого бар'єра відбувається репасивація.

Узагальнюючи отримані результати, можна стверджувати, що локальне розчинення аустенітної сталі AISI 316 суттєво сповільнюється за накладання ультразвукової вібрації, яка здатна впливати на другу та третю стадії росту пітингу. На етапі метастабільного росту під час ультразвукової вібрації 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 масообміну в околі віброуючої поверхні також сприяє швидкому вирівнюванню концентрації розчину в пітингу та на поверхні металу, що зупиняє його збільшення на етапі стабільного росту. Таким чином, ультразвукова вібрація дає змогу знизити швидкість локального розчинення сталей, схильних до пасивації.

Метод ультразвукового пригнічення пітингового руйнування аустенітних сталей можна використати для захисту від корозії пластинчатих теплообмінних апаратів, які експлуатуються в системах господарсько-питного водопостачання, теплопостачання та системах охолодження промислових підприємств. Надалі слід досліджувати вплив інтенсивності та частоти ультразвукових коливань на тривкість сталі до розчинення в хлоридних середовищах, а також встановити закономірності поширення та загасання коливань під час їх розповсюдження поверхнею сталі.

ВИСНОВКИ

Прикладення ультразвукових коливань частотою 28 kHz та потужністю 50 W до торця пластини з нержавної сталі AISI 316 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. Зменшення швидкості розчинення пов'язане із руйнуванням шару продуктів корозії над зоною пітингу, що сприяє репасивації метастабільних пітингів, та перемішуванням розчину в зоні пітингу, що призводить до вирівнювання концентрації у ньому та об'ємі розчину. Зниження локального розчинення аустенітних сталей є перспективним методом збільшення їх корозійної тривкості, який можна використати для захисту пластин теплообмінних апаратів систем тепловодопостачання. Проте для промислового впровадження цього методу необхідні подальші дослідження розподілу коливань на поверхні пластин теплообмінника.

РЕЗЮМЕ. Исследована коррозионная стойкость пластин из нержавеющей стали AISI 316 толщиной 0,4 mm при наложении ультразвуковой вибрации частотой 28 kHz и мощностью 50 W к торцевой части образца. Испытывали методами потенциодинамической и гальваностатической поляризации в растворах 10 и 35 g/l NaCl при стандартной температуре. Согласно результатам электрохимических исследований скорость растворения стали при ультразвуковой вибрации снижается до 30 раз по сравнению с невибрирующим образцом. Это подтверждено анализом морфологии поверхности образца после

испытаний под растровым электронным микроскопом. Предложен механизм воздействия ультразвука на подавление питтинга, который заключается в удалении слоя продуктов коррозии на стадии формирования метастабильных питтингов с их последующей репассивацией. Ультразвуковая вибрация является перспективным методом увеличения коррозионной стойкости нержавеющей сталей, который можно использовать для защиты пластин теплообменных аппаратов систем тепловодоснабжения.

SUMMARY. The investigation of the corrosion resistance of of AISI 316 stainless steel 0.4 mm thick plates were carried out in the conditions of ultrasonic vibration at a frequency of 28 kHz and a power of 50 W applied to the end of the sample. The tests were performed using potentiodynamic polarization and potentiostatic polarization techniques in the 10 and 35 g/l NaCl solutions at standard temperature. From the results of electrochemical studies, it was found that under the influence of ultrasonic vibration anodic dissolution current was reduced in 30 times comparing to non-vibrated conditions. According to the results of electrochemical studies the steel dissolution rate with applied ultrasonic vibration was reduced in 30 times comparing to the non-vibrated sample. The results of electrochemical studies were confirmed by the surface morphology analysis after testing with the scanning electron microscope. The mechanism of ultrasound influence on pitting suppression is proposed, which consists in removing of the corrosion products layer at the stage of metastable pitting formation with their subsequent repassivation. Ultrasound vibration is a promising method of increasing the corrosion resistance of stainless steels, which can be used to protect the plates of heat exchangers for heat and water supply systems.

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

1. Kolotyркин J. Pitting corrosion of metals // Corrosion. – 1963. – **6**, № 8. – P. 33–38.
2. Frankel G. S. Pitting corrosion of metals a review of the critical factors // J. of the Electrochem. Soc. – 1998. – **145**, № 6. – P. 2186–2198.
3. Böhm H. Breakdown of passivity and localized corrosion processes // Langmuir. – 1987. – **3**, № 6. – P. 924–930.
4. Alkire R. C. and Perusich S. The effect of focused ultrasound on the electrochemical passivity of iron in sulfuric acid // Corr. Sci. – 1983. – **23**, № 10. – P. 1121–1132.
5. Whillock G. O. H. and Harvey B. F. Ultrasonically enhanced corrosion of 3041 stainless steel. I: the effect of temperature and hydrostatic pressure // Ultrasonics Sonochemistry. – 1997. – **4**, № 1. – P. 23–31.
6. Whillock G. O. H. and Harvey B. F. Ultrasonically enhanced corrosion of 3041 stainless steel. II: the effect of frequency, acoustic power and horn to specimen distance // Ultrasonics Sonochemistry. – 1997. – **4**, № 1. – P. 33–38.
7. Whillock G. O. H. and Harvey B. F. Preliminary investigation of the ultrasonically enhanced corrosion of stainless steel in the nitric acid/chloride system // Ultrasonics Sonochemistry. – 1996. – **3**, № 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. – 2008. – **50**, № 2. – P. 325–328.
9. Pitting corrosion behavior of stainless steel in ultrasonic cell / D. Sun, Y. Jiang, Y. Tang, Q. Xiang, C. Zhong, J. Liao, J. Li // Electrochimica Acta. – 2009. – **54**, № 5. – P. 1558–1563.
10. Wang R. and Kido M. 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 // Corr. Sci. – 2009. – **51**, № 8. – P. 1604–1610.
11. Burstein G. T., Pistorius P. C., and Mattin S. P. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel // Corr. Sci. – 1993. – **35**, № 1–4. – P. 57–62.
12. Laycock N. J. and Newman R. C. Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials // Corr. Sci. – 1997. – **39**, № 10–11. – P. 1771–1790.

Одержано 12.06.2018