

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



ВИНОГРАДОВА СВЕТЛАНА СТАНИСЛАВОВНА

Научно-технологические основы повышения коррозионной стойкости изделий медико-инструментальной промышленности из хромоникелевых сталей с применением комбинированного метода обработки

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора технических наук

Казань - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЕ, МОДЕЛИРОВАНИЕ И МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССА ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ	20
1.1 Применение нержавеющей сталей в медико-инструментальной промышленности.....	20
1.2 Закономерности локальной коррозии нержавеющей сталей.....	25
1.2.1 Факторы, влияющие на стойкость к локальной коррозии.....	29
1.2.2 Общие характеристики локальной коррозии.....	31
1.3 Моделирование процессов локальной коррозии	37
1.3.1 Модели, включающие расчет параметров, ограничивающих область возникновения локальной коррозии.....	37
1.3.2 Модели, описывающие процессы при локальной коррозии.....	38
1.3.3 Модели, описывающие динамику локальной коррозии.....	46
1.3.4 Модели, описывающие результаты воздействия локальной коррозии.....	47
1.4 Методы мониторинга локальной коррозии.....	48
1.4.1 Методы исследования локальной коррозии	48
1.4.2 Методы непрерывного коррозионного мониторинга.....	54
1.5 Методы модификации поверхностных слоев нержавеющей сталей.....	55
1.5.1 Общая классификация методов модификации.....	55
1.5.2 Механические и электрофизические методы обработки материалов.....	57
1.5.3 Модификация с помощью плазмохимической обработки....	60
1.5.4 Химическая и электрохимическая модификация поверхности.....	63
1.6 Заключение по литературному обзору.....	68
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	71
2.1 Исследуемые материалы и среды.....	71
2.2 Электрохимические измерения.....	74
2.2.1 Опытная установка.....	74
2.2.2 Режимы электрохимических исследований.....	75

2.3 Физико-химические методы исследования.....	75
2.4 Статистическая обработка результатов эксперимента.....	77
2.5 Моделирование процесса локальной коррозии	81
2.6. Методы и оборудование экспериментальных исследований при ВЧИ - плазменном азотировании.....	84
2.7 Сравнительные испытания модифицированного медицинского инструмента.....	86

ГЛАВА 3. МОНИТОРИНГ ДИНАМИКИ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ..... 87

3.1 Макропиттинг – интегральная характеристика развития локальной коррозии	87
3.1.1 Характеристики и методики оценки понятия «макропиттинг».....	90
3.2 Циклический потенциостатический метод мониторинга пассивного состояния (ЦПММПС).....	97
3.2.1 Описание метода.....	99
3.2.2 Методика определения параметров ЦПММПС.....	102
3.3 Критерии оценки потенциальной коррозионной опасности.....	118
3.3.1 Прямая кулонометрия.....	118
3.3.2 Вольтамперомерометрия	121
3.3.3 Спектрально-частотный критерий.....	125
3.4 Алгоритм реализации мониторинга состояния поверхности хромоникелевых сталей.....	129
Выводы по главе 3.....	132

ГЛАВА 4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ..... 134

4.1 Локальная коррозия в условиях гальваностатической поляризации.....	135
4.1.1 Нестационарные условия поляризации.....	136
4.1.2 Стационарные условия поляризации.....	145
4.2 Аналитическая модель локальной коррозии с учетом понятия «макропиттинг».....	153
4.3 Инженерная методика прогнозирования времени жизни стабильного макропиттинга.....	158
4.4 Имитационная модель.....	160
4.5 Моделирование процесса локальной коррозии с помощью COMSOL Multiphysics.....	167
4.6 Трехмерная модель развития макропиттинга на основе метода Монте-Карло	186

Выводы по главе 4	191
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ В СОЧЕТАНИИ С НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ АЗОТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ.....	193
5.1 Научно – технологические основы создания технологии повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сталей за счет модификации поверхности с применением комбинированной технологии модификации медицинских инструментов	194
5.2 Разработка технологии электрохимической гальваностатической модификации поверхности с наложением частотной составляющей...	198
5.2.1 Спектрально - частотный анализ хронопотенциограмм в условия гальваностатической поляризации с наложением переменной составляющей тока.....	198
5.2.2 Определение степени коррозионных поражений поверхности нержавеющей сталей.....	206
5.3 Разработка технологии плазмохимической модификации поверхностных слоев с применением высокочастотного индукционного разряда при пониженном давлении.....	209
5.4 Разработка комбинированной технологии модификации медицинских инструментов.....	222
5.5 Техничко-экономическое обоснование эффективности электрохимической модификация поверхности в сочетании с низкотемпературным азотированием.....	233
Выводы по главе 5.....	239
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	241
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	245
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	248
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	289

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Поиск и разработка путей повышения коррозионной стойкости конструкционных материалов на основе железа с добавлением легирующих компонентов, таких как хром, никель, титан, молибден, в настоящее время являются актуальной проблемой медико-инструментальной промышленности, так как сфера применения этих материалов ограничена ввиду склонности их к локальной коррозии, приводящей к преждевременному выходу изделий из строя.

К изделиям медицинского назначения относятся медицинские инструменты для осуществления различных манипуляций на тканях живого организма при операционном вмешательстве. Одним из ключевых факторов обеспечения надежности и долговечности медицинской инструментальной продукции выступает ее высокая устойчивость к коррозии. Современные условия эксплуатации, обусловленные выявлением ранее неизвестных патологий, требуют разработки новых инновационных технологий, обеспечивающих повышение коррозионной стойкости инструментария в условиях жестких методов предстерилизационной и стерилизационной обработки.

Наиболее опасным видом локальной коррозии для пассивирующихся металлов и сплавов является питтинговая коррозия (ПК). Процессы питтинговой коррозии – одни из наиболее трудных процессов для описания их закономерностей, оценки коррозионной стойкости металлов, сплавов, мониторинга коррозионного состояния и прогнозирования результатов процесса. Разнообразие факторов, влияющих на стойкость металлов и сплавов к питтинговой коррозии, которые в процессе эксплуатации инструментов могут изменяться, обуславливает вероятность возникновения этого вида коррозионных разрушений. В настоящее время информация, связанная с трактовкой механизма и стадийности ПК, с составом электролита внутри и скоростью роста питтинга, с процессом ПК с образованием солевой пленки, с формой и морфологией роста питтинга

недостаточно систематизирована, данные невозможно обобщить по каким-то определенным признакам. Это затрудняет разработку новых подходов в мониторинге и прогнозировании ПК, так как методы изучения кинетики развития питтингов основываются на физических моделях единичных питтингов, в основу которых положен стохастический принцип. Поэтому для разработки научных основ повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей необходимо комплексное исследование вопроса моделирования процесса ПК с учетом интегральной характеристики развития питтинговой коррозии – макропиттинга, являющегося ее сложной формой, состоящей из основного питтинга и растущих внутри него вторичных питтингов. При этом наибольший интерес представляет разработка системного подхода к моделированию процесса ПК ввиду большого разнообразия предложенных моделей.

Сравнительная электрохимическая оценка питтингостойкости, начиная с 30-х годов прошлого столетия, базируется на идентификации ряда критических электродных потенциалов, чётко дифференцирующих область активного образования питтингов от состояния поверхностной пассивации металла. Несмотря на общее признание корректности данного метода и его практической значимости, сами критерии классификации указанных потенциалов, а, следовательно, и методики их определения продолжают оставаться дискуссионными вопросами.

Основная причина сложности установления некоего единственного порогового потенциал инициирования питтинговой коррозии заключается в том, что в условиях опытов процессам зарождения, стабильного роста и репассивации питтингов соответствуют специфические индивидуальные значения потенциалов, совпадение которых возможно лишь в частных случаях. Рациональный путь к стандартизации экспериментальных методик на современном уровне исследований видится не в бесплодном противопоставлении упомянутых характеристик, а в их комплексном использовании.

Одним из интенсивно развивающихся направлений в области исследования питтинговой коррозии является математическое моделирование, в рамках которого

разработано большое количество моделей, описывающих различные аспекты питтинговой коррозии. В настоящее время исследователи отказались от парадигмы «единственно правильной» модели, считая, что одновременно могут применяться модели, описывающие один и тот же аспект данного явления с разных научных позиций. Основной акцент сделан на анализе функциональных зависимостей параметров моделей на основе системного подхода, в рамках которого модели не противопоставляются друг другу, а в зависимости от необходимого уровня детализации процесса применяются те из них, которые в данном случае наилучшим образом отражают характеристики исследуемого объекта.

Разнообразие факторов, влияющих на стойкость металлов и сплавов к питтинговой коррозии, которые в процессе эксплуатации медицинских инструментов могут изменяться, сохраняет вероятность возникновения этого вида коррозионных разрушений. Это обстоятельство вызывает необходимость использования коррозионного мониторинга, применение которого для медицинских инструментов сдерживается сложностью реализации и необходимостью проведения значительной предварительной работы для определения областей питтингостойкости металлов в конкретных условиях эксплуатации. При разработке методов мониторинга питтинговой коррозии остается нерешенным ряд вопросов, связанных с выбором режима диагностирования и его параметров, что делает исследования в данной области актуальными.

Проблемы модификации поверхности стали приобретают особую значимость ввиду изначально неудовлетворительных характеристик поверхности с точки зрения коррозионной стойкости. С развитием методов электрохимической и плазмохимической модификации поверхности хромоникелевых сталей, повышающих их стойкость к питтинговой коррозии, открываются новые возможности для дальнейшего совершенствования технологий модификации, электрохимической защиты, ускоренных коррозионных испытаний и мониторинга пассивного состояния поверхности. Для модификации поверхности металлов и

сплавов используют различные методы обработки, однако механизмы взаимодействия между реакционноспособными газообразными частицами и твердыми материалами все еще недостаточно поняты. Оптимизация выбора методов модификации поверхности обусловлена спецификой эксплуатационных условий конкретной системы материалов. Чтобы улучшить свойства металлов и сплавов, необходимо применить стратегию модификации поверхности, основанную на прямом воздействии на металл, которое обеспечит заданные параметры качества поверхности или функционализирует его поверхность в соответствии с повышенными техническими требованиями. Таким образом, актуальным направлением исследований становится разработка эффективных технологических решений, предусматривающих комплексное использование методов мониторинга, прогнозирования и моделирования динамики локального растворения с целью повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей, применяемых в медицинской промышленности.

Тематика диссертации соответствует приоритетным направлениям научно-технологического развития России и «большим вызовам» для общества, государства и науки, сформулированным в «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», утвержденной Указом Президентом РФ №642 от 01 декабря 2016 г.

Степень разработанности темы. Решением научных и технических задач, связанных с питтинговой коррозией, занимались как зарубежные, так и отечественные научные школы, среди которых Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Академия коммунального хозяйства им. К. Д. Памфилова, Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Научно-исследовательский институт по строительству и эксплуатации объектов ТЭК (ООО ВНИИСТ) и др.

Большой вклад в изучение механизма процесса питтинговой коррозии, совершенствование методов моделирования, мониторинга и способов защиты коррозионного состояния оборудования внесли отечественные и зарубежные

ученые Я. М. Колотыркин, И. Л. Розенфельд, Ю. А. Попов, Ю. А. Алексеев, Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, Г. Кеше, Л. И. Фрейман, Г. М. Флорианович, А. М. Сухотин, И. И. Реформатская, И. И. Замалетдинов, К. Р. Таранцева, А. Д. Давыдов, D. E. Williams, N. J. Laycock, Z. Szklarska-Smialowska, B. Baroux, G. T. Burstein, G. S. Frankel, D. E. Williams, S. M. GalveleSharland, T. Shibata, D. D. Macdonald и др. В развитие теории и практики плазменной химико – термической обработки поверхности стальных деталей существенный вклад внесли работы Н. Н. Коваль, А. И. Максимова, В. А. Титова, В. В. Кудинова, Г. Ю. Даутова и др.

Данное исследование продолжает изыскания в направлении развития теории и практики использования методов мониторинга, прогнозирования и моделирования динамики локального растворения нержавеющей сталей. Повышение коррозионной стойкости медицинских инструментов обеспечивается делокализацией процесса питтинговой коррозии, посредством электрохимической модификации поверхности в комплексе с низкотемпературным плазменным азотированием.

Исследование по теме поддержано Министерством образования и науки РФ: проект № 2196 базовой части государственного задания «Создание научных основ и разработка новых высокоэффективных технологий модификации материалов различной физической природы, включая формирование наноструктур, электрофизическими и электрохимическими методами» (2013–2016) в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (НИР № 3.1447.2011) «Оценка, прогнозирование и мониторинг локальной коррозии пассивирующихся сплавов и многослойных систем» (2012).

Цель работы и задачи исследования. Целью работы состоит в создании научно-технологических основ прогнозирования повышения коррозионной стойкости изделий медико-инструментальной промышленности на основе электрохимического мониторинга, базирующегося на введении понятия макропиттинг, моделировании процесса локальной коррозии и разработки комбинированной технологии модификации поверхности хромоникелевых сталей.

Поставленная цель достигается решением следующих основных задач:

- Проанализировать существующие методы мониторинга, прогнозирования и модификации поверхностей нержавеющей сталей и обосновать возможности совершенствования электрохимических методов мониторинга за счет использования нестационарного электрического режима и введения понятия макропиттинг, а также использования электрохимической и плазмохимической модификации поверхностных слоев для улучшения коррозионной стойкости сталей.
- Обосновать выбор объектов, методов и методик исследования.
- Разработать циклический потенциостатический метод мониторинга питтинговой коррозии и алгоритм определения его параметров. Ввести дополнительные критерии оценки и разработать алгоритм реализации метода мониторинга состояния поверхности сталей с учетом понятия макропиттинг.
- Разработать алгоритм выбора значений параметров режима для целей прогнозирования процессов образования макропиттинга в режимах импульсной гальваностатической и гальваностатической поляризации с наложением частотной составляющей. Разработать аналитическую модель расчета времени до формирования стабильного питтинга с учетом состояния «неустойчивая пассивация макропиттинга». Разработать имитационную модель с использованием спектрально-частотного анализа и программное обеспечение для расчета значения продолжительности процесса до формирования стабильного питтинга для исследуемых сталей.
- Разработать двумерную математическую модель роста питтинга с учетом образования осадков и солевой пленки при питтинговой коррозии нержавеющей сталей в условиях, что начальные условия заданы на основе экспериментальных данных, полученных при исследовании макропиттингов. Разработать трехмерную модель развития макропиттинга на основе метода Монте–Карло.
- Разработать технологический процесс повышения износостойкости и коррозионной стойкости медицинских инструментов с использованием режимов

электрохимической модификации поверхности в сочетании с плазмохимическим методом - низкотемпературным плазменным азотированием.

Научная новизна:

1. Разработаны научные основы мониторинга, прогнозирования и моделирования коррозионной стойкости хромоникелевых сталей (12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T, 08X21H6M2T), с учетом предложенной интегральной характеристики развития метастабильного состояния – макропиттинга. На этой основе разработаны аналитическая и имитационная модели динамики локального растворения сталей в гальваностатических условиях и имитационная 3D-модель развития макропиттинга.
2. Разработан новый подход к мониторингу пассивного состояния поверхности хромоникелевых сталей, основанный на разделении по времени процессов наложения поляризации на хромоникелевые стали, приводящем к интенсификации их условий эксплуатации, с дальнейшей оценкой состояния коррозионных поражений в период отсутствия поляризации с использованием системы, состоящей из двух электродов – рабочего и электрода сравнения, произведенных из одной марки нержавеющей стали.
3. Разработан и экспериментально определен дополнительный спектрально-частотный критерий опасности возникновения питтинговой коррозии, который позволяет четко разграничить области существования макропиттинга и активного растворения на основе коэффициента k - величины угла наклона кривой спектральной плотности относительно оси абсцисс (активно-пассивное состояние определяется в диапазоне $0,05 < k < 0,5$; локально-активное состояние – в диапазоне $k > 0,5$).
4. Установлены режимы процессов зарождения развития и пассивации макропиттинга, характеризующиеся в появлении низкочастотных флуктуаций на хронопотенциограммах, которые определили необходимость учета состояния неустойчивой пассивации макропиттинга в рамках, разработанных аналитической и имитационной моделей. В условиях нестационарной гальваностатической

поляризации: время импульса (10–50 с) и паузы (10–100 с), частота зарождения макропиттинга 0,6–9 мГц. В условиях стационарной гальваностатической поляризации доминирующая частота зарождения макропиттинга - 1–6,5 мГц.

5. Установлена продолжительность развития процесса до момента появления стабильного питтинга на сталях 08X22H6T, 12X18H10T, 10X17H13M2T с учетом состояния неустойчивой пассивации макропиттинга, которая составила по аналитической модели 1659 – 6271 с, по имитационной модели 807 – 4346 с. Установлен коэффициент масштабирования 325 [с/сут], в длительных бестоковых (19 суток) и ускоренных гальваностатических условиях поляризации для стали 12X18H10T в растворе 0,5 М NaCl, позволивший использовать результаты расчетов имитационной модели в качестве начальных условий для построения математической модели роста стабильного питтинга (0,24 мкм/сут) и имитационной 3D-модели развития макропиттинга.

6. На основе мониторинга, прогнозирования и моделирования коррозионной стойкости с учетом установленного коэффициента масштабирования, продолжительность развития процесса до момента появления стабильного питтинга, в рамках проведенного спектрально-частотного анализа выбраны технологические параметры электрохимической обработки исследуемых сталей ($j = 0,05\text{--}0,15 \text{ А/м}^2$, $f = 0,04\text{--}0,6 \text{ Гц}$) и определены длительность (60 мин) и мощность высокочастотного индукционного разряда пониженного давления плазменного азотирования (1,1–2,8 кВт). Разработана технология модификации медицинских инструментов, представляющая собой сочетание электрохимической и плазменной обработки, что позволило повысить износостойкость и коррозионную стойкость поверхности более чем в 2 раза при существенном увеличении микротвердости (до 7,6 ГПа) на глубину до 2 мкм.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость работы состоит в том, что в ней на основе результатов теоретических исследований, согласующихся с экспериментальными данными, разработаны научно-технологические основы модификации поверхностей медицинских

инструментов. Научно-технологические основы, базирующиеся на результатах моделирования и прогнозирования питтинговой коррозии, позволили точно установить значение времени до начала питтинговой коррозии и прогнозировать время катастрофических разрушений из-за питтинговой коррозии с использованием установленного коэффициента масштабирования. Полученные данные послужили основанием для формулирования вывода о необходимости повышения коррозионной стойкости медицинских инструментов, изготовленных из нержавеющей сталей, с целью обеспечения требуемого эксплуатационного ресурса и установленного нормативного периода гарантированной работоспособности изделий. Таким образом, результаты теоретических и экспериментальных исследований, проведенных на этапах мониторинга, прогнозирования и моделирования, с учетом введенного понятия макропиттинга обеспечили научно обоснованные условия безопасной эксплуатации медицинских инструментов в течение регламентированного временного интервала (гарантированный срок службы).

Практическая значимость работы заключается в разработке и внедрении в производство комбинированной технологии модификации поверхности медицинских инструментов, в которой газонасыщение, включая азотирование, происходит в следующих режимах: энергия потока низкоэнергетических ионов, поступающих на поверхность, обрабатываемого тела $W_i = 40\text{--}130$ эВ ($W_p = 0,6\text{--}3,5$ кВт); плотность ионного тока, поступающего на поверхность обрабатываемого тела $j_i = 1,5\text{--}2,5$ А/м²; отношение температуры электронного газа (T_e) к температуре тяжелых частиц (атомов и ионов) и возбужденных частиц (T) в ВЧИ-разряде пониженного давления - $T_e/T = 60\text{--}100$.

Впервые создан паспорт макропиттинга, представляющий собой набор его характеристик и процедур (рейтинговые таблицы с учетом плотности, размера и глубина МП, статистическая обработка данных для установления вероятности образования МП, оценка максимальной глубины), которые могут быть использованы при выявлении и обследовании МП, а также при оценке питтинговой

коррозии для определения степени ее воздействия. Разработана инженерная методика прогнозирования времени стабильного макропиттинга.

Получены значения параметров режима мониторинга пассивного состояния поверхности: пороговые смещения потенциалов, продолжительность периода длительности поляризации с целью мониторинга поверхности в условиях начала питтинговой коррозии на исследуемых сталях, разработаны и запатентованы способы диагностирования аварийного состояния резервуаров (пат. 2382352, 2549556).

Введены дополнительные критерии оценки потенциальной коррозионной опасности, позволяющие проводить коррозионный мониторинг с учетом состояния макропиттинга: кулонометрический (в активно-пассивном состоянии (АПС) $Q = 50\text{--}200$ мкКл, в локально-активном состоянии (ЛАС) $Q > 1000$ мкКл), вольтамперометрический (для АПС характерно наличие петли на вольтамперных кривых (ВАК), для ЛАС характерен обратный обход контура ВАК) и спектрально-частотный (АПС определяется в диапазоне $0,05 < k < 0,5$; ЛАС – в диапазоне значений $k > 0,5$).

Определены оптимальные условия электрохимической модификации поверхности сталей с применением частоты поляризующего тока в режиме пульсации, которая находится в области частот при пограничном растворении, что позволило выявить параметры режима электрохимической обработки, обеспечивающие повышение коррозионной стойкости исследуемых сталей.

Установлены эффективные режимы плазмохимической модификации поверхностного слоя стальных образцов, способствующие увеличению коррозионной стойкости исследуемых сталей. Показано, что процесс плазменного азотирования поверхности нержавеющей стали обеспечивает одновременное повышение износостойкости и коррозионной стойкости поверхности не менее чем вдвое при максимальной температуре обработки 450 °С.

Разработан комбинированный метод модифицирования поверхности, сочетающий электрохимическую модификацию поверхности и

низкотемпературное плазменное азотирование, при котором усиливается диффузия азота и повышается в два раза коррозионная стойкость сталей.

Процессы плазмохимического азотирования в комбинации с электрохимической обработкой для повышения коррозионной стойкости медицинских инструментов, внедренные в производство на ООО «ПТО “Медтехника”» и ООО «Хелп», дали суммарный экономический эффект в 7,89 млн руб. в год.

Методология и методы исследования. В диссертации применялись высокотехнологические методы исследования: электрохимические (хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия), физико-химические (микроструктурный анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, микроскопический анализ, оже-спектроскопия). Показатели питтингостойкости нержавеющей сталей определялись с применением стандартных методик. Алгоритм программы для прогнозирования питтинговой коррозии реализован на языке программирования C# на платформе .Net Framework. Математическое моделирование проведено в пакете COMSOL Multiphysics и с использованием метода Мотне-Карло. Проведена статистическая обработка результатов. Результаты работы сопоставлялись с имеющимися результатами других авторов как экспериментальными, так и теоретическими.

Положения, выносимые на защиту.

- Введённый интегральный параметр развития метастабильного состояния – макропиттинг, его паспорт, включающий набор характеристик МП и инженерную методику прогнозирования времени стабильного макропиттинга.
- Периодический потенциостатический метод коррозионного мониторинга, алгоритм выбора параметров мониторинга (пороговое значение потенциала, продолжительность импульса), базирующийся на теории случайных процессов; дополнительные критерии оценки потенциальной опасности питтинговой коррозии: кулонометрический, вольтамперометрический и спектрально-частотный, позволяющие проводить мониторинг пассивного состояния с учетом

процессов образования МП.

- Комплекс программ для обработки экспериментальных данных и расчета времени формирования стабильного питтинга в гальваностатических условиях поляризации.
- Аналитическая и имитационная модели для прогнозирования с высокой точностью времени процесса до начала стабильного процесса питтинговой коррозии за счет учета состояния повторной активации и пассивации поверхности. Коэффициент масштабирования, позволивший использовать результаты расчетов имитационной модели в качестве начальных условий для построения математической модели роста стабильного питтинга.
- Математическая модель роста стабильного питтинга с учетом образования осадков и солевой пленки и начальных уточненных условий, определенных с учетом введенного понятия макропиттинг. Результаты моделирования питтинговой коррозии в пакете COMSOL Multiphysics и сопоставление их с экспериментальными результатами.
- Имитационная модель развития макропиттинга, представляющая собой моделирование его развития в 3d-пространстве, когда на фоне развития основного питтинга от устья до дна происходит развитие боковых отростков у его стенок.
- Комбинированная технология повышения износостойкости и коррозионной стойкости медицинских инструментов из нержавеющей сталей за счет модификации поверхности с помощью ВЧ-плазменного азотирования в сочетании с электрохимической обработкой, которая усиливает диффузию азота вглубь поверхностного слоя.

Достоверность научных положений, результатов и выводов обеспечивается: использованием современных аттестационных измерительных средств и апробированных методик физико-химических и электрохимических испытаний согласно ГОСТ: 9.908-85, 9.905-2007, 9.912-89; анализом точности измерений (ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002); согласованностью теоретических расчетов с собственными экспериментальными данными и данными экспериментов и

теоретических расчетов из литературных источников; использованием апробированных базовых методов математического моделирования и допущений, основанных на фундаментальных законах, а также современных численных методов решения физических задач. Результаты измерений и исследований обрабатывались с применением методов математической статистики.

Апробация результатов работы. Основные теоретические и методологические положения диссертационного исследования прошли апробацию на международных, всероссийских, региональных и межвузовских научно-практических конференциях, в том числе на 9-й Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании» (Москва, 2012), Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2012), Международной научно-практической конференции «Современные достижения науки–2013» (Прага, 2013), III Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2014), Международной научно-практической конференции «Наука и образование третьего тысячелетия» (Москва, 2015), III Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2016), III Международной научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Саратов, 2017), IV Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2018), Международной научно-практической конференции «Пром-Инжиниринг 2019» (Сочи, 2019), 9-й Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 2019), II конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы

электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов» (Москва, 2020), XXI Международной научно-практической конференции (Томск, 2020), Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (Казань, 2020), 11-й Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2021), Международной научно-практической конференции «ром-Инжиниринг 2021» (Сочи, 2021), II Международной конференции «Коррозия в нефтегазовой отрасли» (Санкт-Петербург, 2021), Международной научно-практической конференции «Материаловедение и металлургические технологии» (Сочи, 2022), I Всероссийской научной конференции «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, 2023); X Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сочи, 2024), III конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов» (Москва, 2024).

Личный вклад автора заключается в: формулировке проблемы, цели и задач исследования, выборе объектов исследования (модельных растворов, нержавеющей стали), установок и методик исследования для решения поставленных задач, в планировании, проведении и интерпретации экспериментальных результатов (по электрохимическим, физико-химическим и статистическим методам исследований); разработке методик расчета параметров режима потенциостатического мониторинга на основе анализа временных зависимостей с использованием теории ансамбля случайных процессов и определении дополнительного критерия оценки состояния поверхности изучаемых сталей, определяющего условия проведения мониторинга, – углового коэффициента графика спектральной плотности; разработке программного обеспечения в качестве вспомогательного программного модуля для проведения

мониторинга пассивного состояния оборудования; разработке аналитической и имитационной моделей, позволивших рассчитать значения продолжительности процесса до формирования стабильного питтинга для исследуемых сталей; разработке математической модели роста питтинга с учетом образования осадков и солевой пленки в пакете COMSOL Multiphysics; разработке имитационной модели развития макропиттинга в 3d-пространстве; разработке комбинированной технологии повышения износостойкости и коррозионной стойкости медицинских инструментов из нержавеющей сталей за счет модификации поверхности с помощью ВЧ-плазменного азотирования в сочетании с электрохимической обработкой.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 71 печатная работа, в том числе 40 статей в журналах, рекомендуемых ВАК для публикации материалов диссертации, 27 тезисов докладов, 1 монография, 2 патента, 1 свидетельство на программы ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, обобщающего заключения и списка использованных источников, включающего 329 работ отечественных и зарубежных авторов, 14 приложений. Диссертация изложена на 329 страницах, содержит 53 таблицы и 79 рисунков.

Глава 1. ИССЛЕДОВАНИЕ, МОДЕЛИРОВАНИЕ И МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССА ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

1.1 Применение нержавеющей сталей в медико-инструментальной промышленности

К изделиям медицинского назначения относят медицинские инструменты, применяемые для осуществления манипуляций на тканях живого организма при операционном вмешательстве [1].

В процессе эксплуатации медицинского инструмента на него оказывают влияние два вида разрушающих факторов: внешние, характеризующиеся воздействием среды, и внутренние, зависящие от структурно-напряженного состояния материала и степени дефектности его поверхностных слоев [2].

К первому типу факторов относятся воздействия дезинфицирующих, моющих, стерилизующих сред, а также живого организма, ко второму типу – структура материала, его стабильность, способность к фазовым превращениям и упрочнение, физико-механические свойства, состояние поверхностных слоев и т. д. В реальных условиях эксплуатации внешние и внутренние факторы накладываются друг на друга, и в зависимости от условий решающую роль могут играть процессы первого или второго типа. В целом, разрушение медицинского инструмента является сложным, взаимосвязанным процессом. Следует иметь в виду, что во многих случаях свойства, обеспечивающие повышение сопротивления механическим нагрузкам, с одной стороны, и свойства, приводящие к максимальной коррозионной стойкости, – с другой, противоположны. И поэтому, намечая мероприятия по повышению надежности и долговечности медицинского инструмента, следует находить компромисс, позволяющий достичь оптимального сочетания величины основных факторов влияния [3].

Высокая коррозионная стойкость медицинского инструмента является одним из важнейших условий его надежности и гарантированного срока службы. Условия

стерилизации, контакт при работе с организмом человека и различными агрессивными средами, конструкция медицинского инструмента и особенности технологии его производства способствуют развитию коррозионных поражений, которые, в свою очередь, снижают эффективность его работы и могут отрицательно влиять на организм человека [4].

Для медицинского инструмента характерно разнообразие форм, типоразмеров и условий работы. В связи с этим имеется вероятность появления большого количества дефектов и факторов, вызывающих их. Дефекты, являющиеся следствием эксплуатации, весьма разнообразны и в основном обусловлены влиянием двух главных факторов: механических нагрузок и коррозионно-активной среды. К основным дефектам, образующимся при хранении, относятся коррозионные поражения вследствие недостаточной коррозионной стойкости материала и инструмента.

Медицинские инструменты делятся на пять групп в зависимости от материалов, из которых они изготовлены (ГОСТ 19126-79), величины Ra (шероховатость), пленки, нанесенной на них, конструкции, назначения и стойкости к стерилизационной дезинфекции [5]. Коррозионная стойкость для каждого конкретного медицинского изделия должна соответствовать ТУ и ОСТ 64-1-72-80. Состав дезинфицирующих средств, режимы обработки, пред- стерилизации и стерилизации нормируются ОСТ 64-1-337-6-97 и ОСТ 64-2-2-72.

Медицинские инструменты после проведения стерилизующих воздействий должны обеспечивать соответствие ГОСТу и ТУ на медицинские инструменты. К показателям качества медицинских инструментов с учетом их конструктивных особенностей относят: стойкость к внешним воздействиям с учетом климатических факторов; стойкость к послеоперационным обработкам; коррозионную стойкость; сохранность внешнего вида; соответствие марки материала, из которого они изготовлены, и твердости указанным в ТУ; надежность и срок службы. Специальные характеристики качества в зависимости от конструктивных особенностей медицинских инструментов указываются в ТУ и технической документации

В настоящее время наиболее широкое применение в производстве медицинского инструмента находят мартенситные нержавеющие стали марок 20X13, 30X13, 40X13, 05X18, 100X13М, аустенитная нержавеющая сталь марки 12X18Н9Т, титановые сплавы ВТ6, ВТ8, алюминиевые и медно-никелевые сплавы.

Мартенситные нержавеющие стали марок 100X12М и 95X18 находят широкое применение в производстве хирургических инструментов (например, скальпелей), а также ножей. Эти стали обеспечивают получение изделий, характеризующихся высоким уровнем твердости и износостойкости, обладающих более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с изделиями из углеродистых инструментальных сталей. Вместе с тем данные материалы обладают рядом существенных технологических ограничений: выраженной структурной неоднородностью, в том числе наличием крупных карбидных включений, затрудняющих формирование режущей кромки, пониженной обрабатываемостью методами пластического деформирования и термообработки, а также нестабильностью эксплуатационных характеристик, например, имеют повышенную склонность к выкрашиванию режущей кромки и разрушению.

Наиболее широкое распространение в производстве медицинских инструментов получили стали 20X13, 30X13, 40X13. Из них изготавливают режущие, зажимные инструменты, отесняющие и др. Стали этих марок имеют высокое сопротивление коррозионному воздействию, высокую прочность и хорошие упругие свойства, повышенные твердость и износостойкость, технологичность. Однако износостойкость и коррозионная стойкость этих сталей в моющих, обеззараживающих и стерилизующих средах под напряжением недостаточна. Изделия из сталей 30X13, 40X13 имеют склонность к трещинообразованию и хрупкому разрушению.

Как показывает практика, медицинские инструменты, изготовленные из титановых сплавов, вследствие интенсивного износа рабочих элементов выходят из строя в среднем через 10–15 операций. Но микрохирургические инструменты в силу экстремально высоких нагрузок и специфики условий проведения

высокоточных хирургических вмешательств демонстрируют критическое снижение эксплуатационных характеристик уже через 1–3 операции.

Исходя из анализа основных технических функциональных требований к медицинским инструментам, особенностей их работы и причин отказа, материалов, применяемых для их производства, а также на основе обзора существующих износостойких и коррозионностойких композиций материалов можно сформировать основные требования, которым должны удовлетворять стали, используемые при производстве медицинскрумента. К таким требованиям относятся: повышенная коррозионная стойкость при эксплуатации, санитарной обработке и хранении в интервале температур от 30 до 50 °С и высокой относительной влажности воздуха; достаточная технологичность на операциях обработки, особенно на операциях шлифования, полировки и заточки; хорошее сочетание прочности, пластичности и упругости. В связи с этим требуется создание техпроцессов, которые увеличивают коррозионную стойкость медицинскрументов из этих сталей. Данные исследования представлены в следующих главах.

Анализ требований, предъявляемых к материалам, из которых изготавливаются медицинскрументы (табл. 1.1), свидетельствует о целесообразности разработки инновационных методик повышения коррозионной стойкости указанных материалов, ввиду несоответствия существующих технологий необходимым стандартам долговечности и надежности медицинского инструментария.

Одним из распространенных медицинскрументов является скальпель со съёмными лезвиями. При значительном количестве смене лезвий у ручки скальпеля снижается коррозионная стойкость, в связи с чем встает задача разработки новых методов повышения коррозионной стойкости замка ручки скальпеля. Аналогичная проблема наблюдается у зажимов и иглодержателей, особенно в области корбчатого замка, при этом одновременно требуется уменьшение шероховатости и повышение его прочности. Только повышение коррозионной стойкости позволит обеспечить необходимые эксплуатационные характеристики медицинскрументов.

Таблица 1.1. Материалы, применяемые при изготовлении медицинструментов

№	Назначение	Класс сталей
1	Режущие и колющие хирургические инструменты	30X13, 40X13, 95X18 – мартенситные 12X18H10T – аустенитные 08X22H6T – аустенитные-ферритные
2	Зажимные не режущие инструменты	20X13 – мартенситные 12X13 – мартенситно-ферритные 12X18H10T – аустенитные 08X22H6T – аустенитные-ферритные
3	Детали инструментов, приспособлений и принадлежностей	20X13 – мартенситные 12X13 – мартенситно-ферритные
4	Хирургические импланты	хромоникелевые, хромоникелевые-молибденовые
5	Многолезвийные режущие инструменты – стоматологические инструменты	ХВ5, ХВ4, ВК6-ОМ – вольфрамовые инструментальные
6	Зондирующие и оттесняющие инструменты	20X13 – мартенситные 12X13 – мартенситно-ферритные 1X17 – ферритные 12X18H10T – аустенитные
7	Стержневые стоматологические инструменты	12X18H10T – аустенитные
8	Инструменты с особыми свойствами	20X13 – мартенситные 12X18H10T, 10X17H13M2T – аустенитные

Очень остро стоит проблема повышения коррозионной стойкости при производстве микрохирургических инструментов, так как они применяются в операциях на артериях и венах, в том числе в мелких пластических операциях. Как известно, попадание в рану остатков коррозии может вызвать осложнения. Кроме того, не малую роль в задачах повышения коррозионной стойкости этих инструментов играет их высокая стоимость. Так, выход из строя микрохирургических инструментов по причине коррозии наносит существенный экономический ущерб.

Актуальность проблемы повышения коррозионной стойкости приобретает особую значимость при изготовлении массово производимых хирургических

инструментов, таких как медицинские пинцеты различных модификаций – от универсальных общехирургических до специализированных образцов, используемых в микрохирургической практике и офтальмологии, для которых требуется повышенные значения усталостной и коррозионной стойкости, поскольку указанные инструменты регулярно подвергаются воздействию агрессивных сред (формалина, муравьиной кислоты).

Выбор сталей и сплавов для изготовления медицинских инструментов, указанных в табл. 1.1, определяется конструктивными особенностями изделий, условиями их эксплуатации, методами обработки перед использованием, а также требованиями экологической безопасности. Вместе с тем необходимость разработки и совершенствования методов повышения коррозионной стойкости сохраняет свою актуальность ввиду ужесточающихся стандартов дезинфекции, обусловленных выявлением новых инфекционных патологий.

1.2 Закономерности локальной коррозии нержавеющей сталей

Исследование локальной коррозии представляет особый интерес и имеет важное значение для многих научных и технологических приложений. Сообщения на тему питтинговой коррозии и теории питтинговой коррозии многочисленны и разнообразны [6-8]. Однако до удовлетворительного объяснения возникновения и прогнозирования питтинговой коррозии на поверхности нержавеющей сталей и сплавов материалов в различных условиях еще далеко.

Последствия воздействия питтинговой коррозии вызывают глобальную озабоченность, так как ставят под угрозу безопасность технологического процесса [9]. Питтинговая коррозия оказывает негативное влияние на срок службы объектов, кратно увеличиваются затраты, понесенные из-за нее производителями и потребителями продуктов и услуг.

Нержавеющие стали представляют собой большую группу сплавов, характеризующихся разнообразием химического состава и фазовых структур [10].

К ним относятся сплавы, отличающиеся широким спектром механических свойств.

Нержавеющие стали находят широкое применение в высокотехнологичных отраслях промышленности благодаря высокой стойкости к агрессивным средам. В частности, легированные стали активно применяются в химической промышленности, где причиной около 90 % отказов оборудования является локальная коррозия. Аналогичная ситуация наблюдается в химико-фармацевтической отрасли и в сфере производства теплообменного оборудования, где выход оборудования из строя вследствие питтинговой коррозии составляет порядка 20 %.

В РФ номенклатура и химический состав нержавеющих сталей нормируются ГОСТ 5632-2014 [11]. К ним относятся стали с минимальной массовой долей хрома 10,5 % (мас.), который образует на поверхности плотный защитный слой оксидов хрома и делает стали пассивными. Марочный сортамент сталей и сплавов, относящихся к коррозионностойким в России, делится на 63 марки в соответствии с ГОСТ 5632-72 [12]. Кроме этого, существует более 40 специальных марок по ТУ. Близкая система стандартов принята во многих зарубежных странах, в том числе в США, Великобритании, Франции, Германии и т. д.

Нержавеющие стали в зависимости от структуры подразделяют на следующие классы: мартенситный; мартенсито-ферритный; ферритный; аустенитно-мартенситный; аустенитно-ферритный; аустенитный.

Исходя из основных свойств нержавеющие стали классифицируют по группам: коррозионностойкие, жаростойкие (окалиностойкие) и жаропрочные.

Классификация сталей на классы условна и определяется структурой материала, формирующейся вследствие процесса закалки воздухом после проведения высокотемпературного нагрева.

Наиболее распространенными и достаточно изученными являются аустенитные, аустенитно-ферритные и аустенитно-мартенситные сплавы, характеризующиеся определенным содержанием компонентов систем и дополненные различными легирующими элементами, такими как молибден, титан,

ниобий, медь, и другими для целенаправленного улучшения физико-химических свойств материалов.

Качественный анализ микроструктуры стали осуществляется с помощью структурной диаграммы А. Шеффлера за счет определения аустенитной составляющей в никелевом эквиваленте и ферритной составляющей в хромовом эквиваленте. По диаграмме определяют неравновесность структуры стали (температура нагрева 1050 °С, конечная температур быстрого охлаждения – комнатная). Относительный вклад каждого фазового компонента в структуру стали оценивается по вышеуказанным эквивалентам по формулам:

$$Cr_{\text{ЭКВ}} = \% C + 2 \% Si + 1,5 \% Mo + 5 \% V + 5,5 \% Al + 1,5 \% Ti + 1,75 \% \quad (1.1)$$

$$Nb + 0,75 \% N;$$

$$Ni_{\text{ЭКВ}} = \% Ni + \% Co + 30 \% C + 25 \% N + 0,5 \% Mn + 0,3 \% Cu. \quad (1.2)$$

Диаграмма, предложенная Я. М. Потоком и Е. А. Сагалевицем, позволяет более точно определять структуру стали (температура закалки 1050–1100 °С).

Классические аустенитные стали типа с содержанием Cr (17–20 %) и Ni (10–13%) характеризующиеся высокой пластичностью, прочностью и коррозионной стойкостью, занимают порядка 70–75 % от суммарного объема промышленного производства стальных материалов.

В табл. 1.2 суммарно представлены преимущества и недостатки каждого типа стали. Наибольший объём выпуска приходится на аустенитные стали [13]. Применение мартенситных сталей ограничено их неустойчивостью в растворах солей и кислот. Стали ферритного класса с высоким содержанием хрома допускается использовать в качестве конструкционного материала оборудования пищевой промышленности [14]. Дуплексные стали применяют в нефтяной, целлюлозно-бумажной и химической промышленности, атомной энергетике и энергомашиностроении [15].

Таблица 1.2 – Марки сравниваемых нержавеющей сталей

Марки стали	Преимущества	Недостатки
<i>Мартенситные</i>		
<i>РФ</i> (GOST): 20X13, 10X12НДЛ, 18X11МНФБ, 12X11В2МФ США (AISI) 420, 431 <i>Германия</i> (DIN): X20Cr13 <i>Япония</i> (JIS): SUS 420 J1 <i>Европа</i> (EN): 1.4021	Низкая стоимость, упрочняемая термообработкой с высокой твердостью	Меньшая коррозионная стойкость, чем у аустенитной, и меньшая формуемость, чем у ферритной стали. Ограниченная свариваемость
<i>Ферритные</i>		
<i>РФ</i> (GOST): 12X17, 08X18ГБ, 08X17Т, 08X12Т1, 12X17США (AISI) 409, 410, 430, 439, 441 <i>Германия</i> (DIN): X15Cr13, X6Cr17 <i>Япония</i> (JIS): SUS 410 J1, SUS 430 <i>Европа</i> (EN): 1.4024, 1.4016	Низкая стоимость, умеренная коррозионная стойкость и хорошая формуемость	Ограниченная коррозионная стойкость, формуемость и повышенная температурная прочность по сравнению с аустенитной сталью
<i>Аустенитные</i>		
<i>РФ</i> (GOST): 08X18Н10, 12X18Н12, 08X18Н10Т, 12X18Н10Т, 10X17Н13М2Т, 07X17Н13М2 США (AISI) 304, 316, 321 <i>Германия</i> (DIN): X5CrNi18-10, X5CrNiMo17-12-2 <i>Япония</i> (JIS): SUS 304, SUS 316 <i>Европа</i> (EN): 1.4301, 1.4404	Широкодоступные, хорошая прочность, отличные формуемость и свариваемость	Упрочнение при обработке может ограничить формуемость и обрабатываемость. Ограниченная устойчивость к межкристаллитной коррозии
<i>Дуплексные</i>		
<i>РФ</i> (GOST): 03X22Н6М2, 12X21Н5Т, 03X24Н6АМ3, 08X22Н6Т <i>США</i> (AISI): 2205, 2304, 2507 <i>Европа</i> (EN): 1.4162, 1.4462, 1.4410	Хорошие стойкость к коррозионному растрескиванию и механическая прочность в отожженном состоянии	Диапазон температур применения более ограничен, чем у аустенитных сталей. Более дорогие и менее широкодоступные по сравнению с аустенитными сталями

Выбор оптимальных путей повышения функциональных свойств медицинского инструмента возможен только на основе определения и анализа основных факторов, влияющих на срок службы и коррозионную стойкость инструмента.

1.2.1 Факторы, влияющие на стойкость к локальной коррозии

Добавление легирующих элементов по-разному влияет на микроструктурную стабильность, механические свойства и коррозионную стойкость нержавеющей стали. Углерод как стабилизатор аустенита повышает прочность стали, но считается примесью, которая снижает пластичность и устойчивость к межкристаллитной коррозии вследствие образования карбидов при повышенных температурах. Сера отрицательно влияет на коррозионную стойкость, но улучшает механическую обработку сплава. Аустенитная стабильность увеличивается за счет увеличения пропорций аустенитообразующих элементов (N, C, Ni, Co, Cu и Mn) и уменьшается за счет добавления элементов, которые способствуют образованию δ -феррита (Al, V, Cr, Mo, Si и W). В табл. 1.3 приведены основные вклады этих элементов в свойства аустенитной нержавеющей стали.

Деформируемая аустенитная нержавеющая сталь может быть изготовлена термомеханически в двух условиях: холодная обработка и отжиг. Микроструктурная стабильность аустенитной нержавеющей стали при термомеханической обработке зависит от состава легирующих элементов, температуры и деформации.

Осаждение карбида влияет как на механические свойства, так и на коррозионную стойкость аустенитной нержавеющей стали, снижая как пластичность, так и стойкость к межкристаллитной коррозии. Скорость осаждения карбидов зависит в основном от содержания углерода, температуры и времени [16].

Таблица 1.3 – Общее влияние легирующих элементов на нержавеющую сталь

Элемент	Характеристика	Влияние
Хром (Cr)	Образует феррит Образует карбид	Улучшает устойчивость к коррозии и образованию отложений, дестабилизирует аустенит и в высокой концентрации образует хрупкую σ -фазу с железом
Никель (Ni)	Образует аустенит	Стабилизирует пики аустенита и коррозионного растрескивания под напряжением при его содержании 17 %
Углерод (C)	Образует аустенит	Вызывает разрушение сварного шва, если его не стабилизировать, и стабилизирует аустенит
Марганец (Mn)	Образует аустенит	Увеличивает прочность и стабилизирует аустенит
Азот (N)	Образует аустенит	Увеличивает прочность и стабилизирует аустенит
Кремний (Si)	Раскислитель	Улучшает устойчивость к образованию накипи
Молибден (Mo)	Образует феррит Образует карбид	Улучшает коррозионную стойкость и значительно увеличивает прочность при высоких температурах
Титан (Ti)	Образует карбид	Повышает прочность при высокой температуре, особенно при упрочнении
Сера (S)	Примесь	Снижает чистоту и пластичность. Примерно на 0,3 % улучшает обрабатываемость
Фосфор (P)	Примесь	Снижает пластичность и чистоту
Медь (Cu)	Примесь	Улучшает коррозионную стойкость и может увеличить прочность при высокой температуре

Химическая структура неоднородностей, таких как поверхностные дефекты, включения (интерметаллические и неметаллические фазы), осадки и вторые фазы, играет важную роль в разрушении пассивности нержавеющих сталей в хлоридсодержащих растворах [17]. Они имеют различные электрохимические потенциалы и низкое отношение площади относительно матрицы сплава; поэтому, механизм растворения имеет электрохимическую природу [18].

Неметаллические включения MnS часто выступают в качестве предпочтительных мест для образования питтингов на нержавеющей стали в хлоридных средах [19]. Предложены три механизма растворения, основанные на растворении включений, истощении хрома и оксидном растворении [18]. Микроструктура сплава и геометрия системы, например, шероховатость поверхности и ориентация образца, также важны для объяснения мест зарождения питтингов; однако стадия инициации до сих пор не до конца понятна [20–31].

1.2.2 Общие характеристики локальной коррозии

Питтинговая коррозия нержавеющей стали возникает при локальном воздействии на небольшую область и начинается с разрушения пассивной оксидной пленки, в результате чего эта небольшая область подвергается воздействию окружающей среды [32]. Питтинг действует как анод по сравнению с неповрежденной поверхностью, приводя к перфорации металлической поверхности [33]. Чем больше разность потенциалов между анодом и катодом, тем быстрее происходит процесс питтинговой коррозии [34].

Разрушение защитной пассивной пленки, приводящее к ускоренному растворению, стали в локализованных местах, является важным практическим вопросом и сложной научной проблемой [35]. Малые размеры, короткий временной масштаб и динамическое взаимодействие между неоднородной поверхностью и изменяющимися градиентами потенциала и концентрации раствора затрудняют развитие полного понимания происходящих явлений [36].

Трактовки механизма ПК во многом базируются на представлениях, развитых Я. М. Колотыркиным [37]. Систематическое рассмотрение вопросов теории ПК проведено в работах Н. Д. Томашова и Т. П. Черновой [38], Кеше [39], Розенфельда [40], И. И. Замалетдинова [41], К. Р. Таранцевой [42], А. Л. Давыдова [43].

По поводу условий возникновения питтинговой коррозии мнения исследователей сходятся: пассивное состояние металлов, наличие ионов-активаторов, присутствие окислителей. Однако точно определить причины возникновения питтинговой коррозии на данный момент не удастся – это может быть механическое удаление пассивирующего слоя либо процессы адсорбции и миграции анионов, являющихся активаторами за счет дефектов на поверхности. На сегодняшний день отсутствует единая теория пассивности, существуют два основных направления: пленочный и адсорбционный механизм пассивности (или их комбинация) [44]. Механизм питтинговой коррозии должен учитывать стохастические параметры: твердые осадки в питтинге [45], изменение плотности тока растворения во времени, активную боковую поверхность питтинга.

Для ранжирования стойкости к питтинговой коррозии нержавеющей стали в зависимости от ее состава элементов используется эквивалентное значение сопротивления питтинговой коррозии (PREN). Общее уравнение, которое обычно используется для определения PREN:

$$\text{PREN}(\%) = \% \text{Cr} + 3.3 * \% \text{Mo} + 16 * \% \text{N}. \quad (1.3)$$

Однако предварительная оценка коррозионной стойкости не всегда отражает поведение металла в реальных условиях эксплуатации – не рассматривается наличие легирующих элементов (никель и марганец).

Индекс питтингостойкости может быть использован для качественной сравнительной оценки питтингостойкости сталей. Основными характеристиками питтинговой коррозии являются потенциалы питтингообразования (E_{pit}) и репассивации (E_{rp}). Общепринято, что материалы с более высокими значениями E_{pit} и E_{rp} обладают более высокой коррозионной стойкостью в аналогичных средах [46]. В основу потенциала питтингообразования заложен стохастический принцип, так как на практике удастся измерить потенциалы, вероятность питтингообразования которых достаточно велика. Зависимость характеристических потенциалов от методик измерений приводит к трудности при их определении [42].

Время индукции (t_{in}), необходимое для образования стабильного питтинга, является еще одной важной характеристикой питтинговой коррозии. Оно зависит от потенциала, температуры и толщины оксидной пленки, и для него характерна линейная зависимость между временем индукции и концентрацией хлорид-ионов:

$$\frac{i}{t_{in}} = K[Cl^-]^m, \quad (1.4)$$

где m и K – постоянные [44].

Процесс развития питтинговой коррозии включает три основные стадии: возникновение, начальный рост, стабильный рост питтинга [38, 47–48]. Феномен, лежащий в основе разрушения пассивной пленки, и детали его инициирования пока непонятны, так как это явление происходит в маленьких масштабах, что вызывает трудности его обнаружения [49].

Начальная стадия образования питтинговой коррозии происходит в течение короткого промежутка времени (микросекунды) и напрямую зависит от характера поверхности материала. При этом, когда нержавеющая сталь подвергается воздействию агрессивной среды и нарушение пассивности вызывает инициирование питтинга, это не часто приводит к распространению питтинга, так как многие питтинги быстро пассивируются, а процесс зарождения питтинга является случайным процессом. Однако за зарождением питтинга может также последовать его рост, чтобы был сформирован либо метастабильный, либо стабильный питтинг [50].

Вторая стадия питтинговой коррозии – начальный рост (метастабильная стадия) – в зависимости от условий может закончиться репассивацией питтинга или перейти в третью стадию. Рост метастабильного питтинга имеет ограниченный срок и вызывает незначительное ухудшение целостности нержавеющей стали. Более того, его можно рассматривать как «состояние-предшественник» стабильного роста питтинга с аналогичным механизмом контроля [51], но инициация и рост метастабильных питтингов происходят ниже потенциала

питтингообразования. Кинетика роста метастабильного питтинга зависит от скорости электролитической диффузии внутри него.

Обнаружена линейная зависимость между метастабильным и стабильным потенциалом питтинговой коррозии, что позволило предположить, что метастабильный потенциал питтинговой коррозии можно использовать в качестве раннего показателя для оценки восприимчивости к питтинговой коррозии сталей [52–55].

Дискуссионным вопросом является механизм роста метастабильного питтинга под перфорированным покрытием, служащим для сохранения агрессивной среды внутри питтинга [56]. Внутри питтинга могут образовываться три области по периметру, и они включают в себя соляную пленку на дне питтинга, пассивные области вблизи верхнего края питтинга и между свободной соляной пленкой в области средней высоты. Эти области демонстрируют диффузию и активный контроль роста относительно присутствия соляных пленок и приводят к изменению формы роста питтинга от полусферической до удлиненной формы чашки. Франкель и др. считают, что рост метастабильного потенциала в основном находится под омическим контролем, благодаря чему пористое покрытие обеспечивает резистивный слой, поскольку падение потенциала в небольших питтингах незначительно. В качестве альтернативы Писториус и Бурштейн предложили диффузионно-контролируемую модель роста метастабильного питтинга, в которой покрытие питтинга выступает в качестве барьера для диффузии растворенных катионов металлов [57].

При исследовании влияния шероховатости поверхности на метастабильные питтинги обнаружено, что шероховатая поверхность способствует образованию метастабильных питтингов, а узкие и глубокие участки активируют метастабильные питтинги при более низком потенциале в аналогичной хлоридной среде [58]. Это позволило предположить, что одним из способов модификации поверхности может быть метод уменьшения шероховатости поверхности нержавеющей стали.

Третья стадия процесса питтинговой коррозии характеризуется стабильным ростом питтинга, который происходит выше потенциала питтинговой коррозии, где большая скорость анодного растворения вызывает пробой пассивной пленки, при этом поверхность металла остаётся пассивной [59]. В начале роста стабильный питтинг по своему поведению похож на метастабильный, но без пассивации. Питтинги начинают действовать как анод по отношению к пассивной поверхности металла. Однако часть питтинга может превратиться в пассивный, несмотря на наличие коррозионного раствора внутри. Хоар [60] предположил, что низкое значение pH внутри питтинга является основной причиной роста питтинга и растворения активного металла. Пикеринг и Франкенталь [61], исследовав влияние падения потенциала на растворение активного металла на дне питтинга относительно приложенного потенциала, объясняли это явление пузырьками газа, которые ограничивали ток на дне питтинга.

Устойчивое растворение питтинга является продолжением третьей стадии процесса питтинговой коррозии. Исаак [62], изучавший резистивный слой при локальной коррозии нержавеющей стали, указывает, что плотность тока увеличивалась до максимального значения, а затем уменьшалась с увеличением времени роста питтинга. Гонзалес [51] определил устойчивое состояние между реакцией растворения и скоростью диффузии путем построения зависимости плотности тока от поверхностной концентрации. Писториус и Бурштейн [50] предлагают критерии стабильного перехода в питтинг, основанные на стабильности питтинга. Полученный диапазон значений для стабильного роста питтинга составил $0,3 - 0,6 \text{ А/м}^2$. Данные исследования проводились только для конкретных условий и веществ, что не позволяет их связать друг с другом.

Скорость роста стабильных питтингов с течением времени является динамическим процессом, который зависит от широкого диапазона условий окружающей среды и состава стали [37]. Кинетика роста питтинга традиционно исследуется на примере единичного питтинга, тогда как для более чем одного

питтинга возможна оценка только среднего значения глубины и распределения разрушения [44, 63].

Однако исследования кинетики роста питтинга на примере единичного питтинга не имеют однозначной трактовки из-за разных условий эксперимента и исследуемых сталей, что не позволяет их использовать в моделировании процесса ПК [64].

Образование солевой пленки на поверхности металлов в процессе питтингообразования рассматривается в работах [65,66]. Форма и морфология роста питтингов изменяются во времени. Швенк обнаружил, что они первоначально росли полусферической формы с пористыми металлическими крышками. Ниже потенциала питтинговой коррозии E_{pit} питтинги регулярно травились и часто росли круглыми, шестиугольными или квадратными. Выше потенциала питтинговой коррозии более высокий ток растворения приводит как к полированным, так и к матовым изотропным свойствам с гладкими поверхностями.

Вид и многообразие полученных результатов не позволяет выявить единую морфологию роста питтинга из-за сложности процесса ПК [67,68].

Проведенный анализ экспериментальных исследований показал, что в настоящее время информация, связанная с трактовкой механизма и стадийности ПК, составом электролита внутри и скоростью роста питтинга, процессом ПК с образованием солевой пленки, формой и морфологией роста питтинга, недостаточно систематизирована, в силу того, что данные невозможно обобщить по каким-то единым признакам. Это затрудняет разработку новых подходов в прогнозировании ПК, так как методы изучения кинетики развития питтингов основываются на физических моделях питтингов, в основу которых положен стохастический принцип. Поэтому для разработки научных основ прогнозирования на основе мониторинга электрохимических процессов локального растворения нержавеющей сталей необходимо комплексное исследование вопроса моделирования процесса ПК. При этом наибольший интерес представляют

разработки системного подхода к моделированию процесса ПК ввиду большого разнообразия предложенных моделей.

1.3 Моделирование процессов локальной коррозии

Отечественные и зарубежные школы активно занимаются изучением проблемы питтинговой коррозии [69–72]. В области математического моделирования разработаны модели процесса ПК, которые можно классифицировать как детерминированные, вероятностные и смешанные математические модели. Единой модели не существует. Модели описывают разные аспекты процесса питтинговой коррозии, поэтому они не могут противопоставляться друг другу, а используются лишь как дополняющие друг друга при описании сложного стохастического процесса питтинговой коррозии.

Предложено разделить математические модели на четыре категории: область возникновения ПК, одиночный питтинг, процесс на всей поверхности и результат воздействия ПК. Материал структурирован согласно методологии многоуровневого анализа процесса питтинговой коррозии, предусматривающей последовательное углубление исследований от общих закономерностей до детального рассмотрения механизмов коррозионных процессов с введением дополнительных физико-химических характеристик и установлением корреляционных зависимостей между ними.

1.3.1 Модели, включающие расчет параметров, ограничивающих область возникновения локальной коррозии

Модель функциональной взаимосвязи между химическим составом коррозионностойких сталей и параметрами окружающей среды, предложенная М. Ергуном и М. Балбаси [73], основана на четырех корреляционных моделях. Однако данные функциональные зависимости получены на примере конкретной

хромистой стали с легирующими добавками молибдена, ванадия и вольфрама в диапазоне температур от 25 до 65 °С и при трех значениях pH – 7, 8, 9.

В работе [74] А. В. Чеховским и Е. Л. Бурианом предложена аналитическая модель зависимости потенциала питтингообразования от воздействия внешних факторов. Однако данная модель не учитывает явление физсорбционной способности анионов-активаторов.

В работе К. Р. Таранцевой [75] определены условия движения жидкости, при которых сохраняется возможность самопроизвольной пассивации обнажившихся участков поверхности. Однако не раскрыта корректность применения уравнения Навье–Стокса, так как оно справедливо при постоянных значениях плотности и вязкости раствора, а в процессе образования и пассивации питтингов эти значения меняются по времени.

1.3.2 Модели, описывающие процессы при локальной коррозии

В основе детерминированных моделей коррозионных систем лежит расчет распределения потенциала в коррозионной среде, для нахождения которого решается уравнение Лапласа. Однако в работе не даны количественные оценки плотности тока, и в связи с этим можно считать, что расчеты предоставляют только качественную картину коррозионного процесса.

В работах [76] М. Д. Рейцгеверца, И. В. Парпуца, А. М. Сухотина рассмотрены процессы ПК в узких зазорах, что ограничивает применение данной модели.

Распределение потенциала и тока внутри питтинга рассмотрено в работе А. М. Сухотина, М. Д. Рейцгеверца [77]. В модели определяется зависимость потенциала на дне и в устье питтинга с учетом его глубины, но при этом не учитываются состав стали, внешние условия процесса питтинговой коррозии.

Учет диффузионно-миграционного и конвективного процессов переноса рассмотрен в [78]. Однако данная модель справедлива только для кислых сред и непроточных каналов.

В модели питтинговой коррозии, в которой перенос веществ рассматривается только под действием диффузии, предложены упрощенные выражения для расчета скорости роста полусферического питтинга и плотности тока растворения. Однако данная модель справедлива только при переносе вещества под действием диффузии и не рассматривает стадию метастабильного питтингообразования, что может привести к завышенным данным.

Математическая модель для описания стадии стабильного развития питтинга, включающая описание электрохимического и химического процессов, а также процесса ионной миграции, рассмотрена в [79]. В этой работе предложена модель, описывающая электрохимические и химические явления и миграционные процессы при стабильном питтингообразовании. Однако в предложенной модели не учитывается динамика питтинга и рассмотрены транспортные процессы в самом питтинге. Аналогичная модель [80], где вместо метода конечного элемента применяется метод конечных разностей. Основным недостатком указанных моделей является отсутствие учета динамики процессов питтинговой коррозии.

Механистическая модель была сформулирована Шарландом [81], чьи предположения в смысле принятых допущений коррелируют с концепциями Тернбулла [82]. С помощью метода конечных элементов Шарланд решил ряд уравнений сохранения массы, описывающих систему внутри активного питтинга. Высказано предположение, что питтинговая коррозия является особой формой щелевой коррозии. Показано, что скорость проникновения металла в очаг локализации коррозии определяется химическим составом электролита в области питтинга. Для анализа данной проблемы в работе использована разработанная самим автором математическая модель стационарного состояния внутреннего раствора в питтинге.

Шарланд рассмотрел шесть водных химических соединений: ионы металлов в процессе растворения (Fe^{2+}), продукт гидролиза металла (FeOH^+), ионы натрия (Na^+), хлорид-ионы (Cl^-), ионы водорода (H^+) и гидроксильные ионы (OH^-) [81]. Для ситуаций, когда объемная концентрация хлорида была выше, был включен

дополнительный компонент, представляющий собой осадок, – хлорид железа (FeCl^+). Эта модель может быть использована для прогнозирования скорости роста питтингов в зависимости от потенциала металла, химического состава внешнего раствора и его размеров. Однако в данной модели пренебрегли транспортировкой через пассивную пленку и не рассматривался поток жидкости, так как электролит был статичный.

С. Шейнером и К. Хелмичем в работе [83] с помощью метода конечного объёма созданы модель питтинговой коррозии и схема движения коррозионного фронта с целью моделирования процесса питтинговой коррозии. В ней описаны твердая и жидкие фазы. Недостатком является отсутствие сравнения с экспериментом.

В работе [84] посредством 2D-питтинга, созданного на нержавеющей стали, проверена модель, разработанная в [83]. При этом в [85] на основе понятия взаимодействия соседних узлов решена задача массопереноса в жидкости и установлены критерии изменения твердой фазы узлов, соседних с узлами жидкой фазы, в соответствии с законом сохранения массы. Для массопереноса [86] применен решетчатый метод Больцмана. В данной модели рассмотрены изолированный рост питтинга с учетом массопереноса в электролите, а также пассивация с учетом продуктов коррозии. Недостатки модели – отсутствие сравнения с экспериментом, при этом происходящие в фазе процессы обуславливают необходимость инициализации в преобразованных узлах, что увеличивает объём расчетов и усложняет модель.

Г. Д. Бигнольд разработал модель питтинговой коррозии [87], в которую ввел уравнение для расчета скорости развития питтинга. Учет переноса веществ только за счет миграции является неверным, поскольку во время развития ПК возникает градиент концентраций внутри и снаружи питтинга. При этом только явление переноса за счет процесса миграции является достаточным лишь для качественного совпадения с экспериментальными данными, так как необходимо учитывать и процессы конвекции.

Учет процесса конвекции рассматривается в работе [88]. Выявлена связь скорости конвекции с диффузией.

В модели К. Р. Таранцевой [75] учтены условия пассивации питтингов в движущихся средах в окрестностях растворения металла и скорость конвективной диффузии при ламинарном потоке.

Уолтон [80] разработал математическую модель, предназначенную для анализа явлений массопереноса и протекания химических реакций внутри питтинга. Автор сформулировал граничное условие на поверхности стенок питтинга, характеризующее фазовый переход между активными и пассивными состояниями металла относительно внешней среды раствора. Помимо прочего, рассмотрел механизм формирования осадков вследствие достижения предела растворимости компонентов системы.

В ходе своего исследования Гартланд разработал модель щелевых процессов [89]. Отличительной особенностью данной модели является учет активно-пассивного перехода, обусловленного изменениями показателя водородного потенциала pH , а также детальное рассмотрение механизма возникновения солевой пленки на поверхности металла [90].

Математическая модель щелевой коррозии была предложена Муссоном с коллегами [91]. Модель ориентирована на прогнозирование динамики щелевой коррозии методом конечных элементов. В данной модели учтена кинетика выделения газообразного водорода, рассматриваемого как признак стабилизации трещины. Доказано, что пузырьки водорода появляются при анодном потенциале даже при низких омических сопротивлениях, поскольку предполагается, что скорость восстановления протонов зависит от pH , а pH внутри щели в основном контролируется реакцией гидролиза, в то время как перенос за счет конвекции игнорируется [92]. Предполагается наличие состояния химических реакций, протекающих внутри трещины.

Система дифференциальных уравнений, характеризующих активные стенки питтинга, включает шесть видов ионов металлов, идентифицированных ранее

Шарландом [93], кроме того дополнительно учитывается процесс образования молекулярного водорода (H_2). Предполагается однородность распределения концентрации компонентов в объеме раствора [94]. Ранее опубликованные теоретические модели [81, 82, 91] использовали методику моделирования стадии диффузионного роста путем решения системы уравнений массопереноса химических соединений при стационарной конвенции через одномерную полость. Однако данные модели исключают возможность формирования твердых фаз.

В модели Лейкока и Уайта диффузия растворенных ионов металлов рассматривается в осесимметричной области, в которой предполагается режим диффузионно-контролируемой коррозии. Эта модель использовалась для моделирования роста питтингов как в потенциостатических, так и в гальваностатических условиях [95]. Так как катодная реакция рассматривается в тонком слое влаги, формируемом на металле, вследствие чего скорость анодного растворения близка к постоянному значению, в атмосфере процесс коррозии близок к гальваностатическому состоянию.

Модель Лейкока и Уайта рассматривает распространение одиночного питтинга в аустенитной нержавеющей стали при потенциостатическом контроле в деаэрированном растворе хлорида натрия. Модель основана на необходимости наличия насыщенного раствора электролита в питтинге, при этом учитываются осаждение солевой пленки, миграция и перенос электролита за пределами питтинга. Проведенное моделирование показало развитие питтинга, спонтанную репассивацию метастабильных питтингов, повышенную стабильность и более высокий потенциал, а также тенденцию к тому, что питтинги становятся чашеобразными, а не полусферическими [96].

Малки и Бару [97] изучали метастабильную питтинговую коррозию нержавеющей сталей в водном растворе хлорида натрия, уделяя особое внимание критическим условиям активного/пассивного перехода, независимо от геометрии питтингов. Однако в этом исследовании ионы хрома и никеля не рассматривались.

Блондель и Жиарден [98] построили одномерную модель щелевой коррозии железа в растворе хлорида натрия с начальным pH 8 при 25 °C с использованием программы Femlab. Уравнения моделирования основаны на уравнениях баланса массы, в которых учитываются процессы диффузии и миграции, но не конвекции. Авторы изучили профили pH, потенциала и концентрации внутри щелевой полости и сравнили их с экспериментальными результатами.

Строу и др. [99] изучена щелевая коррозия нержавеющей стали в хлоридных средах. Модель решается в одномерном режиме с использованием уравнений Нернста–Планка в стационарном состоянии. Геометрия щели имеет активные стенки. Результат показал, что существует связь между геометрией щели и потенциалом, при котором может произойти коррозия. Также было обнаружено, что высокая внешняя концентрация хлорида приводит к более агрессивным условиям внутри щели.

Кравец и др. [100] провели эксперименты по изучению электрохимического поведения нержавеющей стали в 1,7 М хлорида натрия в среде с pH = 3. Построена численная модель для определения параметров, связанных с массовым переносом и распространением питтингов. Рассмотрен перенос только путем диффузии и миграции, пренебрегая конвекцией. Исследование включало сравнение текущего измерения между «закрытой» микрокапиллярной системой и «открытой» микрокапиллярной ячейкой. Численная модель обеспечивает кривые, близкие к экспериментальным графикам.

Амри и др. разработали модель коррозионной активности одного питтинга на стали в среде двуокиси углерода и водной уксусной кислоты [101]. Были изучены химия и кинетика стационарного состояния внутри активного питтинга.

В работе [102] посредством метода конечных элементов была разработана и численно решена физическая модель процесса питтинговой коррозии, включающая учет явлений диффузии и электромиграции металлов в сочетании с условием локальной электронейтральности среды. Дифференциальное уравнение в частных производных решено с помощью программного обеспечения COMSOL

Multiphysics. Модель динамического развития роста очагов коррозионной деструкции поверхности (питтингов) реализована отдельно в среде программирования MATLAB. Следует отметить, что предложенная теоретическая модель не подвергалась верификации путем сопоставления с результатами натурных экспериментов. Применение в модели питтинговой коррозии метода конечных элементов, использующего повторную привязку для решения задачи с движущимися границами, усложняет вычислительные процедуры, особенно в трехмерном пространстве, что значительно снижает эффективность расчета и практическое применение данного подхода [103].

В [104] применен метод набора уравнений совместно с расширенным методом конечных элементов для изменения границ питтинга с учетом перемещения фронта коррозии по фиксированной заранее дискретизированной области. Однако вычисление распространяющейся границы питтингов в качестве движущегося граничного условия требует дополнительных вычислительных усилий.

Поскольку модели коррозии клеточных автоматов (СА) основаны на упрощенной эвристике химических реакций в системе, они могут отражать некоторые эффекты, которые детальная химия оказывает на эволюцию системы в более крупном масштабе (в масштабе питтинга) [105]. Двумерная область, в которой находятся металл и раствор, дискретизируется в однородные квадратные ячейки. Каждая ячейка создается с определенным состоянием.

Модели СА для коррозии различаются между собой с точки зрения изучаемых систем материалов, применяемых правил перехода, методов, используемых для определения параметров модели (вероятность перехода каждого состояния в другие состояния) и размерности, а именно 2D или 3D [106].

Правила перехода дискретных состояний ячейки, основанные на реакции, являются удобным инструментом, позволяющим получать реалистичный вид и стохастические морфологии питтингов в моделировании СА. Моделирование СА межкристаллитной коррозии в [107] предполагает, что СА также способен

включать микроструктуру сплава в точечную коррозию. Недостатки обусловлены тем, что объёмные размеры (физические размеры модели) будут не физическими величинами, а калибровочными, учитывая правила перехода и данные эксперимента. Однако правила перехода субъективны и сложны для прогноза [108]. Поэтому основное количество моделей СА применяют для параметрических исследований, в которых отсутствует количественное сопоставление с данными эксперимента [109].

В исследовании, решающем обратную задачу для лучшего соответствия параметров модели различным экспериментальным измерениям питтингов процесса коррозии, поднимаются вопросы о прогностических возможностях модели, поскольку такая процедура аналогична подгонке кривой экспериментальных данных. В другом исследовании определяются правила перехода на основе диаграммы Пурбе и проводится проверка влияния pH на форму питтингов [110]. Опять же физическое время в этом исследовании не учитывается.

В работе [108], взяв за основу положение механического повреждения в механике твёрдого тела, авторы рассмотрели модель питтинговой коррозии с учетом растворения и диффузии в обеих фазах, изменяющихся при коррозии. В модели учитываются эти фазы в зависимости от величины их коррозионного повреждения [111].

Одним из недостатков перидинамической модели коррозии, ориентированной на неоднородную деформацию – трещины, является относительно высокая стоимость вычислений [112]. Другую проблему в формулировках перидинамических моделей составляет обработка «граничных» условий и свободных поверхностей [113–117]. Подобно перидинамическим моделям коррозии, автономный подвижный интерфейс делает формулировку “начальных” условий гибкой основой для прогнозного моделирования различных типов коррозии [118–120].

1.3.3 Модели, описывающие динамику локальной коррозии

В рамках модели, предложенной авторами работы [121], ключевыми параметрами выступают вероятностные характеристики зарождения и исчезновения питтинговых очагов коррозии наряду с частотой их возникновения. Тем не менее сравнение теоретически рассчитанных величин с экспериментальными результатами выполнено исключительно применительно лишь для одной марки стали в строго заданных режимах испытаний.

Прован и Родригес [122] предложили модель на основе теории неоднородных марковских процессов, которая позволяет прогнозировать эволюцию распределения вероятностей максимальной глубины питтингов.

Развитие питтинговой коррозии как неоднородный пуассоновский процесс моделировали в работе [123]. Однако это справедливо лишь для конкретных экспериментальных условий.

Энгельгард и Макдональд предложили использовать более сложную временную зависимость [124]. Однако эта модель подходит только для случая образования питтингов асинхронно и не учитывает общеизвестного факта, что природа питтингообразования стохастическая.

Процесс возникновения питтингов описывается вероятностными законами в смешанных детерминированно-вероятностных моделях, а их рост – детерминированными законами.

В имитационной модели, предложенной авторами работы [125], поверхность электрода рассматривается как совокупность равных сегментов, на каждом из которых может сформироваться только один питтинг. Однако это справедливо только в рамках положения модели, которые могут не совпадать с реальным процессом.

Е. Е. Мол и Б. Миллейн [126] считают, что питтинги формируются на включениях, т. е. на областях металла, где имеются благоприятные области для их образования. Качественное совпадение с экспериментальными данными получены только при принятых допущениях в модели.

Модели в [127–133] рассматривают процесс коррозии как тип повреждения, вызванного растворением твердого вещества, в сочетании с проблемой диффузии в электролите с учетом микроструктуры и неоднородностей.

1.3.4 Модели, описывающие результаты воздействия локальной коррозии

Стохастичность разрушения поверхностного слоя задается функцией распределения глубины коррозионного разрушения [134]. При этом этот параметр характеризует процент площади, где глубина разрушения меньше, чем критическая глубина. Метод моментов позволяет рассчитать параметры распределения глубин разрушения. Причем для прогнозирования надежности оборудования требуется установление зависимости дисперсии от времени эксплуатации. Для определения глубины и дисперсии применена статистическая модель развития питтинговой коррозии, базирующаяся на знании структуры стали, статистики расположения зерен и дефектов, скорости коррозии имеющихся фаз. В соответствии с моделью питтинговая коррозия начинается от соприкосновения с агрессивной средой, распространяясь вглубь металла выборочно по зернам двух или нескольких разновидностей. Недостаток модели – в применимости только для ферритно-перлитных углеродистых сталей.

В работе [111] рассмотрены мелкомасштабные распределения повреждений в тонком (микрометрового масштаба) слое вблизи фронта коррозии, называемом «диффузным слоем коррозии», с ухудшением механических свойств и постепенным изменением химического состава. Нелокальность моделей позволяет легко фиксировать распределенный ущерб и его эволюцию [108].

Как следует из обзора, рассмотренные модели в основном описывают процессы на качественном уровне, используя коэффициенты только для определенных сталей. Поэтому представляет интерес разработка модели, имеющей не только качественное, но и количественное согласование с экспериментом.

Питтинговая коррозия является многомасштабным явлением: она определяется в наномасштабе химическими реакциями, в микромасштабе – структурой сплава, а в макромасштабе – особенностью нагружения объекта.

В настоящее время наноразмерные процессы могут быть смоделированы с помощью молекулярной динамики, микромасштабные – с помощью одной из рассмотренных моделей, в то время как макромасштабные эффекты могут быть зафиксированы с использованием континуальных и вероятностных моделей. Многомасштабная модель коррозионных повреждений, которая объединяла бы нано-, микро- и макромасштабы, была бы очень полезной. Недавние шаги в области обработки больших объемов данных открывают новые возможности для использования этих инструментов в расширении возможностей моделирования коррозии.

В настоящее время при достигнутом уровне развития искусственного интеллекта и значительном объёме экспериментальных данных представляет интерес использовать их в имеющихся механистических моделях коррозии для увеличения их достоверности и универсальности. Этим же целям служит попытка разработки «безмодельных» систем.

1.4 Методы мониторинга локальной коррозии

1.4.1 Методы исследования локальной коррозии

Применение методов оценки питтингостойкости (химических, физических и электрохимических) имеет ряд особенностей.

В работе [135] продемонстрировано, что применение химических методов позволяет воспроизводить реальные эксплуатационные условия (например, условия коррозии). Существенным недостатком химических методов выступает ограничение диапазона применимости раствора хлорида железа ввиду зависимости концентраций растворенных компонентов от содержания реагента-окислителя и

катализатора реакции окисления. При изменении концентрации хлористого железа, что необходимо для изучения коррозионной устойчивости различных марок легированных сталей, одновременно изменяется и концентрация соответствующих активных частиц – окислителя и активатора. Поскольку традиционный химический метод не предусматривает возможности независимого регулирования типа или концентрации указанных компонентов, вследствие чего затрудняется адекватное прогнозирование поведения материалов в реальных производственных либо природных условиях. Таким образом, данный метод, обладая преимуществами простоты реализации и отсутствием необходимости использования сложных многокомпонентных электролитических сред, позволяет лишь установить относительную шкалу коррозионной стойкости различных групп нержавеющих стальных сплавов.

По результатам ускоренных испытаний [136] не представляется возможным сделать обобщающих выводов, так как из общего ряда выпадают ферритные стали. К недостаткам химических методов можно отнести длительную продолжительность эксперимента, составляющую в среднем 24–72 ч [137,138].

Исследование процесса питтинговой коррозии физическими методами включает оже-спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, метод эллипсометрии и др. [139]. Методом сканирующего электрода сравнения получено распределение электродного потенциала вблизи поверхности металла для различных типов коррозии, таких как питтинговая и межкристаллитная. Однако данный метод имеет ряд недостатков. Близость электрода к поверхности нарушает распределение тока коррозии, что оказывает влияние на катодные и анодные процессы.

Физические и химические методы исследования питтинговой коррозии не позволяют установить взаимосвязь влияния факторов на процесс образования питтингов [140] в отличие от электрохимических методов оценки стойкости металлов к питтинговой коррозии. Конечно, электрохимические методы оценки сложнее и менее производительны, но позволяют определять характеристики

стойкости сталей против ПК практически в любой реальной и модельной агрессивной среде. Исследование пассивности и ПК в присутствии ионов Cl^- сопряжено с трудностями, так как система электрохимически неустойчива, и поддержание постоянного потенциала или плотности тока становится проблемой, особенно в средах с низкой удельной электропроводностью, что нередко в условиях эксплуатации. Электрохимические методы позволяют проводить мониторинг состояния поверхности проактивного характера, т. е. до начала процесса питтинговой коррозии [141].

Потенциал питтингообразования применяют как индикатор питтингостойкости [142, 143]. При этом значении потенциала происходит при большой концентрации ионов Cl^- прекращение пассивности металла. В [144] впервые использован термин «потенциал питтингообразования» (E_{pit}). Однако единого метода определения его нет. Либо это потенциал, больше которого начинается рост стабильного питтинга, либо потенциал, необходимый для удерживания солевой пленки в питтинге, либо потенциал, при котором состав раствора в питтинге значительно агрессивен и позволяет обеспечить локальную неустойчивость пассивной пленки, с тем чтобы не возникла репассивация.

В работе [145] введено понятие «потенциал репассивации» (E_{rp}). Это потенциал, меньше значения, которого не образуются ни метастабильные, ни стабильные питтинги, однако могут распространяться имеющиеся питтинги. При этом авторы предположили, что потенциал репассивации есть минимальный потенциал, необходимый для наличия критической среды в динамичном питтинге, имеющий отрицательный знак и меньше по модулю коррозионного потенциала. Авторы [146] замечают, что коррозионный потенциал меняется в процессе испытаний металла в коррозионной среде. Данные по E_{pit} и E_{rp} различаются при различных методах их измерения.

Согласно анодным поляризационным кривым потенциал питтингообразования сопровождается резким увеличением тока, а потенциал репассивации – уменьшением тока за счет репассивации питтингов [147]. E_{pit}

увеличивается с ростом скорости развертки потенциала и зависит от качества обработки поверхности. При измерении потенциостатическими методами установлено, что увеличение положительного значения E_{pit} сопровождается уменьшением времени до начала питтинговой коррозии [148]. В работе [149] установлено, что E_{pit} для нержавеющей стали коррелирует со значениями E_{tr} . На потенциал питтингообразования влияет сопротивление анионов активаторов и присутствие ингибиторов в электролите, в то время как pH среды практически не оказывает никакого влияния. На потенциал репассивации оказывают влияние число активных компонентов, скорость развертки, и он уменьшается с ростом глубины питтинга. В связи с этим при определении E_{tr} на поверхности при больших значениях глубины питтинга его величина может быть занижена [150,151]. В настоящее время описание природы E_{pit} основывается на стохастической природе [152,153].

Для установления характерных потенциалов при питтинговой коррозии используются электрохимические методы: потенциодинамический [154], потенциостатический [155, 156], гальваностатический [157], электрохимического шума и т. д. [158–161].

В гальваностатическом методе с применением поляризации положительные данные по базисам питтингостойкости коррелируют с устойчивой пассивацией материала, т. е. в этом случае питтинговой коррозии не может быть. Увеличение положительного базиса питтингостойкости приводит к расширению области данных по значению потенциалов, сохраняющих пассивное состояние. Уменьшение зависимости положительного базиса питтингостойкости от варьирования факторов коррозионной системы приводит к увеличению надежности прогноза при неполных данных о системе.

Потенциодинамический метод используется для получения информации о взаимодействии процессов адсорбции, образования зародышей питтингов, их роста и репассивации [162]. Резкий рост тока на хроноамперограммах связывают с пороговым потенциалом питтингообразования. Зависимость полученных значений

от скорости развертки приводит к разнице в сотни милливольт между критическим потенциалом и пороговым потенциалом питтингообразования [163, 164].

С помощью метода потенциостатической поляризации [165, 166] исследован механизм формирования питтингов на низколегированных сталях. Анализ полученных экспериментальных данных проводился посредством разложения сигналов по ряду Фурье при воздействии автоколебательных токов. При этом установлены характерные резонансные частоты, соответствующие различным стадиям процесса питтингообразования.

В научной публикации [152] предложена методика анализа питтинговой коррозии, базирующаяся на разложении функциональной зависимости между коррозионным потенциалом и амплитудой колебаний данного потенциала или иными частотными характеристиками. Результаты исследования предложено использовать для оценки устойчивости/неустойчивости протекающих коррозионных процессов. Проведен анализ питтинговой коррозии путем разложения в ряд Фурье изменения коррозионного потенциала в зависимости от частоты или амплитуды колебания потенциала [152].

Подход, предложенный в работе [167], предполагает использование трех граничных значений потенциалов – основного и двух дополнительных. При этом за основное значение принимается минимальный гальваностатический базис питтингостойкости, представляющий разность между гальваностатическим и коррозионным потенциалом. Предполагается, что указанный минимум гальваностатического потенциала позволяет определить начало процесса коррозии. Дополнительные граничные потенциалы ΔE_b и ΔE_{rp} устанавливаются на основе E_{pit} и E_{rp} . Первый фиксирует область роста питтингов при повышении потенциала, второй – зону стабилизации после снижения потенциала. Однако эти базисы не всегда достоверно определяют границы питтингостойкости металлов вследствие вариативности потенциалов, зависящих от метода определения и нестабильности во времени. Этот метод не обеспечивает исчерпывающего объяснения природы возникновения питтингов, в том числе пульсаций

электрического тока, которые являются характерным индикатором питтингового поражения поверхности металла.

Прогноз границы питтингостойкости нержавеющих сталей за счет формирования солевой пленки предложен в [42]. При этом на потенциал образования солевой пленки $E_{сп}$ практически не оказывают влияния рН раствора и концентрация хлоридов. Этот потенциал положительнее фладе-потенциала и отрицательнее E_{pit} , в связи с чем $E_{сп}$ может служить граничным потенциалом, поскольку он обладает термодинамическим смыслом – это потенциал анионной активации металла, когда образуется равновесное состояние между металлом и солевой пленкой. Недостаток – сложность метода определения. Дополнительным критерием питтингостойкости, не связанным с условием поляризации, в [168] рассматривается критическая плотность внутри питтинга с крышкой, так как она устанавливает условия возникновения солевой пленки.

Метод импедансной спектроскопии активно применяется в исследованиях ПК [169–171]. Метод электрохимического импеданса демонстрирует значительный исследовательский потенциал применительно к процессам коррозионного разрушения металлов [172–174]. Поскольку формирование двойного электрического слоя обусловлено не чисто емкостными условиями образования питтингов, интерпретация экспериментальных результатов оказывается затруднительной и требует привлечения специализированных методов анализа данных электрохимической импеданс-спектроскопии. Методы контроля коррозии, базирующиеся исключительно на применении традиционных подходов электрохимического импеданса, недостаточно эффективны и нуждаются в совершенствовании. Перспективным подходом для преодоления указанных ограничений представляется использование нейронных сетей, что позволит повысить точность диагностики питтинга [175].

1.4.2 Методы непрерывного коррозионного мониторинга

Методы опережающего мониторинга активно используются для прогнозирования ПК [176,177]. Предложен способ, основанный на регистрации скачка тока в образцах-свидетелях при смещении потенциала в положительную сторону. В работе [177] представлена методика непрерывного магнитного коррозионного мониторинга энергетического оборудования с помощью сенсора, реализующего эффект гигантского магнитного импеданса, направленная на повышение уровня безопасности объектов атомной энергетики. Следует отметить, что предлагаемая технология была экспериментально проверена исключительно в условиях лабораторных испытаний.

В работе [178] предложен метод определения коррозионного потенциала ядерных топливных стержней посредством измерения электрического тока, протекающего между двумя установленными датчиками. Предложенный подход позволяет прогнозировать коррозионное повреждение резервуаров, содержащих эти элементы. Согласно данной методике, для резервуара с незначительными признаками коррозионного повреждения характерны значения электродных потенциалов, близкие к $-1,0$ В, тогда как резервуар с выраженными коррозионными дефектами будет иметь потенциалы, близкие к потенциалу свободной коррозии, т. е. $-0,7$ В.

Большинство исследований в области непрерывного мониторинга основаны главным образом на обнаружении потенциальных и текущих переходных процессов, которые связаны с локальными явлениями коррозии. Однако полученная информация ограничивается только качественной оценкой коррозионного поведения, т.е. указанием вероятности возникновения локализованной коррозии. Оценка серьезности локализованного повреждения основывается главным образом на физическом измерении глубины питтинга с использованием весовых коэффициентов и периодических методов неразрушающего контроля для обнаружения дефектов поверхности. Методика

требует тщательного и систематического анализа в количественном определении мест питтинговой коррозии, что является трудноисполнимым ввиду стохастичности процесса питтинговой коррозии [179].

Сравнительная электрохимическая оценка питтингостойкости начиная с 30-х годов основывается на выявлении некоторых потенциалов, разделяющих области питтинговой коррозии и пассивности. Однако до сих пор нет единого мнения о классификационных признаках этих потенциалов и, следовательно, о методах их определения, хотя большинство специалистов в этой области считают верным такой подход. Это связано с тем, что невозможно определить один граничный потенциал при питтинговой коррозии в связи с тем, что в реальных условиях зарождение, рост стабильного питтинга, его репассивация характеризуются своими потенциалами, которые могут совпадать лишь в отдельных случаях. При этом унификация данных методов возможна лишь при их совместном применении.

При разработке методов мониторинга питтинговой коррозии остается нерешенным ряд вопросов (режим диагностирования и его параметры), что делает исследования в данной области актуальными.

1.5 Методы модификации поверхностных слоев нержавеющей сталей

1.5.1 Общая классификация методов модификации

Методы обработки поверхности играют ключевую роль в поведении локальной коррозии нержавеющей сталей: гладкие поверхности с однородным пассивным слоем обладают лучшей коррозионной стойкостью [180]. Вопросы модификации поверхности очень актуальны, поскольку свойства поверхности обычно неудовлетворительны с точки зрения смачиваемости, адгезии, коррозионной стойкости [181,182].

Состояние поверхности нержавеющей сталей является одним из ключевых параметров, определяющих склонность сталей к питтинговой коррозии [183].

Наиболее распространенными дефектами поверхности стали являются: царапины, которые допускают попадание реагентов или загрязняющих веществ сквозь оксидный слой; неметаллические включения, которые могут выступать в качестве предпочтительных мест для инициирования питтинговой коррозии [184]; оксидные пленки в зонах воздействия высоких температур во время сварки, которые толще, чем обычный пассивный слой оксида хрома на нержавеющей стали, что приводит к истощению хрома под ним, а следовательно, и к снижению присущей ему коррозионной стойкости.

Для модификации металлов и сплавов используют различные методы обработки, такие как химическое и физическое осаждение из паровой фазы, химическое травление, электроосаждение или нанесение из неравновесных газовых сред, особенно газообразной плазмы [185, 186]. Хотя данные методы модификации широко изучались, однако механизмы взаимодействия между реакционноспособными газообразными частицами и твердыми материалами все еще недостаточно поняты.

Хорошо зарекомендовавшие себя технологии модификации сталей постоянно совершенствуются благодаря новым разработкам в области сенсорных технологий, компьютеризированного управления и конструкций печей.

Так, Беллом была предложена систематизированная классификация и определены соответствующие интервалы толщин поверхностных слоев, обусловленные применением различных методов модификации стальных поверхностей [187]. В данной системе выделяются четыре класса обработки поверхности: нанесение покрытий, имплантация, термохимическая и термическая обработка.

Ключом к правильному выбору методов модификации поверхности является определение требований к производительности для данной системы материалов с модифицированной поверхностью. Необходимо учитывать не только свойства поверхности, но также свойства подложки и границы раздела между поверхностью и подложкой. В некоторых системах происходит постепенное изменение свойств

между поверхностью и внутренней частью, как, например, в азотированных и науглероживаемых компонентах, в то время как в других происходит резкое изменение. Такие характеристики могут существенно влиять на производительность оборудования с модифицированной поверхностью. Выбор подходящих методов модификации поверхности и последующая интеграция обработки поверхности в производство относится к технической области проектирования поверхностей [187].

Требования к производительности систем с поверхностной модификацией могут различаться. Многие из этих требований основаны на сложных взаимодействиях между применяемыми статическими и циклическими напряженными состояниями, и градиентами в структурах и свойствах систем с модифицированной поверхностью. Выявление механизмов этих взаимодействий изучено недостаточно и является активной областью исследований. Возрастающая распространенность технологий поверхностной модификации обуславливает необходимость разработки новых методов оценки характеристик поверхности и свойств таких покрытий.

Методы модификации изменяют свойства металлов: устойчивость к коррозии и износу, шероховатость, механическую или усталостную стойкость, гидрофобность, олеофильность, термические (при воздействии низких или высоких температур), магнитные, электрические или оптические при определенном воздействии. Чтобы улучшить эти свойства металлов и сплавов, необходимо применить стратегию модификации поверхности, основанную на воздействии на металл, которое обеспечит эти свойства или функционализирует его поверхность в соответствии со сложными требованиями [188–191].

1.5.2 Механические и электрофизические методы обработки материалов

Механические методы включают поверхностное шлифование, полирование и дробеструйную обработку [192]. Эти методы приводят к удалению

поверхностных загрязнений, а также естественного пассивного слоя из нержавеющей стали. Однако после применения механических методов требуется дополнительная стадия химической пассивации для восстановления коррозионной стойкости.

Электрофизические методы модификации материалов [193–195] основаны на воздействии на поверхность изделий непосредственно газовых разрядов и их плазменных струй, электромагнитного поля, включая высокоэнергетические импульсы магнитострикционного эффекта, электронное и оптические излучения. В связи с этим процессы, связанные с химическим, тепловым и механическим взаимодействием, происходят непосредственно в рабочей зоне. Основным недостатком электрофизических методов являются: повышенные затраты электроэнергии, специальные требования к эксплуатации оборудования, особые требования к источникам питания, существенные габаритные размеры.

Наплавка обеспечивает нанесение металла на поверхность изделия, который, оплавляясь, образует практически единое целое с основной поверхностью. Применяется как в России, так и во всём мире в атомной промышленности, судостроении, двигателестроении как при производстве новых изделий, так в ходе ремонта. Наплавка позволяет повысить износостойкость, однако этот метод требует дополнительной механообработки, а иногда и термической обработки, так как в поверхностном слое происходит изменение химического состава, повышается шероховатость, формируются растягивающие напряжения. Также к недостаткам метода можно отнести деформацию особенно тонкостенных изделий, имеющих малые размеры. Наблюдаемая неоднородность физико-механических свойств поверхностного слоя исследуемого изделия вследствие процесса наплавления сопоставима с характеристиками аналогичных зон термического влияния при выполнении сварки, тогда как метод газотермического напыления обеспечивает формирование покрытия с ограниченной номенклатурой легирующих элементов, определяющих химический состав основы наплавленного металла.

Ионно-плазменные методы нанесения покрытий позволяют формировать износостойкие жаропрочные покрытия из карбидов и нитридов металлов [196–198]. При этом толщина покрытия составляет в среднем 5 мкм, микротвёрдого – до 20 ГПА. Однако для обеспечения высокой адгезионной прочности требуется достаточно высокая температура – 400–500 °С. При этом шероховатость поверхности повышается до 1 мкм. Применяются, особенно за рубежом, близкие по своим параметрам такие методы, как реактивное электронно-лучевое нанесение покрытий из плазменной фазы и ионное распыление с магнитронной системой.

Азотирование – технология обработки поверхности, при которой азот проникает в металлические поверхности и образует нитриды для повышения механической твердости и износостойкости. Азотирование нержавеющей стали затруднено из-за высокой энергии активации для диффузии азота и наличия пленки оксида хрома, препятствующей диффузии азота. Чтобы ускорить диффузию азота, обычный процесс азотирования газом выполняется при температуре выше 500 °С, что приводит к образованию осадков нитрида хрома и снижению содержания хрома в матрице, а, следовательно, и к снижению коррозионной стойкости [199]. В отличие от обычного процесса азотирования, плазменное азотирование можно проводить при относительно низкой температуре, обычно ниже 450 °С. Такая температура выгодна, поскольку позволяет избежать образования нитрида хрома и тем самым повысить механическую твердость без уменьшения коррозионной стойкости. К недостаткам этого метода можно отнести следующие: большая длительность процесса насыщения (до 100 ч); высокая хрупкость поверхностного слоя; нестабильность результатов азотирования при его реализации в промышленности.

При лазерной модификации используются сверхвысокие скорости нагрева, а именно до 10^4 – 10^5 К/с [200], что обуславливает образование теплового потока, позволяющего интенсивно нагревать или расплавлять поверхность изделия [201, 202].

Сущность модификации поверхности методом электроискрового

легирования заключается в нанесении материала анода при искровом разряде в контролируемой атмосфере на изделие, которое играет роль катода, в результате чего на нем формируется слой, характеризующийся высокой твердостью, износостойкостью и повышенными коррозионными свойствами [203–206]. Главным недостатком данного метода является необходимость механической обработки после нанесения покрытий.

Суть метода формирования покрытий с помощью газотермического напыления заключается в следующем. Высокоскоростная струя, имеющая температуру плазмы, переносит частицы порошка либо в высоко нагретом состоянии, либо в виде расплава. Осаждение сопровождается ударом с поверхностью изделия. Широко применяется в энергетике, машиностроении, автомобильной и химической промышленности [207]. К недостаткам данного метода относится большой расход материала при небольших размерах изделий, т. е. небольшой коэффициент использования порошка, вредные условия при нанесении покрытий как при предварительной подготовке изделия перед напылением (пескоструйная или дробеструйная обработка), так и при непосредственном напылении за счет задымления и выделения вредных газов. При этом адгезионная прочность поверхности ниже, чем при наплавке.

Анализ характеристик изделий, изменяющихся при различных методах модификации поверхностного слоя, представлены в Приложении А. Как видно из таблицы, все вышеперечисленные методы имеют определенные ограничения, в первую очередь они не позволяют одновременно повышать прочностные характеристики и коррозионную стойкость поверхности, удалять трещиноватые и рельефные слои [208].

1.5.3 Модификация с помощью плазмохимической обработки

Плазменное азотирование является одним из наиболее широко используемых передовых методов модификации поверхности, применяемых к сталям.

Азотирование представляет собой технологический процесс химико-термической модификации поверхностного слоя металлов за счет создания диффузионного насыщения при 500 - 600 °С (низкотемпературное азотирование). Азотированию подвергают стали перлитного, ферритного и аустенитного классов, а также чугуны. В последние годы все шире применяется высокотемпературное азотирование (600–1200 °С) ферритных и аустенитных сталей и тугоплавких металлов (Ti, Mo, Nb, V и др.). Поверхности сталей, модифицированные методом азотирования, характеризуются повышенной твердостью, не изменяющейся при термообработке вплоть до температур порядка 400–450 °С включительно, износостойкостью и низкой склонностью к задирам. Процесс азотирования увеличивает предел выносливости стали, кавитационную стойкость, а также значительно улучшает коррозионную стойкость материала в условиях атмосферы, контакта с пресноводной средой и водяным паром [209–213].

В исследовании [214] была осуществлена процедура низкотемпературного азотирования аустенитной хромоникелевой стали марки AISI 316L (03X17H14M3) с использованием лабораторной печи с псевдоожиженным слоем частиц. Азотирование проводилось в интервале температур от 400 до 500 °С. Однако было установлено, что коррозионные свойства обработанных азотом поверхностей значительно отличаются от результатов, полученных при азотировании в условиях низкотемпературной плазмы. Эта диспропорция объясняется формированием оксидов железа и загрязнением поверхности вследствие особенностей реализации технологии с применением псевдоожиженного процесса.

Для аустенитных нержавеющей сталей разработан новый процесс обработки поверхности плазмой для достижения комбинированного повышения износостойкости и коррозионной стойкости. В процессе в качестве основного легирующего вещества используется углерод в тлеющем разряде плазмы, способствующем диффузии его на поверхности различных аустенитных нержавеющей сталей и образованию слоя без осадка, перенасыщенного углеродом, при относительно низких температурах. Этот процесс низкотемпературного

плазменного поверхностного легирования позволяет получить поверхностный слой толщиной в несколько десятков микрон, обладающий высокой твердостью, отличной износостойкостью и коррозионной стойкостью [215].

Результаты экспериментов по кинетике низкотемпературного науглероживания мартенситной нержавеющей стали с помощью плазмы представлены в [216]. Слой, по-видимому, не содержащий осадков, может быть получен только при достаточно низкой температуре обработки (≤ 723 K) и достаточно коротком времени (≤ 12 ч).

Низкотемпературная плазменная цементация исследована с целью определения влияния газовой смеси и скорости потока на свойства поверхности образцов мартенситной нержавеющей стали марки AISI 420 (30X13) [217]. Плазменную цементацию проводили для газовых смесей 20 % Ar + 80 % H₂, содержащих CH₄ от 0,25 до 1,00 %, и скорости потока газа в диапазоне от $1,67 \times 10,6$ до $6,68 \times 10,6$ Нм³/с. Результаты исследования указывают на наличие тонкого твердого внешнего слоя и обогащенного углеродом мартенситного диффузионного слоя. Показано, что важную роль в кинетике процесса играет состав газовой смеси. Изучено совместное воздействие методов поверхностной нанокристаллизации с помощью обработки поверхности механическим истиранием и последующего плазменного азотирования на механические свойства аустенитной нержавеющей стали медицинского класса.

Благодаря своим превосходным механическим свойствам и высокой коррозионной стойкости в водных средах дуплексные нержавеющие стали являются предпочтительным материалом для оборудования, используемого в морской, газовой и нефтяной промышленности [218].

Ионно-плазменное насыщение поверхностного слоя атомами внедрения (в частности, азотом) является перспективным методом модификации структуры и фазового состава поверхностных слоев аустенитных нержавеющих сталей [219].

1.5.4. Химическая и электрохимическая модификация поверхности

Травление и химическая пассивация представляют собой методы обработки поверхности в растворах кислот (смеси азотной и плавиковой кислот) для удаления загрязнений [220]. Химическая пассивация в растворах бихромата калия, хромового ангидрида приводит к образованию богатого хромом и однородного пассивного слоя на поверхности нержавеющей стали, демонстрирующего лучшую коррозионную стойкость по сравнению с самопассивированными нержавеющими сталями воздухом. Однако этот процесс сложен для обработки, поскольку травильный раствор, являясь коррозионным, образует в качестве отходов шлам. Кроме того, водородное охрупчивание представляет проблему для некоторых сплавов.

Электролитическая полировка – электрохимический процесс, в ходе которого происходит удаление материалов ион за ионом с металлической поверхности путем анодной поляризации в концентрированном растворе кислоты. Поверхности сталей, подвергшихся электролитической полировке, кроме того, что приобретают гладкую поверхность, которая способствует снижению трения и износа, характеризуются улучшенной коррозионной стойкостью, благодаря удалению дефектов поверхности, таких как заусенцы и неметаллические включения. Кроме того, образуется пассивный слой, богатый хромом. Однако этот метод имеет свои недостатки. Так, сложность полирования обусловлена необходимостью приготовления индивидуального раствора для обработки деталей из разных сталей и регулирования величины подаваемого тока. Поскольку электролит обладает низким сроком эксплуатации, его необходимо периодически обновлять, что приводит к дополнительным денежным расходам.

Химическое травление – процесс, в котором используется химический раствор для взаимодействия/удаления нежелательных частей материалов. В последнее время химическое травление стало использоваться для придания шероховатости поверхностям нержавеющей сталей [221–222]. Однако в данном

методе относительно сложно систематически контролировать структуру поверхности. Кроме того, повреждение пассивных слоев и образование слоистых отложений на поверхностях нержавеющей стали во время процесса химического травления могут привести к коррозии и высокой износостойкости.

Электрохимическое травление представляет собой физико-химический метод обработки материалов, основанный на взаимодействии компонентов обрабатываемого изделия (анод), раствора электролита и внешнего источника электропитания. Электрохимическая либо химическая обработка межзеренных границ представляет собой общепринятый методический подход в металлургии при исследовании гранулометрического состава и кристаллографической ориентации индивидуальных зерен поликристаллических материалов. В дополнение к металлургическому применению электрохимическое травление может быть использовано в качестве процесса модификации поверхности нержавеющей сталей посредством целенаправленного воздействия на структуру приповерхностного слоя материала. Стовер и коллеги [223] применили метод электрохимического травления на нержавеющей стали с целью увеличения удельной поверхностной площади и емкостных характеристик электрода. В работе [224] показано, что процесс электрохимического травления может быть использован для одновременного улучшения смачивающих и коррозионных свойств нержавеющей стали.

Одним из способов повышения устойчивости пассивного состояния нержавеющей сталей является электрохимическая модификация.

Влияние электрохимической обработки церием на характеристики нержавеющей стали марки 316L (03X17H13M2) детально рассмотрено в источнике [225]. Снижение скорости реакции восстановления кислорода наблюдалось при обработке нержавеющей сталей путем погружения в церийсодержащие растворы при повышенных температурах с последующей поляризацией в глубокой катодной области. Анализ полученных результатов показал снижение величины плотности пассивного тока, возрастание значений поляризационного сопротивления и

увеличение потенциалов питтинговой коррозии. Это очевидное увеличение стойкости к точечной атаке было связано с растворением включений MnS во время обработки кипячением, что привело к образованию поверхностей с более низкой плотностью зарождения питтингов. Тем не менее отмечено, что этот эффект катодного ингибирования уменьшается при долговременной экспозиции обработанного электрода в хлоридсодержащих растворах.

В работе [226] были реализованы исследования, направленные на изучение эффектов микроструктурных модификаций путем воздействия лазерного излучения и вторичного текстурирования с помощью электрохимических процессов. Электрохимическую струйную обработку проводили на стали, подвергнутой предварительной лазерной обработке. Экспериментально установлено, шероховатость обработанной поверхности увеличивается с 0,45 мкм для исходных материалов до приблизительно 18 мкм для объектов, подвергнутых экстремальной предварительной лазерной обработке.

Улучшение стойкости к питтинговой коррозии нержавеющей стали марки 316LVM (03X17H13AM3) может быть достигнуто за счет электрохимического формирования защитных пассивных оксидных пленок на поверхности материала в условиях циклической потенциодинамической поляризации. Высокая стойкость к питтинговой коррозии электрохимически сформированных пленок обусловлена их специфическими полупроводниковыми свойствами. Образующийся наружный оксидный слой, обогащенный $Cr(VI)$, проявляет выраженные катионселективные свойства, что способствует повышению устойчивости пленки к возникновению очагов точечной коррозии.

Нержавеющую сталь марки L304 (08X18H10) подвергали электрохимической модификации потенциостатическими и потенциодинамическими методами (треугольные и прямоугольные потенциометрические программы). Установлено, что наиболее выраженное увеличение толщины слоя поверхностного оксида достигнуто за счет использования модификации прямоугольного типа. Однако оксид,

сформировавшийся в результате этой процедуры, проявлял более низкую стабильность по сравнению с оксидом, полученным с помощью треугольной программы «потенциал-время», который был намного более стабильным ввиду незавершенного восстановления оксида хрома.

Клейтон с коллегами [227] описали процесс электрохимического азотирования поверхности изделий из нержавеющей стали. В ходе экспериментов сначала удаляли образовавшуюся на воздухе оксидную пленку на образцах сплава путем обработки раствором хлористоводородной кислоты (HCl) с добавлением натриевой соли азотистой кислоты (NaNO₃). С целью предотвращения вторичного образования оксидов в процессе взаимодействия с воздухом образец транспортировали в раствор HCl + NaNO₃ в среде аргона (Ar). По завершении пропускания через систему полного электрического заряда величиной 750 мкКл/см² с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружено образование от одного до трех монослоев поверхностных нитридов.

В [228] было осуществлено электрическое азотирование нержавеющей стали марки AISI 436 (12X17B) при комнатной температуре. Сформировавшаяся в результате обработки азотированная поверхность продемонстрировала очень низкое сопротивление межфазному контакту и превосходную коррозионную стойкость в имитируемых средах полимерных электролитных мембранных топливных элементов.

При обработке поверхностного слоя используются следующие режимы поляризации: потенциостатический, потенциодинамический циклами, импульсный. Анализ экспериментальных результатов свидетельствует о значительном увеличении потенциала питтингообразования при обработке нержавеющей стали в условиях гальваностатического и гальванодинамического режимов поляризации в растворах хлоридов [161, 172].

Электрохимическую модификацию поверхности электродов из коррозионностойкой стали марки 304 (06X18H11) проводили в потенциостатическом режиме поляризации, характеризующемся ростом оксидной

пленки согласно логарифмическому закону. При этом в диапазоне потенциалов от $-0,2$ до $+0,8$ В наблюдались типичные анодные поляризационные кривые, включающие участки активно-пассивного перехода, стабильную область пассивации и зону транспассивности.

Электрод, выполненный из стали марки 304 (06X18H11), был обработан 1М раствором NaOH в режиме циклической вольтамперометрии. В ходе исследования было выявлено образование на рабочей поверхности электрода оксидной пленки, что зафиксировано появлением анодного пика окисления гидроокиси железа на ВАК. Изучение токов позволило установить, что сформированная оксидная пленка находится в устойчивом состоянии в диапазоне потенциалов восстановления железа от $0,2$ до $-0,75$ В и вплоть до предельного значения восстановления железа, равного $-0,8$ В.

Увеличение коррозионной стойкости пассивирующихся нержавеющей сталей с помощью метода катодного легирования при электролитическом нанесении локализованных палладиевых нанопокровов описано в [229]. Экспериментально установлено, что потенциал коррозии E_{cor} смещается в положительную область на $0,15$ В относительно электрода сравнения для стали марки AISI321 (08X18H10T) в электролите $0,1$ М раствора NaCl с добавлением $0,1$ % Pd при гальваностатическом режиме 1 мкА/см^2 и частоте $0,06$ Гц. Для среды, содержащей ионы Cl, целесообразно использовать поляризацию малыми электрическими токами, основывающуюся на детальном анализе протекания локальных процессов на пассивирующихся сталях, сопровождаемых образованием локальных очагов растворения в субмикронном диапазоне. При этом применение низкочастотной составляющей необходимо ввиду гипотезы о появлении фаз нулевой размерности в виде ансамблей атомов стали, сгруппированных вблизи дефектов микроструктуры, возникающих в течение катодного полупериода (при максимуме тока отрицательной направленности) в растворах.

Анализ имеющейся научной литературы относительно питтинговой коррозии и локального растворения сплавов, характеризующихся способностью к

пассивации в условиях как стационарной, так и динамической (нестационарной) поляризаций, свидетельствует о целесообразности интенсификации фундаментальных и прикладных исследований в сфере разработки усовершенствованных технологий электрохимического воздействия на поверхность высоколегированных нержавеющей сталей с целью повышения эффективности защитных мер против очагового коррозионного поражения посредством оптимизации методов обработки, усовершенствования средств электрохимической защиты, повышения точности экспресс-анализа состояния поверхностных слоев и внедрения современных подходов к мониторингу коррозионной устойчивости материалов в процессе пассивирования.

Поскольку коррозия – процесс поверхностный, то ее действие зависит от микроструктуры и состава поверхностных слоев. Соответствующей модификацией этих слоев можно улучшить коррозионную стойкость изделий. Применение плазменного азотирования при температурах ниже 450 °С эффективно в плане повышения твердости и коррозионной стойкости, так как образуется метастабильная фаза «обогащенный азотом аустенит γ_N без преципитатов нитрида хрома». Эта фаза отличается высокой твердостью (22 ГПа) и высокой способностью выдерживать механическую нагрузку.

1.6 Заключение по литературному обзору

Нержавеющие стали представляют собой большую группу сплавов, отличающихся широким спектром химических составов, включающих множество различных элементов. Они широко используются в химической промышленности, где причиной отказа оборудования до 90 % приходится именно на ПК, в частности в химико-фармацевтической отрасли и в производстве теплообменного оборудования – до 20 %. В настоящее время результаты исследования механизма и стадийности ПК, скорости роста питтинга, процесса ПК с образованием солевой пленки, формы и морфологии роста питтинга систематизированы недостаточно,

поэтому данные невозможно обобщить по каким-то определенным признакам, что затрудняет разработку новых подходов в мониторинге и прогнозировании питтинговой коррозии, поскольку методы изучения кинетики развития питтингов основываются на физических моделях питтингов, в основу которых положен стохастический принцип. Поэтому для разработки научных основ прогнозирования и мониторинга электрохимических процессов локального растворения нержавеющей стали необходимо комплексное исследование вопроса моделирования процесса ПК. При этом наибольший интерес представляет разработка системного подхода к моделированию процесса питтинговой коррозии, ввиду большого разнообразия предложенных моделей. Как следует из обзора научных исследований, посвященных данной тематике, рассмотренные модели в основном описывают процессы на качественном уровне, используя коэффициенты только для определенных сталей. Поэтому представляет интерес разработка модели, имеющей не только качественное, но и количественное согласование с экспериментом. При разработке методов мониторинга питтинговой коррозии остаются нерешенными ряд вопросов, что открывает новые возможности для их совершенствования, в частности за счет использования нестационарного электрического режима. Актуальна разработка принципов выбора параметров режима мониторинга, которые, по нашему мнению, могут основываться на значениях характеристических частот процесса питтинговой коррозии.

Методы обработки поверхности играют ключевую роль в поведении локальной коррозии нержавеющей стали. А поскольку коррозия – процесс поверхностный, то ее действие зависит от микроструктуры и состава поверхностных слоев. Следовательно, соответствующей модификацией этих слоев можно улучшить коррозионную стойкость изделий. Ключом к правильному выбору методов модификации поверхности является определение требований к производительности данной системы материалов с модифицированной поверхностью. Необходимо учитывать не только свойства поверхности, но также свойства подложки и границы раздела между поверхностью и подложкой. Многие

из этих требований основаны на сложных взаимодействиях между применяемыми статическими и циклическими напряженными состояниями, и градиентами в структурах и свойствах систем с модифицированной поверхностью. Выявление механизмов этих взаимодействий является активной областью исследований. Расширяющаяся область применения методов модификации поверхности требует разработки новых методов оценки характеристик поверхности и свойств таких покрытий.

Плазменное азотирование показало себя как один из широко используемых передовых методов модификации поверхности сталей. Технология неравновесной низкотемпературной плазмы стала центром исследований благодаря высокой эффективности, низкому энергопотреблению, простоте эксплуатации, снижению продолжительности обработки поверхности. Ионно-плазменное насыщение поверхностного слоя атомами внедрения (в частности, азотом) является перспективным методом модификации структуры и фазового состава поверхностных слоев аустенитных нержавеющей сталей. При применении плазменного азотирования при температурах ниже 450 °С повышаются твердость и коррозионная стойкость в результате образования метастабильной фазы «обогащенный азотом аустенит γ_N без преципитатов нитрида хрома».

Таким образом, проведенный анализ литературных данных по теме исследования закономерностей питтинговой коррозии нержавеющей сталей, вопросов моделирования, прогнозирования, мониторинга ПК и методов модификации поверхностных слоев НС показал, что развитие научно-технологических основ прогнозирования динамики ПК на основе электрохимического мониторинга, моделирование процесса питтингообразования и разработка комбинированной технологии модификации поверхности хромоникелевых сталей для повышения коррозионной стойкости изделий медико-инструментальной промышленности является актуальной задачей.

Глава 2. МЕТОДИКА, МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе обоснован выбор и приведено описание исследуемых сталей, методов и средств исследования процессов локальной коррозии. Для решения поставленных задач применен комплекс современных методик исследований, методов статистической обработки и моделирования результатов эксперимента. Описана высокочастотная емкостная плазменная установка, используемая в процессах модификации исследуемых сталей. Приведена методика сравнительных коррозионных испытаний модифицированных медицинских инструментов.

2.1 Исследуемые материалы и среды

В качестве объектов исследования выбраны наиболее распространённые в медико-инструментальной промышленности хромоникелевые стали двух групп: аустенитные (12X18H10T, 10X17H13M2T) и аустенитно-ферритные (08X22H6T, 08X21H6M2T). Выбор этих сплавов был осуществлен в силу следующих соображений: во-первых, эти материалы должны широко использоваться; во-вторых, для проверки общности полученных результатов необходимо наибольшее различие между изучаемыми материалами по химическому составу и строению; в-третьих, сплав должен быть устойчив к питтинговой коррозии. Химический состав хромоникелевых сплавов устанавливали на РФА X-STRATA 980 (табл. 2.1).

Разработанные технологические процессы обработки поверхности отработывали на следующих группах медицинских инструментов [ГОСТ 19126-2007]:

- режущие хирургические инструменты (ножницы с узкими закругленными лезвиями вертикально изогнутые, 175 мм);
- зажимные не режущие инструменты (иглодержатель общехирургический, 200 мм; зажим кровоостанавливающий 1×2 зубчатый прямой, 205 мм; пинцет анатомический общего назначения 250×2,5 мм);

- зондирующие инструменты (элеватор надкостницы, 180мм; трубка, отсасывающая с отверстием регулировки потока, с оливой, 195мм; ретрактор, 165мм; канюля промывающая изогнутая под углом 90°, 125 мм).

Исследования проводили в средах, содержащих хлорид натрия (0,01; 0,1; 0,5 моль/л), дополнительные окислители – гексацианоферрат калия(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ (0,003; 0,03; 0,122 моль/л) и бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (0,001; 0,01; 0,02 моль/л). Растворы готовили из химически чистых или чистых для анализа химреактивов на основе дистиллята воды, дважды прошедшего обработку.

Гексацианоферрат калия (III) $K_3[Fe(CN)_6]$ применяли как комплексообразователь. Его ионы при наличии O_2 стимулируют процесс разрушения сплавов, превращая их в комплексные ионы.

Бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ способствует развитию коррозии за счет значительной окислительной способности ($E_{ок-восс} = +1,33$ В) и при незначительной концентрации (менее 0,03 моль/л) в хлоридном растворе ускоряет процесс растворения.

Исследования велись при естественном воздухообмене без принудительного перемешивания жидкостей при температуре $T = (22 \pm 2) ^\circ C$, давлении $p = 752$ мм и влажности 40–50 %.

Марка стали	Класс стали	C*	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Cu	Mo	Ti
12X18H10T	Аустенитная коррозионно-стойкая	0,12	0,78	1,24	17,52	10,59	0,02	0,034	0,28	–	0,72
10X17H13M2T		0,10	0,79	1,4	17,69	11,44	0,02	0,033	0,29	2,24	0,67
08X22H6T	Аустенитно-ферритная коррозионно-стойкая	0,08	0,78	0,8	22,24	6,26	0,025	0,035	0,28	–	0,55
08X21H6M2T		0,08	0,77	0,75	21,55	6,42	0,025	0,034	0,25	2,37	0,39
* ГОСТ 5632-72											

2.2 Электрохимические измерения

2.2.1 Опытная установка

Исследования велись в стандартизированной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 с электродом сравнения из хлористого серебра (х.с.э.) (ЭВЛ-ИМЗ), платиновым электродом (в.э.). Рабочие электроды – прямоугольные пластинчатые образцы размером $5 \times 2 \times 0,1$ см. Испытания проводили на пяти образцах каждой марки стали.

Для мониторинга применялась систем из трех электродов: рабочего, вспомогательного и электрода сравнения. Два первых – из одного материала, а третий – из хлористого серебра. Для подготовки к электрохимическим исследованиям поверхность шлифовали наждачной бумагой с абразивной зернистостью Р 100–Р 40 (ГОСТ Р 52381-2005) до гладкости и блеска (шероховатость $R_a = (0,2 \pm 0,01)$ мкм) и обрабатывали по ГОСТ 9.912-89.

Опытная установка для электрохимических измерений, включая исследования с наложением частоты f , состоит из IPC-Pro (потенциостат-гальваностат), анализатора частотного отклика FRA, Г6-27 (устройство для генерирования сигналов специальной формы). Погрешность тока при измерении поляризующей составляющей равна ± 2 % на максимальном диапазоне исследования. Абсолютная погрешность потенциала для поляризующей составляющей составляет ± 5 мВ. Основная погрешность установки f : ± 2 % (0,1 Гц – 100 кГц); ± 3 % (0,001–6,1 Гц и 100 кГц–1 МГц).

Режимы электрохимических исследований: потенциостатический, гальваностатический, циклический гальваностатический и гальванодинамический.

2.2.2 Режимы электрохимических исследований

Потенциостатический метод. Для мониторинга с целью выбора порогового значения электродного потенциала $E_{\text{порог}}$ исследования проводили в режиме

анодной поляризации с интервалом 25 мВ (по 5 реализаций) от $E_{\text{cor.}}$ до E_{pit} в статическом режиме.

Потенциодинамический метод (вольтамперометрия). Для определения критерия оценки потенциальной коррозионной опасности осуществляли анализ вольтамперограмм, т. е. определяли значения токов прямого и обратного направления на ЦВА при развертке потенциала от $E_{\text{порог}}$ до E_{cor} при завершении периода поляризации в режиме мониторинга.

Гальваностатический метод. В условиях стационарной поляризации эксперименты проводились в диапазоне плотности тока $j = 0,25\text{--}5$ мкА/см². Нестационарные условия создавались путем наложения переменного тока на постоянный с частотой $f = 0,001\text{--}0,6$ Гц. Для создания циклической гальваностатической поляризации с применением импульса $t = 10\text{--}50$ с и отключения его на $10\text{--}100$ с использовали плотность тока $j = 5$ мкА/см².

Потенциалы E_{cor} , E_{pc} , E_b , $E_{\text{тр}}$ исследуемых сталей определяли в соответствии с ГОСТ 9.912-89. $\Delta E_{\text{pc}} = E_{\text{pc}} - E_{\text{cor}}$ – основной базис питтингостойкости; $\Delta E_{\text{тр}} = E_{\text{тр}} - E_{\text{cor}}$ и $\Delta E_b = E_b - E_{\text{cor}}$ – дополнительные базисы питтингостойкости.

2.3 Физико-химические методы исследования

Использованные в работе методы физико-химических исследований, такие как микроструктурный, рентгенофазовый, микроспектральный анализы, позволили дополнить и уточнить результаты электрохимических измерений.

Микроскопические исследования. Предварительное исследование поверхности образца проводили посредством металлографической микроскопии с применением оптического микроскопа MEIJI TECHNO модели IM7530 при увеличении $\times 20$ со встроенным вертикальным галогенным осветителем по Келеру мощностью 12 и 50 Вт. Для визуализации использовались объективы серии Planachrom EpiBD с увеличением $\times 5$, $\times 10$, $\times 20$, $\times 50$ и объектив Planachromate Epi LWDBD с увеличительным коэффициентом $\times 50$. Конфигурация оптической

системы – тринокулярная конструкция, окуляры – тип SWH10X с полем зрения диаметром 22 мм (наружный диаметр 30 мм).

Перед микроскопическим исследованием поверхности изучаемых образцов подверглись тщательной механической обработке до достижения уровня шероховатости $R_a = 0,1 \pm 0,01$ мкм путем последующего шлифования и полирования с использованием материалов различной степени дисперсности и специальной полирующей суспензии.

Анализ поверхности проводили на цифровом металлографическом микроскопе «Альтами МЕТ 5» (x500) и на 3D-сканирующем лазерном конфокальном микроскопе Olympus LEXT OLS4100. Диапазон измерения линейных размеров (ось Z) составляет от 0,5 до 500 мкм. Допустимая относительная погрешность измерения линейных размеров в плоскости XY ± 2 %.

Шероховатость образца после модификации поверхности измеряли с помощью цифрового сканирующего микроскопа Olympus LEXT OLS4100: автофокус, центрирование (парфокальность), подсветка, оптический зум 1x–8x (с шагом 0,1x), линзы: x2,5, x5, x10, x20, x50, x100.

Рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы. Качественный химический состав исследуемой стали в виде спектра и количественное определение проводили на рентгенофлуоресцентном анализаторе X-STRATA. Допустимая относительная погрешность измерения массовой доли элементов составляет ± 2 %. Для определения состава диффузионных пленок после плазменного азотирования использовали рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab, оснащенный оптикой перекрестных лучей (CBO – Cross Beam Optics).

Оже-спектральный анализ. Применяли оже-микроанализатор JAMP-9500F, имеющий электронную пушку, оснащенную термополевой эмиссией. Разрешение во вторичных электронах 3 нм (при 25 кВ, 10 пА). Диаметр зонда для оже-микроанализа 8 нм (при 25 кВ -1 нА).

Рентгеноструктурный анализ. С помощью рентгеноструктурного анализа изучены параметры атомно-кристаллической структуры материала. Этот метод

основан на широком распределении и интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного на анализируемом объекте. Дифрактограммы исследуемых образцов получены на рентгеновском дифрактометре BRUKER D2 PHASER с максимально эффективным угловым диапазоном (в зависимости от детектора) - $3 \dots 160^\circ 2\theta$, точностью $\pm 0,02^\circ$ во всем диапазоне измерений, достигаемой шириной дифракционных максимумов $< 0,05^\circ$.

Микротвердость. Для измерения микротвердости материалов по Виккерсу (ГОСТ 2999-75 и ИСО 6507) использовали микротвердомер «ПМТ-3М».

2.4 Статистическая обработка результатов эксперимента

Доверительный интервал определяемой характеристики x ($E_{\text{сog}}$, E_{pc} , E_b , $E_{\text{гр}}$) и составляющей α при вероятности $P = 0,98$ вычисляли в соответствии с ГОСТ 9.912-89.

Для вычисления экспериментальной погрешности (ГОСТ 8.736-2011) рассчитывали погрешность, возникающую непосредственно при замере. И при этом за счет поверки калибровки приборов сводят системную погрешность к минимальной. Доверительная оценка случайной погрешности вычислялась по формуле

$$\varepsilon = tS_{\bar{x}}, \quad (2.1)$$

где t – критерий Стьюдента.

При определении границ доверительного интервала с учетом систематической погрешности использовали выражение

$$\theta_{\Sigma} = \pm \sum_{i=1}^m |\theta_i|, \quad (2.2)$$

где θ_1 – систематическая погрешность прибора; θ_2 – методическая погрешность прибора (например, за счет параллакса зрения).

Для определения среднеквадратичной погрешности с учетом систематической погрешности применяли выражение

$$S_{\theta} = \frac{\theta_{\Sigma}}{\sqrt{3}}, \quad (2.3)$$

а для определения общей среднеквадратичной погрешности – выражение

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_{\theta}^2 + S_{\bar{x}}^2}. \quad (2.4)$$

С помощью эмпирической формулы определяли расчетный коэффициент для установления доверительной оценки экспериментальной погрешности:

$$K = \frac{\varepsilon + \theta_{\Sigma}}{S_{\bar{x}} + S_{\theta}}. \quad (2.5)$$

Доверительная оценка находилась следующим образом:

$$\Delta = K S_{\Sigma}. \quad (2.6)$$

Для вычисления допускаемой относительной основной погрешности (ГОСТ 8901-80) применяли выражение

$$\delta = \frac{\Delta}{\bar{x}}, \%. \quad (2.7)$$

Рассчитанные значения исследуемых характеристик представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Данные расчета погрешности измерений параметров точечной коррозии хромоникелевых сталей

№ п/п	Название характеристики	Относительная погрешность измерений
1	Потенциал коррозии E_{cor}	$\Delta E_{\text{cor}} = \pm 1,25 \%$
2	Гальваностатический потенциал питтингообразования E_{pc}	$\Delta E_{\text{pc}} = \pm 1,17 \%$
3	Потенциодинамический потенциал питтингообразования E_b	$\Delta E_b = \pm 2,3 \%$
4	Потенциал репассивации питтингов E_{rp}	$\Delta E_{\text{rp}} = \pm 1,85 \%$
5	Ток коррозии J_{cor}	$\Delta J_{\text{cor}} = \pm 2,1 \%$

Результаты оценки погрешности измерений параметров нержавеющей сталей при испытаниях на точечную коррозию показали, что систематическая

погрешность больше экспериментальной, что позволяет не учитывать последнюю и не обозначать пределы отклонений на графиках экспериментальных данных.

С целью установления данных по состоянию поверхности нержавеющей сталей проводили измерения потенциала и тока. Полученные значения применялись для осуществления случайных процессов и обработки с применением программы STATISTICA.

Вычисляли усреднённую случайную величину:

$$\bar{X} = E[X] = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx, \quad (2.8)$$

где $E[X]$ – математическое ожидание X ; x – случайная величина, определяемая фиксацией плотности вероятности $f(x)$; $f(x)dx$ определяет вероятность нахождения x в диапазоне от x до $(x+dx)$.

Разброс величин $\bar{X}$ описывается дисперсией $D(X)$. Среднеквадратичное значение $D(X)$:

$$\sigma_x^2 = D(X) = \int_{-\infty}^{\infty} (X - \bar{X})^2 f(x)dx. \quad (2.9)$$

Корреляционная функция представляется в виде

$$R_x(\tau) = [1/(T - \tau)] \int_0^{T-\tau} X(t)X(t + \tau)dt \quad \text{при } 0 \leq \tau < T, \quad (2.10)$$

где $X(t)$ – реализация потенциала или тока в диапазоне t от 0 до T .

Коэффициент корреляции – это величина, определяющая сохранность формулы $X(t)$ в среднем по группе:

$$\rho = \frac{R_X(\tau)}{\sigma_X^2}. \quad (2.11)$$

Спектральная плотность мощности $X(t)$, характеризующая в целом структуру по частоте f для диапазона от f до $f + \Delta f$ часть $X(t) - X(t, f + \Delta f)$:

$$G_x(f) = \lim_{\Delta f \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta f T} \int_0^T X^2(t, f + \Delta f)dt \quad (2.12)$$

Оценка показателя воспроизводимости однородности $D(x)$ относительно среднего арифметического пяти экспериментальных замеров производилась посредством статистического критерия Кохрена (Cohran's test). Данный критерий применим исключительно тогда, когда число величин $D(x)$ превышает два, а также в ситуациях, где одни значения существенно превосходят другие $D_1(x) \gg D_n(x)$; при этом обязательное условие — равное количество параллельных измерений во всех изучаемых параметрах. Вычисление критерия осуществлялось согласно следующей формуле:

$$G_{\text{эксп}} = \sigma_{\text{max}}^2 / \sum \sigma_i^2. \quad (2.13)$$

Предположение об однородности $D(x)$ принимается в случае, если экспериментальная величина критерия Кохрена не превосходит табличных данных $G_{\text{табл}}$, т. е. если $G_{\text{эксп}} \leq G_{\text{табл}}$. $G_{\text{табл}}$ устанавливается по числу степеней свободы $f = n - 1$, где n — число экспериментов в серии. Измерения являются статистически воспроизводимыми, если однородность выходной характеристики одинакова в каждой точке факторного пространства.

Поскольку исследовали пассивное состояние, которые требуется поддерживать в течение всего срока службы изделия, то для определения состояния границы между областями пассивного и локально — активного (ЛАС) состояний поверхности сплава применяли теорию ансамбля случайных процессов, базирующуюся на определении зависимости времени поляризации то отношения стандартного отклонения силы тока к его среднему значению $G(J)/J_{\text{ср}}$.

Для диапазона стабильной питтинговой коррозии вид зависимости $G(J)/[J]$ с частотой возникновения стабильных питтингов (Λ) записывается как

$$\sigma(J)/\langle J \rangle = (1/\Lambda t)^{1/2}. \quad (2.14)$$

В случае, если ток стабильного питтинга возрастает в зависимости от возраста (v) по закону $j = f(v)$, то среднее по группе J в момент t составляет

$$\langle J \rangle = \int_0^t \Lambda f(v) dv. \quad (2.15)$$

В качестве дополнительного способа оценки состояния поверхности изучаемых материалов использовали спектральный анализ. С его помощью по значениям спектральным плотностям мощности потенциала ($S_u(f)$) и тока ($S_i(f)$) рассчитывали модуль импеданса $Z(f)$:

$$|Z(f)| = k * \sqrt{s_u(f)/s_i(f)}, \quad (2.16)$$

где k – коэффициент пропорциональности.

2.5 Моделирование процесса локальной коррозии

Для оценки влияния режима поляризации на процессы модифицирования хромоникелевых сталей, а именно для выявления особенностей процессов совершенствования и деградации поверхности, использованы алгоритм и программное обеспечение, разработанное с использованием объектно-ориентированного языка программирования C# в среде разработки VisualStudio 2010 на платформе .NetFramework.

Потенциостатическая поляризация. С целью установления характеристик аналитической модели ($f_{зар}$, $f_{пас}$, t_{in}) использовали способ наименьших квадратов с применением программы Scilab. Анализ данных в имитационном моделировании точечной коррозии нержавеющей сталей осуществляли в программе STATISTICA для величин процесса, формулы которых представлены в табл. 2.3.

Гальваностатические условия поляризации. Экспериментальные данные по потенциалу выступали параметрами имитационной модели. Последовательность вычислений параметров процесса представлена в Приложении Б. 1. Реализация имитационной модели проведена с применением языка программирования C# на платформе .NetFramework. По вычисленной матрице переходов осуществляли моделирование точечной коррозии (1000 реализаций) (Приложение Б. 2). По полученным данным формируется гистограмма распределения количества шагов до перехода на стабильную точечную коррозию.

Таблица 2.3 – Формулы для расчета величин процесса имитационного моделирования

№	Величина процесса	Формулы для расчета	Номер формулы
1	Математическое ожидание процесса в границах реализации	$\mu_x = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t) dt$	(2.17)
2	Дисперсия	$\sigma_x^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T (x(t) - \mu_x)^2 dt$	(2.18)
3	Коэффициент вариации	$V = \frac{\sigma_x}{\mu_x}$	(2.19)
4	Частота зарождения и пассивации питтингов	$\lambda^* = n_g/T$ $\mu^* = n_p/T$	(2.20)

где n_g и n_p – количество возникших и запассивировавшихся питтингов за время T .

Для подтверждения предположения о совпадении функции распределения вероятностей, выполненных для нескольких видов матриц вероятности перехода, использован критерий Катценбайссера–Хакля:

1) формируется новая упорядоченная по росту выборка $\{z\}$ объемом $2n$, из двух равных по объёму исходных выборок (x и y), состоящих из заданного количества данных по продолжительности процесса до возникновения стабильной точечной коррозии;

2) экспериментальная функция распределения представляется в виде

$$F_n(z_i) = \frac{n_x(i)}{n},$$

$$G_n(z_i) = \frac{n_y(i)}{n}, \quad (2.21)$$

где $n_x(i)$ и $n_y(i)$ – число $x \leq Z_i$ и $y \leq Z_i$;

3) вычисляется математическое ожидание и дисперсия количества совпадающих значений $F_n(z_i) = G_n(z_i)$:

$$M(T) = \sqrt{\pi} n^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{8} \sqrt{\pi} n^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{128} \sqrt{\pi} n^{-\frac{3}{2}};$$

$$D(T) = (4 - \pi)n - \sqrt{\pi}n^{\frac{1}{2}} + \left(2 - \frac{\pi}{4}\right) - \frac{\sqrt{\pi}}{8}n^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{32}\pi n^{-1};$$

$$P(T > t) = \sqrt{\frac{n}{M}} \left[1 - \frac{1}{96M} (x^4 - 12x^2 + 12) \right] \left(1 + \frac{1}{8n} + \frac{1}{128n^2} \right) e^{-\frac{x^2}{4}}, \quad (2.22)$$

$$\text{где } M = \frac{2n-t}{2} \text{ и } x = \frac{t}{\sqrt{M}}.$$

4) предположение о совпадении экспериментальных функций распределения считается верным, если для полученного значения T вероятность $P(T \leq t)$ будет больше заданного уровня значимости α .

Циклические гальваностатические условия поляризации. Для вычисления $S(f)$ [96–98] применялась программа STATISTISA. За выходные параметры принимали пакет значений потенциалов по пределам, определяемым с помощью алгоритма вычисления характеристик процесса при гальваностатической поляризации:

$$G_x(f) = \lim_{\Delta f \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta f T} \int_0^T X^2(t, f + \Delta f) dt, \quad (2.23)$$

где $X(t, f + \Delta f)$ – элементы функции $X(t)$ в диапазоне от f до $f + \Delta f$.

Циклические потенциостатические условия поляризации. Расчет углового коэффициента модуля импеданса – критерия оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей – основан на статистической обработке экспериментальных данных зависимости значений силы тока и потенциала от времени. В основу методики заложен метод спектрального анализа исходных данных. Разработанная программа предназначена для обработки результатов экспериментов и служит в качестве дополнительного программного модуля для оценки состояния поверхности при коррозионном мониторинге оборудования.

2.6. Методы и оборудование экспериментальных исследований при ВЧИ-плазменном азотировании

Плазменная установка состоит из ВЧ-генератора, рабочей камеры объемом 0,05 м³, плазматрона, аппаратуры диагностики и управления, систем управления подачей газа и охлаждения (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 - Опытная ВЧ-плазменная установка, работающая в диапазоне $P=13,3-133$ Па

На металлической базовой плите, в которой имеются отверстия для ввода плазматрона, представляющего собой кварцевую разрядную камеру с водяным охлаждением и трехвитковым кондуктором из медной трубки с внешним диаметром 8 мм, размещен вакуумный колпак из нержавеющей стали. Через нижнюю оливку в разрядной камере аксиально создается плазмообразующий газ.

Кроме того, в базовой плите предусмотрены отверстия для подвода вакуумного трубопровода, соединяющегося с вакуумными насосами, а также имеются вакуумные вводы для размещения диагностической аппаратуры. С целью обеспечения визуального наблюдения за происходящими процессами в вакуумной камере предусмотрена стеклянная круглая вставка. Для генерации электромагнитного поля мощностью от 0,5 до 3,0 кВт применен полупроводниковый генератор Cesar, настроенный на частоту 13,56 МГц. С целью лучшего согласования ВЧ-генератора с плазмой, являющейся нелинейной нагрузкой, применяется согласующее устройство (СУ) AE Vario Match 5000. ВЧ-генератор функционирует от трехфазной сети и не требует чередования фаз подключения входного питания. Для нормального функционирования генератору требуется водяное охлаждение коммуникационного устройства питания.

Управление подачей воды находится на задней панели. ВЧ-генератор потребляет мощность от 15 кВт, $f = (13,56 \pm 10) \%$.

ВЧ-генератор может распределять мощность в двух направлениях: одна часть мощности используется для нагрева индуктора и плазмотрона, а другая часть – для поддержания плазменной струи. Все это можно наблюдать, если индуктивность и нагрузка согласованы генератором, подающим питание на внешнюю цепь.

С целью модификации поверхностей нержавеющей стали применялась плазма, генерируемая ВЧИ-плазматроном, состоящим из разрядной камеры и индуктора (табл.2.4). Обеспечение вакуумом в заданном диапазоне давлений осуществлялось двумя вакуумными насосами (двухроторным и золотниковым) с общей скоростью откачки 50 л/с.

Для подачи плазмирующего газа применялись баллон со сжиженным газом и редуктором, регулятор расхода газа на базе датчиков типа MKS и системы смешения газов. С целью формирования струйного индукционного разряда плазмообразующий газ поступал в разрядную камеру аксиально из специального отвода в разрядной камере, расположенной внизу этой камеры.

Таблица 2.4 – Характеристики индукционной ВЧ-установки при пониженном давлении

Измеряемый параметр	Показатели
Мощность разряда W	0,5–3 кВт
Рабочая частота f	13,56 МГц
Рабочее давление в камере $P_{\text{раб}}$	10–100 Па
Остаточное давление газа $P_{\text{ост}}$	1 Па
Расход газа $G_{\text{расх}}$	0–0,12 г/с

Требуемая температура агрегатов и деталей установки поддерживалась системой водоснабжения. Вода через систему контроля подавалась к

перегревающимся частям установки: индуктору, разрядной камере и генератору – и сливалась с помощью резиновых шлангов.

2.7 Сравнительные испытания модифицированного медицинского инструмента

Испытания проводили по ГОСТ 19126-2007, распространяющемуся на металлические медицинские инструменты многократного и одноразового применения (в том числе, в стерильной упаковке). Проверку коррозионной стойкости инструментов осуществляли следующими методами: метод 1 – погружение в раствор (4,0 г пентагидрата сульфата меди, 10,0 г серной кислоты удельной плотности 1,84 г/см, 90,0 г дистиллированной воды); метод 2 – кипячение в воде.

В качестве дополнительных препаратов применяли низкоконцентрированное универсальное дезинфицирующее средство «Оптимакс» с моющим эффектом на основе третичного амина и дезинфицирующее средство «Амиксан», содержащие N,N-бис(3-аминопропил)додециламин (3 %), алкилдиметилбензиламмоний и алкилдиметилэтилбензиламмоний хлориды (25 %) в качестве действующих веществ. Испытания проводили кипячением на протяжении не менее 30 мин с последующим осмотром на наличие следов коррозии.

Глава 3. МОНИТОРИНГ ДИНАМИКИ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

В данной главе нами введено понятие «макропиттинг» (МП), разработан паспорт, позволяющий исследовать макропиттинги, предложен метод мониторинга пассивного состояния, позволяющий контролировать МП на поверхности, и разработан алгоритм установления его характеристик. Разработаны критерии обнаружения потенциальной коррозионной опасности методом мониторинга. Показан пример реализации мониторинга состояния поверхности для стали марки 10X17H13M2T. Приведенные результаты опубликованы в работах [230–274].

3.1 Макропиттинг–интегральная характеристика развития локальной коррозии

С целью обеспечения надежной эксплуатации медицинских инструментов, изготовленных из хромоникелевых сталей, осуществляется разработка научно обоснованных методов мониторинга и прогнозирования процессов коррозионного повреждения на стадии зарождения питтингов. В ходе исследований установлено, что первично на поверхности материала формируются одиночные питтинги, со временем эволюционирующие в макропиттинги, характеризующиеся развитием областей, объединяющих как первичные, так и вторичные очаги поражения. Дальнейшее изучение динамики локального растворения металла исключительно на основе анализа отдельных очагов является методологически неверным подходом, поскольку оно может приводить к получению недостоверных результатов и потенциально создавать условия риска внезапного отказа медицинских инструментов вследствие недостаточной адекватности моделируемых сценариев развития коррозионных повреждений.

При исследовании локального растворения целесообразно рассматривать не единичный питтинг, а ступенчатый коррозионный питтинг (МП). «МП не является самостоятельной формой развития питтинговой коррозии, а скорее ее сложной

формой, состоящей из основного питтинга и растущих внутри него вторичных питтингов. Из-за неравномерного роста основного питтинга и вторичных питтингов макропиттинг легко меняет свою форму во времени (рис. 3.1)» [271].

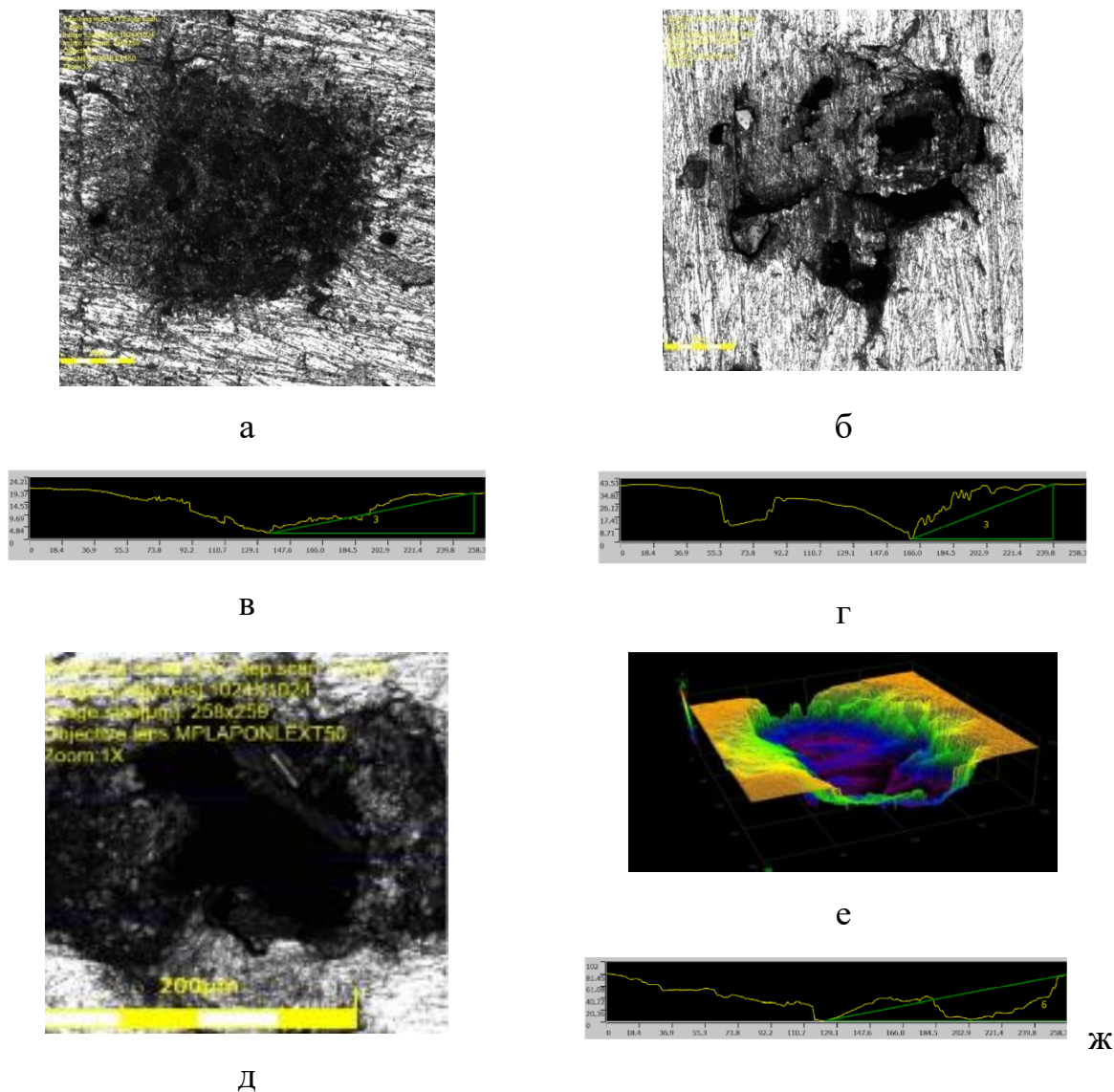


Рисунок 3.1 – Микроизображения (x1080) поверхности 2D (а, б, д) и 3D (е), профилограммы на стали 12X18H10T (в, г, ж). Время поляризации $t_{\text{пол}} = 30$ мин (а), 180 мин (б), в растворе 0,1 моль/л NaCl, $t_{\text{пол}} = 30$ мин (в) в растворе 0,1 моль/л NaCl + 0,01 моль/л $K_2Cr_2O_7$

МП растут медленно в результате нерегулярного попеременного роста в них отдельных мелких единичных питтингов. На дне питтинга среда кислая ($pH = 3-5$), и единичные питтинги образуются при меньших значениях поляризационного потенциала. На начальной стадии МП находятся в стадии нестабильной активно-

пассивной пассивации (АПС) – области зарождения и пассивации единичных питтингов внутри основного МП. Со временем наступает стадия стабильного развития МП – локально-активная стадия (ЛАС).

«Изменяющаяся геометрическая форма локальной корродированной поверхности является важной причиной, которая вызывает концентрацию напряжений в существующей стальной конструкции, так как нерегулярный локальный профиль поверхности может привести к большему масштабу коррозионного дефекта, что окажет более очевидное влияние на локальную концентрацию напряжений. В связи с этим в дальнейшем АПС и ЛАС будем описывать с учетом понятия макропиттинг» [271].

В условиях стационарной поляризации выявлено три режима локального растворения (рис. 3.2), которые связаны с процессом образования МП. Активно-пассивная стадия пассивации включает два режима: автоколебательный (процессы зарождения и пассивации единичных питтингов) и пограничный (процессы зарождения единичных питтингов внутри основного МП), локально-активная стадия растворения – режим роста стабильных МП.

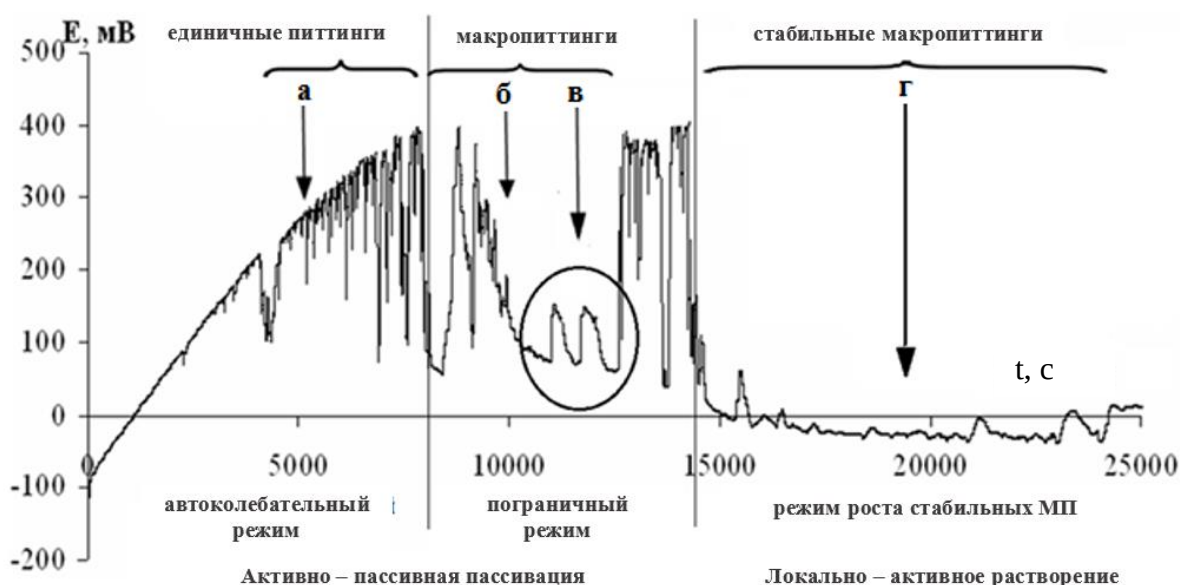


Рисунок 3.2 – Режимы локального растворения на примере стали марки 12Х18Н10Т в растворе 0,1 М NaCl (ГСП, $j = 2,5$ мкА/см²)

Область «а» колебаний потенциалов на рис. 3.2 свидетельствует о процессах зарождения и пассивации единичных питтингов и соответствует автоколебательному режиму (АР). Каждый пик на хронопотенциограмме обозначает отдельный единичный питтинг, ниспадающая ветвь которого означает процесс зарождения, восходящая – процесс пассивации.

Область «б» колебаний потенциалов на ниспадающей ветви (рис. 3.2) свидетельствует о процессах активации и пассивации единичных питтингов внутри основного МП (пограничный режим – ПР).

Область «в» колебаний потенциалов на линейном участке (рис. 3.2) характеризует образование отдельных МП, которые переходят в локально-активную стадию (рис. 3.2, область «г»).

3.1.1 Характеристики и методики оценки понятия «макропиттинг»

Паспорт состоит из набора характеристик макропиттинга и процедур, которые используются для его исследования и оценки воздействия питтинговой коррозии на поверхность стали.

Лабораторные испытания включают в себя визуальный осмотр поверхности, предполагающий исследование метрических размеров и плотности распределения МП, металлографию, микроскопию, способы определения ухудшения механических характеристик, физические методы контроля, в том числе воздействие ультразвуковой, акустической и электромагнитной волны, рентгенографию.

Процедуры комплексного описания макропиттинга представляют собой составление рейтинговых таблиц с учетом его плотности, размера и глубины, статистическую обработку данных для установления вероятности его образования, оценку максимальной глубины макропиттинга и использование вероятности экстремальных значений, прогнозирование процесса с помощью пакета статистического анализа STATISTICA.

Выявление и обследование МП на поверхности. Визуальный осмотр проводится при обычном освещении с использованием (или без использования) маломощного увеличительного стекла для определения степени коррозии и видимого расположения углублений. Чтобы полностью обнажить углубления, используются процедуры очистки для удаления продуктов коррозии согласно ГОСТ 9.907-83 [271].

Установление геометрии, вида и плотности макропиттинга. Для более детального анализа МП, включая установление его геометрии, типа и удельной плотности дефектов, применяется микроскоп с варьируемым увеличением. МП отличаются друг от друга геометрией и видом. Наиболее типичные виды поперечных сечений МП представлены на рис. 3.1 (в, г, ж).

Металлография. Установление вида коррозии, формы и распределения в процессах осуществляют согласно ГОСТ 9.908-85. Наиболее типичные формы макропиттинга в разрезе представлены на рис. 3.3.

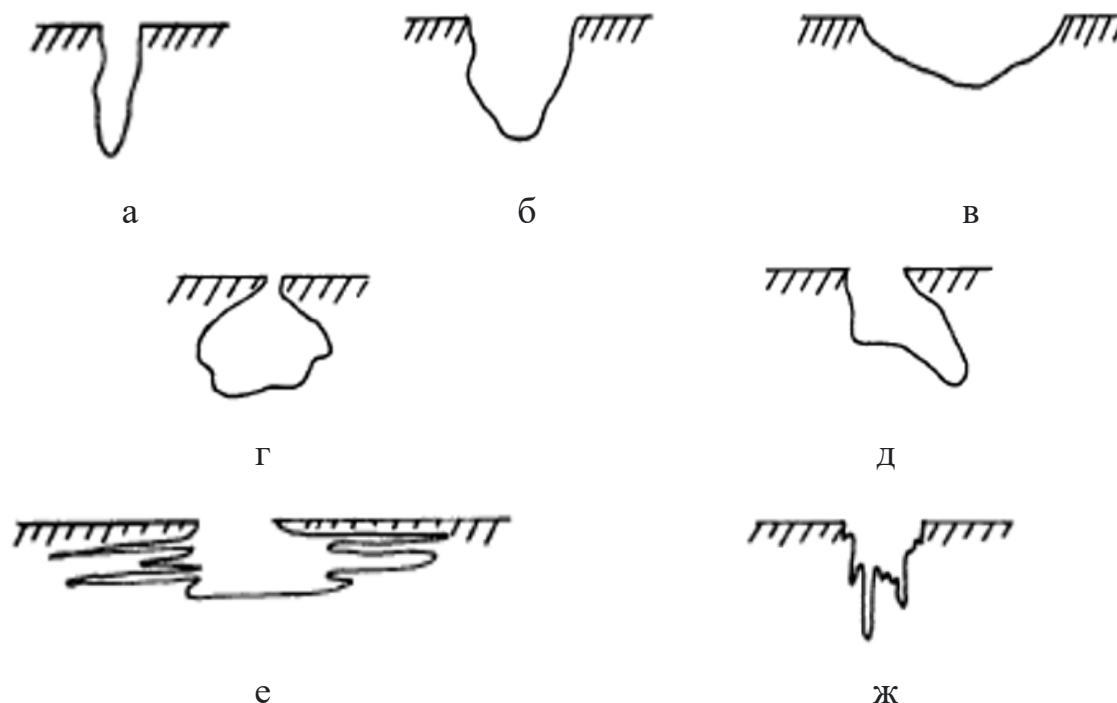


Рисунок 3.3 – Формы поперечного сечения МП: а – узкая; б – эллиптическая; в – полукруглая; г – подповерхностная; д – подрезанная; е – горизонтальная; ж – вертикальная

Физические методы в основном применяются в лабораторных условиях.

Рентгенографический метод имеет ограниченную применимость для обнаружения питтинговой коррозии, но он может быть полезным для сравнения образцов до и после коррозионного разрушения путем сопоставления их рентгенограмм. Данный метод позволяет объективно идентифицировать скрытые структурные разрушения, такие как трещины, пористость, посторонние включения.

Метод электромагнитной дефектоскопии характеризуется высокой эффективностью выявления локальных повреждений небольших размеров. Однако область его применения ограничена требованиями ориентации дефектов в направлении к магнитному полю, возможной необходимостью размагничивания материала и особенностями геометрической формы исследуемых деталей. В рамках данной работы указанные ограничения несущественны.

Преобразование ультразвуковых сигналов в электрические сигналы, зарегистрированные акустическими датчиками, – этот метод представляет собой перспективную альтернативу традиционным методикам визуализации дефектов. Звуковой сигнал может быть интерпретирован как расположение макропиттингов. Метод обладает высокой чувствительностью и обеспечивает оперативное получение количественных характеристик выявленных дефектов (их размеров и координат). Однако для сравнения требуются эталонные стандарты.

Сигналы акустической эмиссии (АЭ) – частота излучения и количество случаев обнаружения в единицу времени – определяют наличие локального коррозионного дефекта. Для объективной оценки динамики изменений исследуемых параметров осуществляется регистрация интенсивности АЭ-сигнала непосредственно в области образования макропиттинга, построение диаграммы амплитуды сигнала от длительности воздействия, а также статистическое исследование распределения значений амплитуды фиксируемого регистратором АЭ-сигнала в окрестности выявленного дефектного участка поверхности. Проведенное усреднение значений сигнала в окрестности МП демонстрирует

тенденцию смещения распределений в сторону больших амплитуд и коротких интервалов длительности.

Методы неразрушающего контроля эффективны для установления расположения и размеров макропиттингов с целью дальнейшего их исследования.

Метод измерения потери массы металла может дать только информацию об общей потере металла из-за питтинговой коррозии, но ничего о глубине проникновения. Однако потерей массы все же не следует пренебрегать в каждом случае, поскольку она может нести некую информацию: потеря массы наряду с визуальным сравнением поверхностей может быть достаточной для оценки стойкости сплавов в коррозионных испытаниях.

Измерение глубины макропиттингов возможно проводить металлографическим и микроскопическим методами, а также микрометром.

Металлографическим методом глубина макропиттингов измеряется на плоской полированной поверхности с помощью микроскопа с калиброванным окуляром. Этот метод точен, но требует достоверности при выборе участка макропиттинга. Его ограничения в применении обусловлены сложной формой макропиттингов.

Микрометр. Данный способ ограничивается измерением углубления макропиттингов, которые имеют достаточно большое отверстие для беспрепятственного размещения иглы, что устраняет те углубления, в которых произошло подрезание.

Микроскопический метод полезен, когда углубления слишком узкие или в них трудно проникнуть с помощью инструмента зондового типа. Метод эффективен до тех пор, пока свет может быть сфокусирован на основании МП. Возможно использование металлургического микроскопа с диапазоном увеличения от $\times 50$ до $\times 500$ и калиброванной ручкой точной фокусировки (одно деление = 0,001 мм). Повторяемость измерений глубины МП при четырех увеличениях показана в табл. 3.1. Согласно данным, представленным в этой таблице, с ростом диапазона увеличения (с $\times 50$ до $\times 200$) средняя глубина МП

уменьшилась с 0,0911 до 0,0814 мм. Повторяемость и точность измерений улучшились с возрастанием степени увеличения от $\times 50$ до $\times 200$. МП, использованный для измерений (табл. 3.1), разрезали поперек и фотографировали с помощью микроскопа $\times 100$ с микрометрической сеткой. Как показано на рис. 3.2в, максимальная глубина, измеренная в поперечном сечении, составляет 0,0814 мм. Этот результат согласуется с результатом, полученным при большом увеличении (табл. 3.1) [271]. У данного метода есть ограничения – диапазон перемещения калиброванной ручки фокусировки микроскопа.

Глубина МП выражается через коэффициент точечной коррозии:

$$K_{ПК} = \frac{M_{МП}}{C_{рМП}}, \quad (3.1)$$

где $M_{МП}$ – максимальная глубина МП; $C_{рМП}$ – среднее значение глубины 10 глубоких МП.

Таблица – 3.1 Исследования глубины МП при различных степенях увеличения микроскопа

Увеличение	Глубина макропиттинга, мм	
	Максимальная	Среднее значение
50	0,121	0,0911
	0,0824	
	0,0915	
100	0,0901	0,0895
	0,0889	
	0,0894	
125	0,0819	0,0824
	0,0828	
	0,0823	
200	0,0817	0,0816
	0,0813	
	0,0815	

«Коэффициент питтинговой коррозии, равный единице, характеризует равномерную коррозию; чем больше это число, тем больше глубина МП. Коэффициент не применяется в тех случаях, когда точечная коррозия или общая

коррозия очень малы, поскольку в этом случае при работе с коэффициентом можно легко получить значения, равные нулю или бесконечности» [271].

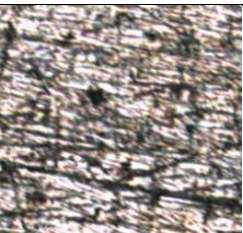
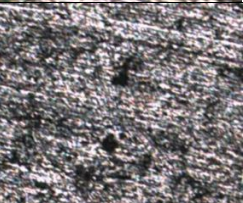
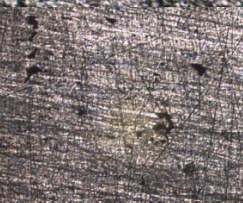
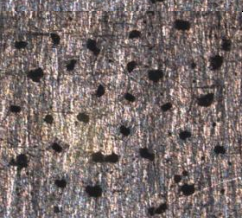
Потеря механических свойств. Если питтинговая коррозия является преобладающей формой коррозии и плотность ее относительно высока, то изменение механических свойств, таких как прочность на растяжение, относительное удлинение, усталостная прочность, ударопрочность (ГОСТ Р ИСО 3506-3.2009), используется для оценки степени ПК. Неустойчивый характер образования макропиттингов и неравномерность их распределения на исследуемом образце могут влиять на точность получаемых результатов. Вероятно, одна из самых сложных научных проблем заключается в том, чтобы дифференцировать последствия, обусловленные питтинговой коррозией, от последствий, вызванных какой-либо другой формой коррозии (например, межкристаллитной либо общей равномерной коррозией).

Оценка питтинговой коррозии. Можно предложить несколько способов описания питтинговой коррозии для получения количественного выражения и определения ее значимости или использования для прогнозирования срока службы материала. В работе предлагаются рейтинговые таблицы для оценки МП с учетом их плотности распределения, размеров и глубины (табл. 3.2).

«Типичный рейтинг может быть А-3, Б-2, В-3, что соответствует плотности $5 \cdot 10^4$ МП/м², средний размер МП 0,05–0,08 мм² и средняя глубина МП 0,04–0,06 мм. Этот метод предлагает эффективное средство для сравнения с другими результатами исследования. Однако измерение отнимает много времени и не совсем оправдано, поскольку максимальные значения (например, глубина МП) обычно имеют большее значение, чем средние значения» [271].

Статистическая обработка данных. Для определения восприимчивости металлов к образованию макропиттинга можно провести тест на вероятность образования питтинговой коррозии, но он не даст информации о скорости его распространения, и, соответственно, результаты будут применимы только к условиям воздействия.

Таблица 3.2 – Рейтинговые таблицы для оценки МП

N п/п	Фото поверхности, увеличение x50		А	Б	В
			Плотность, число/м ²	Размер МП, мм ²	Глубина МП, мм
1			$1 \cdot 10^4$	0,03–0,05	0,01–0,02
2			$2 \cdot 10^4$	0,05–0,08	0,02–0,04
3			$5 \cdot 10^4$	0,08–0,10	0,04–0,06
4			$1 \cdot 10^3$	0,10–0,15	0,06–0,08
5			$5 \cdot 10^3$	0,15–0,20	0,08–0,12

Вероятность образования макропиттинга:

$$P = \frac{N_p}{N} \times 100, \% \quad (3.2)$$

где N_p – число изделий с МП; N – суммарное число всех изделий.

Глубина макропиттинга, отнесенная к площади и времени воздействия, изменяется в зависимости от внешних условий, в которых находится изделие, а также от других переменных.

«Статистика вероятности экстремальных значений применена к данным о максимальной глубине МП для ее оценки на большой площади материала на основе

исследования небольшой части этой области. Процедура заключалась в измерении максимальной глубины макропиттингов на нескольких образцах, а затем в ранжировании их значений в порядке возрастания. Порядок построения графика для каждого порядка ранжирования получается путем расчета соотношения $M/(n+1)$, где M – порядок ранжирования; n – общее количество образцов или значений. Эти значения наносятся на график по ординате вероятности экстремальных значений в зависимости от соответствующих максимальных глубин МП. Если получается прямая линия, это показывает, что применяется статистика экстремальных значений. Экстраполяция прямой линии может быть использована для определения вероятности того, что будет достигнута определенная глубина или то количество наблюдений, которое необходимо выполнить, чтобы определить конкретную глубину МП» [271].

Прогнозирование возникновения и развития точечной коррозии. Процесс прогнозирования закономерностей появления и распространения макропиттингов осуществлялся на основании программы Statistica путем детальной обработки данных эксперимента (частот зарождения и пассивации МП) относительно кинетики формирования и стабилизации МП на поверхности исследуемых образцов.

3.2. Циклический потенциостатический метод мониторинга пассивного состояния (ЦПМПС)

Хромоникелевая сталь при коррозионных поражениях может быть в четырех состояниях: А – отсутствие точечной коррозии; В – активно-пассивное состояние (МП зарождаются); С – пассивное состояние; D – локально-активное состояние (развитие устойчивых питтингов) (рис. 3.4). В результате анализа хронопотенциограмм можно определить текущее состояние исследуемого образца следующим образом: при пассивном и локально-активном состояниях фиксируется

3.2.1 Описание метода

Для потенциостатического метода мониторинга целесообразно в качестве верхней границы диапазона возможных значений порогового потенциала использование потенциодинамического потенциала питтингообразования E_b , а в качестве нижней границы – коррозионного потенциала E_{cor} исследуемой стали. Измерение E_{cor} и E_b позволяет вычислить запас питтингостойкости по потенциалу:

$$\Delta E_b = E_b - E_{cor}.$$

С целью ужесточения критериев мониторинга коррозионной стойкости был дополнительно введен параметр $E_{min b}$, принимаемый в диапазоне

$$30 \text{ мВ} \leq E_{min b} \leq E_b. \quad (3.3)$$

Минимальный запас питтингостойкости для режима мониторинга составил

$$\Delta E_{min b} = E_{min b} - E_{cor}.$$

Режим с постоянными условиями эксплуатации. Для реализации режима мониторинга использовали трехэлектродную систему, состоящую из рабочего (р.э.), вспомогательного (в.э.) электродов и хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э), в которой материалом р.э. и в.э. является нержавеющая сталь. В режиме мониторинга потенциал рабочего электрода в потенциостатическом режиме выдерживали при значении $E_{min b}$ в течение времени зарождения питтинга $t_{in}^{по}$, по истечении которого снимали вольтамперные характеристики в диапазоне значений потенциалов от $E_{min b}$ до E_{cor} и обратно (скорость развертки потенциала 1 мВ/с) – см. рис. 3.5. Сравнивали значения силы тока прямого ($J_{пр}$) и обратного ($J_{обр}$) направлений. При $J_{пр} > J_{обр}$ регистрировали начало процесса питтинговой коррозии.

Режим с изменяющимися условиями эксплуатации. Для реализации режима мониторинга использовали четырехэлектродную ячейку, состоящую из рабочего, вспомогательного и дополнительного (д.э.) электродов, а также и хлоридсеребряного электрода сравнения. Материалы рабочего и дополнительного электродов – нержавеющая сталь, вспомогательного – платина. Дополнительный электрод подключается в качестве электрода сравнения в режиме мониторинга вместо хлоридсеребряного электрода сравнения (рис. 3.6).

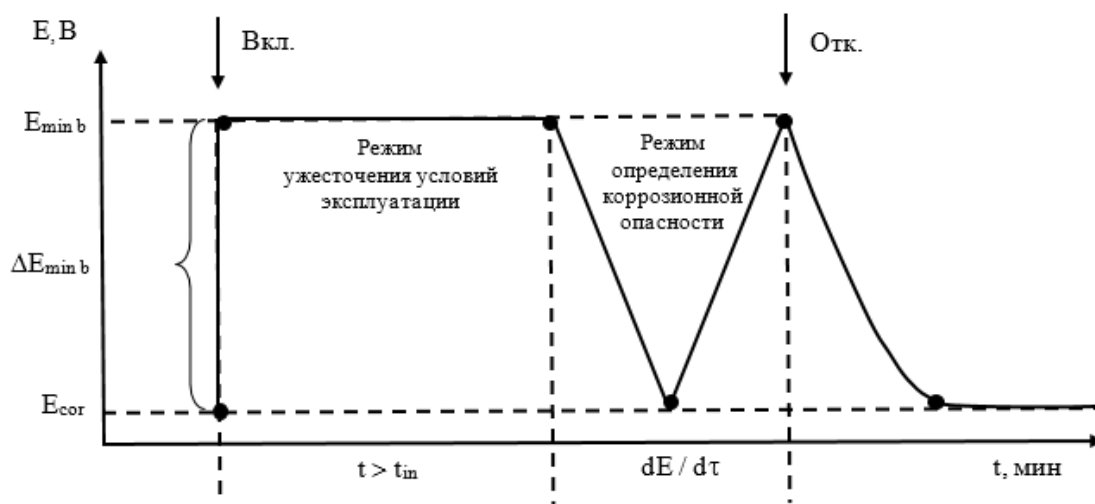


Рисунок 3.5 – Описание ЦПММПС с постоянными условиями эксплуатации

В режиме мониторинга в потенциостатическом режиме относительно хлоридсеребряного электрода сравнения поддерживается смещение потенциала от значения E_{cor} до значения $E_{min b}$ в направлении анодной области. Однако изменение рабочих параметров оборудования способно вызвать смещение потенциала коррозии в анодную область в диапазоне значений от E_{cor1} до E_{cor2} . И тогда, если фиксируется значение потенциала на уровне $E_{min b}$, это означает, что система подвергается катодной поляризации (рис. 3.7), что противоречит задачам мониторинга.

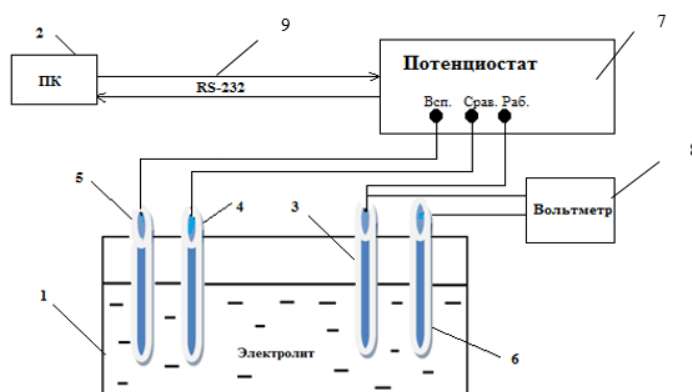


Рисунок 3.6 – Схема подключения ячейки: 1 – ячейка; 2 – персональный компьютер, соединительные провода. Схема подключение ячейки: 1 – электрохимическая ячейка; 2 – персональный компьютер; 3 – исследуемый рабочий электрод (нержавеющая сталь); 4 – дополнительный нержавеющий стальной электрод сравнения; 5 – вспомогательный электрод; 6 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 7 – потенциостат; 8 – вольтметр; 9 – соединительные провода

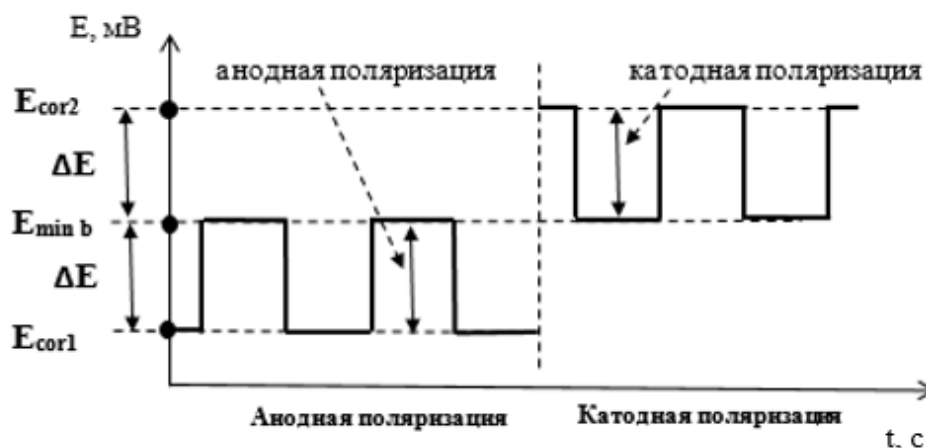


Рисунок 3.7 – Описание ЦПММПС в условиях смены режима работы оборудования

В случае замены хлоридсеребряного электрода на дополнительный электрод из нержавеющей стали изменение рабочих параметров оборудования будет вызывать одновременное смещение потенциала как рабочего, так и дополнительного электродов, что позволит выдерживать значение потенциала на уровне $E_{min\ b}$ (рис. 3.8).

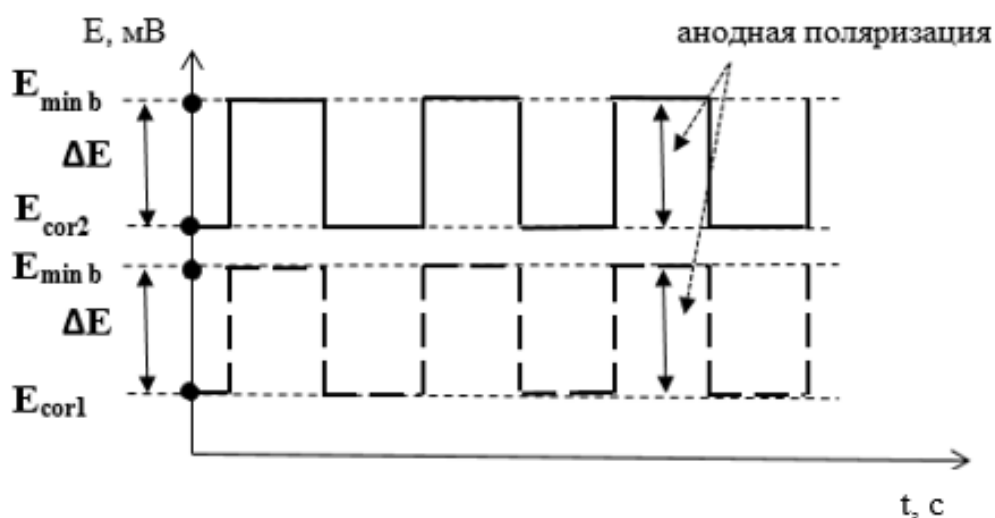


Рисунок 3.8 – Описание ЦПММПС с применением д.э. вместо х.с.э

В режиме амперометрии с нулевым сопротивлением провели анализ электрохимического шума (тока и потенциала) между рабочим и дополнительным электродами для установления идентичности состояния поверхности обоих электродов. Экспериментально установлено, что сила

тока составляет 0,5–2 нА (рис. 3.9а), а разница по потенциалам – 0–20 мВ (рис. 3.9б).

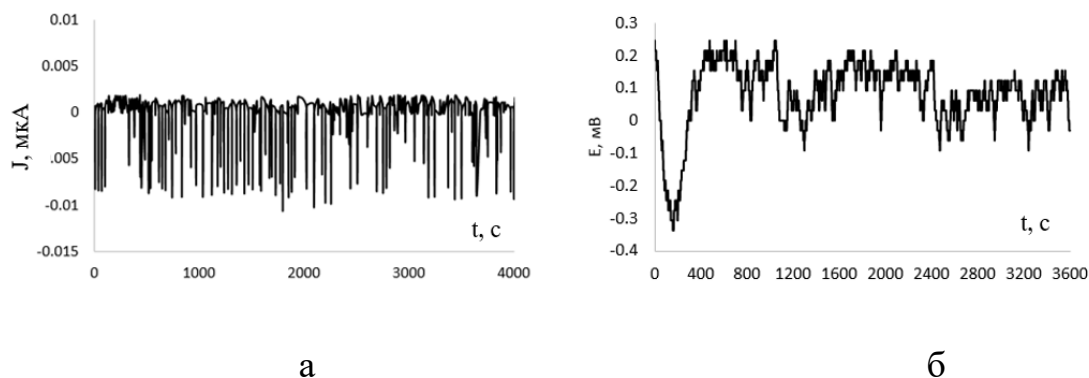


Рисунок 3.9 – Анализ электрохимического шума на примере стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 моль/л NaCl: а – тока; б – потенциала

3.2.2 Методика определения параметров ЦПММПС

Применение потенциостатического метода представляется обоснованным исключительно в тех случаях, когда имеется зависимость скорости электродного процесса от значения приложенного электрического потенциала, а не наоборот. В рамках данного подхода осуществляется поддержание постоянного уровня потенциала электрода, одновременно регистрируется изменение плотности тока в системе и скорости коррозии как функции потенциала. Режим ЦПММПС характеризуется параметрами минимального потенциала $E_{\min b}$ и временем поляризации $t_{\text{пол}}$ (причем выполняется условие $t_{\text{пол}} \leq t_{\text{ин}}^{\text{по}}$). Выбор диапазона порогового значения смещения потенциала $E_{\min b}$ рассмотрен в подразд. 3.2.1. Установленный нижний уровень потенциала величиной 30 мВ обусловлен рекомендациями ГОСТ 9.912-89, согласно которым колебания потенциала ± 30 мВ находятся в пределах допустимой погрешности измерений) Продолжительность импульса подбирали таким образом, чтобы соблюдалось неравенство

$$t_{\text{ин}}^{\text{по}} < t_{\text{пол}} < t_{\text{стабильного МП}}. \quad (3.4)$$

Время поляризации $t_{\text{пол}}$ должно быть больше инкубационного времени зарождения питтинга $t_{\text{ин}}^{\text{по}}$ и меньше времени формирования стабильного

макропиттинга $t_{\text{стабильного МП}}$, инженерная методика расчета которого представлена в 4.3. Расчет основных и дополнительных базисов питтингостойкости представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Потенциалы и базисы питтингостойкости для исследуемых сталей

Состав среды		E _{cor} , мВ	E _{pc} , мВ	ΔE _{pc} , мВ	E _b , мВ	ΔE _b , мВ	E _{rp} , мВ	ΔE _{rp} , мВ
NaCl, моль/л	K ₃ [Fe(CN) ₆], моль/л							
12X18H10T								
0,01	—	−75	112	187	327	402	70	150
0,1	—	−95	80	175	306	401	50	145
	3·10 ^{−5}	−80	95	155	414	494	60	140
	12,2·10 ^{−5}	158	80	−78	478	636	76	82
0,5	—	−135	20	155	285	420	−20	115
08X22H6T								
0,01	—	−87	154	241	410	497	165	252
0,1	—	−100	135	235	390	490	150	250
0,5	—	−125	102	227	321	446	65	190
10X17H13M2T								
0,01	—	−90	165	255	395	485	162	252
0,1	—	−105	130	235	370	475	153	255
0,5	—	−117	96	123	305	422	98	215
08X21H6M2T								
0,01	—	−70	213	283	354	424	145	215
0,1	—	−85	190	275	316	402	133	218
0,5	—	−98	155	253	256	354	90	188

По усредненным результатам пяти испытаний: E_{cor} – потенциал свободной коррозии, В; E_{pc} и E_b – минимальные гальваностатический и потенциодинамический потенциалы коррозии, В; ΔE_{pc} – основной базис питтингостойкости, В; E_{rp} – потенциал репассивации, В; ΔE_{rp} и ΔE_b – дополнительные базисы питтингостойкости, В

Эксперименты в диапазоне потенциалов $E_{\text{cor}} \leq E_{\text{min b}} \leq E_b$ с интервалом 25 мВ при потенциостатической поляризации позволяют уточнить значение $E_{\text{min b}}$ и одновременно определить величину плотности тока на хроноамперограммах (рис. 3.10). В качестве минимально допустимого было выбрано значение 0,5 мкА/см² с учетом того, что, согласно литературным данным [40], ток пассивности составляет 0,2–0,8 мкА/см².

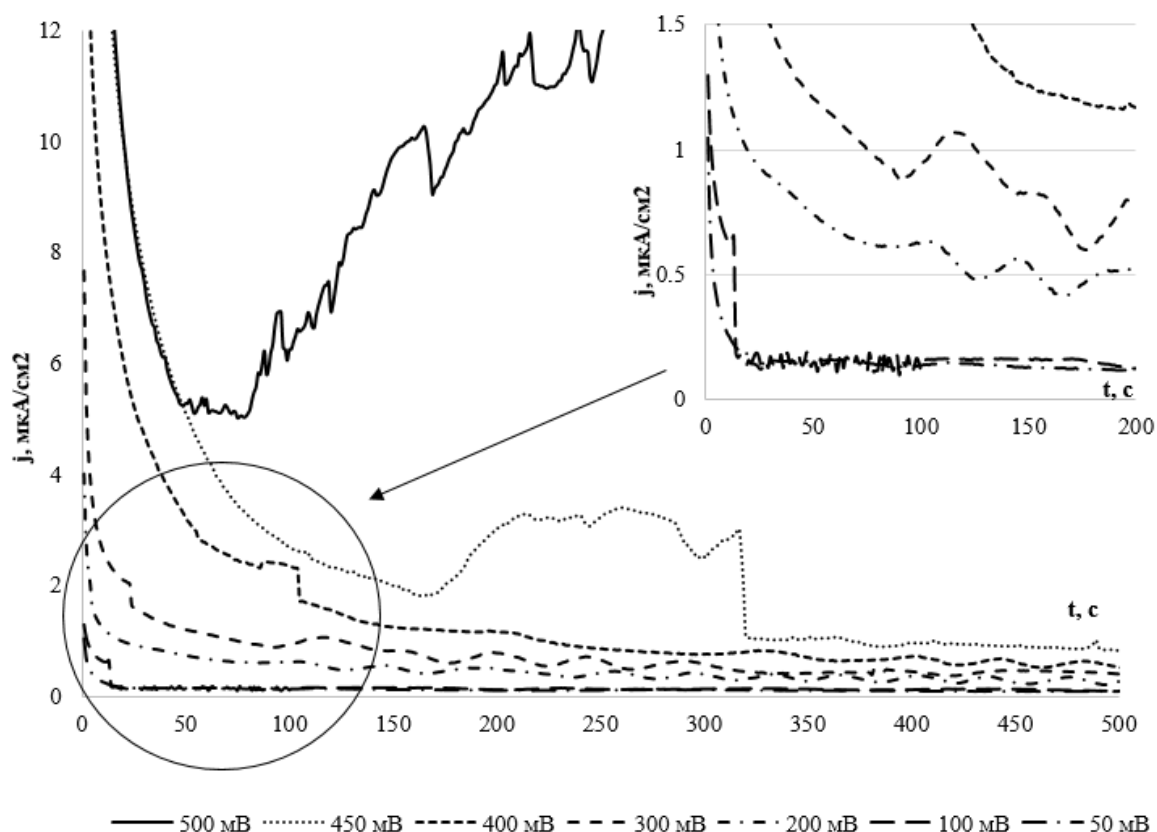


Рисунок 3.10 – ПСП для образцов стали марки 08X22H6T (0,01 моль/л NaCl) при $E_{\min b} = 50\text{--}500$ мВ

Визуальный анализ хроноамперограмм не позволяет точно установить место разделения активного и активно-пассивного состояний и соответствующие им значения потенциалов $E_{\min b}$. Для обработки результатов экспериментов применили теорию ансамбля случайных процессов. Измерение осуществлялось посредством регистрации хронопотенциограмм по пяти независимым реализациям для каждого образца исследуемых сталей в идентичных условиях испытаний.

Пример потенциостатической поляризации при 200 мВ (смещение на 300 мВ относительно $E_{\text{cor}} = -100$ мВ) для стали марки 08X22H6T показан на рис. 3.11а.

Наблюдаемая на хроноамперограммах динамика роста электрического тока коррелирует с представленным в табл. 3.3 значением базиса питтингостойкости 235 мВ. В условиях изменения потенциала на 150 мВ относительно потенциала коррозии, равного -95 мВ ($E_{\text{cor}} = -95$ мВ), на образцах из стали марки 12X18H10T отмечали увеличение плотности тока, при этом ее абсолютные значения оставались

ниже критического порога, сопоставимого с плотностью пассивированного тока и было равно $j_{\text{пасс}}$. Таким образом, можно сделать вывод, что процессы зарождения и пассивации питтингов на образцах не происходят (рис. 3.11б).

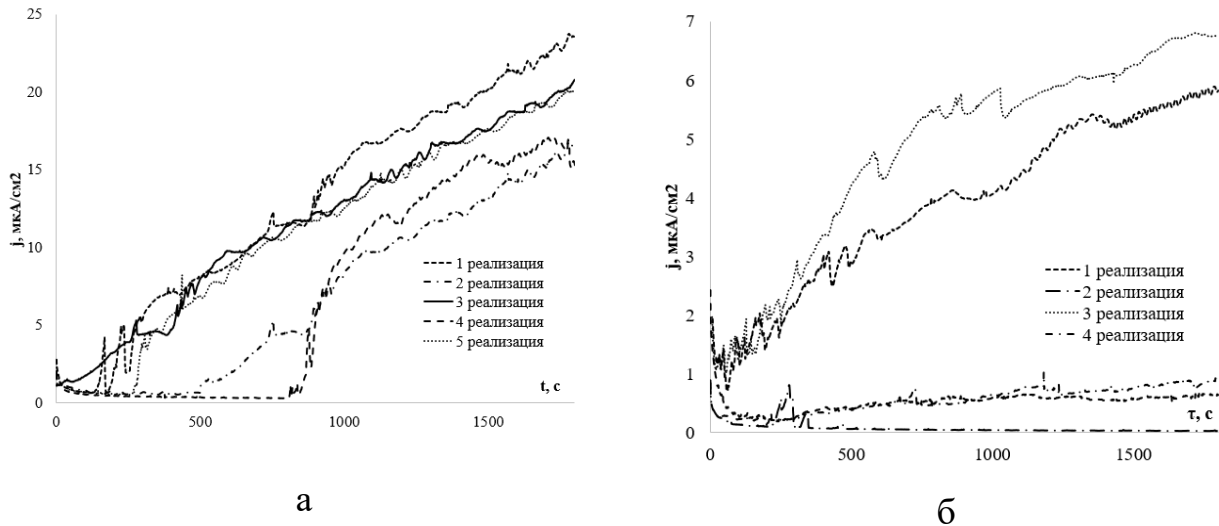


Рисунок 3.11 – Потенциостатическая поляризация на сталях марок 08X22H6T (а) и 12X18H10T (б) в растворе 0,1 моль/л NaCl

По результатам пяти реализаций в каждый момент времени определяли среднее значение ($J_{\text{ср}}$) и стандартное отклонение силы тока ($\sigma(J)$). На основании полученных данных строили графики в координатах $t^{-1/2} = f(\sigma(J)/J_{\text{ср}})$ [125]. На графиках в дальнейшем вместо значения плотности тока использовали значения силы тока, принимая во внимание, что площадь образцов составляла 1 см^2 . На рис. 3.12 при изменении потенциала на 300–400 мВ относительно потенциала свободной коррозии $E_{\text{сog}}$ прослеживаются три характерных участка.

Первый участок ($t < 100$) – горизонтальный относительно временной шкалы, это участок пассивного состояния поверхности. Вторым участком ($100 < t < 400$) – участком, где отношение $\sigma(J)/J_{\text{ср}}$ уменьшается в 2–3 раза, – это область АПС. Третьим участком ($t > 400$), где отношение $\sigma(J)/J_{\text{ср}}$ возрастает в 2–3 раза. Здесь рассматривается локально-активное состояние, в котором наблюдаются колебания $\sigma(J)/J_{\text{ср}}$ от t . Разграничение участков на временной зависимости позволяет установить границу между областями развития процесса локального растворения.

Для мониторинга в качестве индукционного периода питтингообразования $t_{in}^{по}$ принимали время перехода с первого участка на второй. На рис. 3.12 это время составляет 100 с.

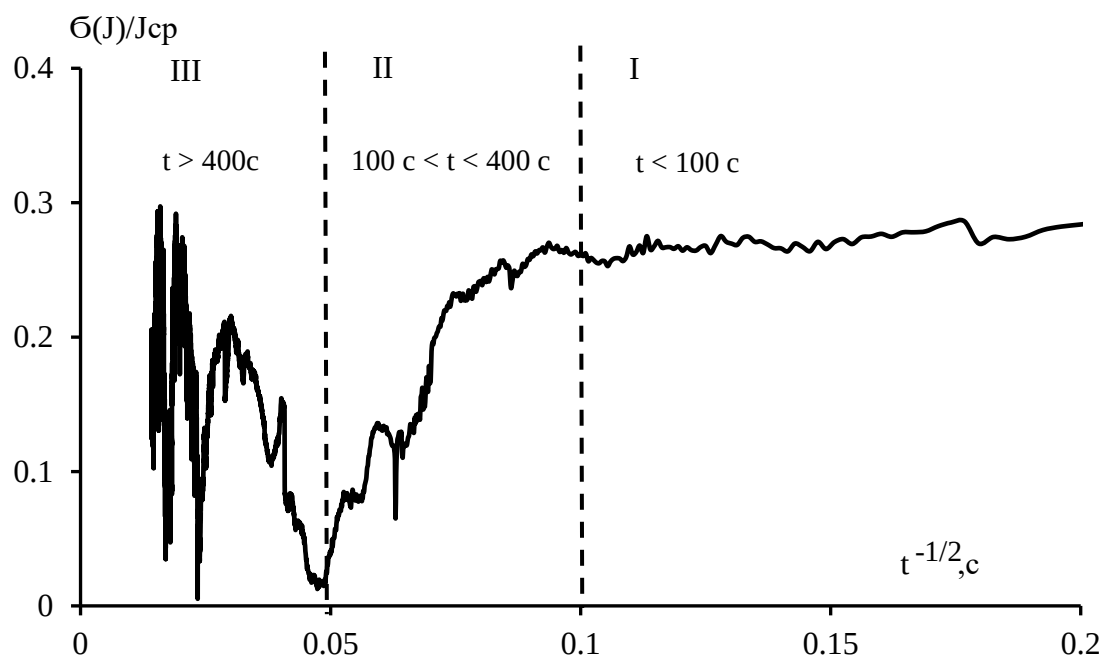
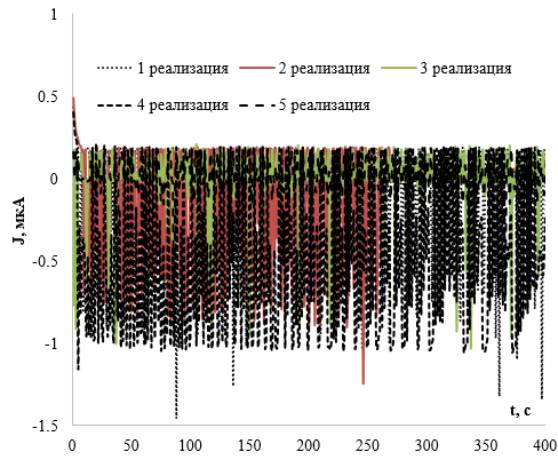


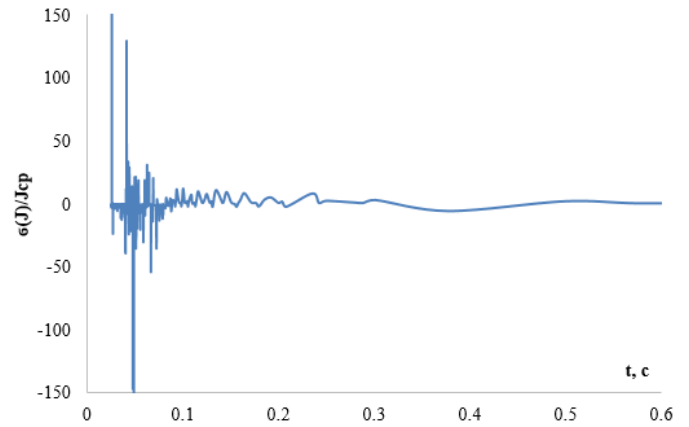
Рисунок 3.12 – Характерная временная зависимость $t^{-1/2} = f(\bar{J}/J_{cp})$

Смещение потенциала от E_{cor} на 25 мВ для образца из стали 12Х18Н10Т в растворе 0,5 моль/л NaCl показало на хроноамперограмме наличие электрохимического шума в диапазоне от -1 до $+0,5$ мкА (рис. 3.13а), а на временной зависимости – горизонтальную прямую (рис. 3.13б), что соответствует пассивному состоянию стальной поверхности (рис. 3.13в, г).

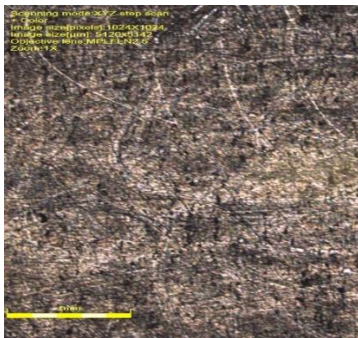
Смещение потенциала от значений потенциала свободной коррозии E_{cor} на 25 мВ для остальных исследуемых хромоникелевых сталей с низким содержанием хрома в растворе 0,5 моль/л NaCl также показало наличие электрохимического шума по току и пассивное состояние поверхности стали (рис. 3.14).



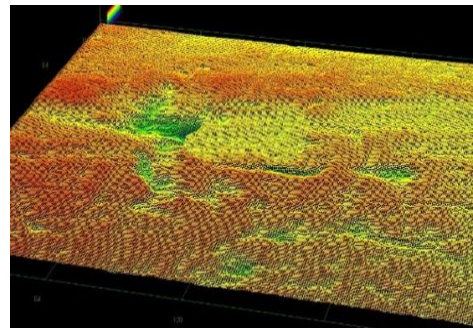
а



б



в



г

Рисунок 3.13 – Потенциостатическая поляризация (шаг 25 мВ) на стали 12X18H10T: а – хроноамперограмма; б – временная зависимость; в – 2D-фотографии поверхности; г – 3D-фотографии поверхности

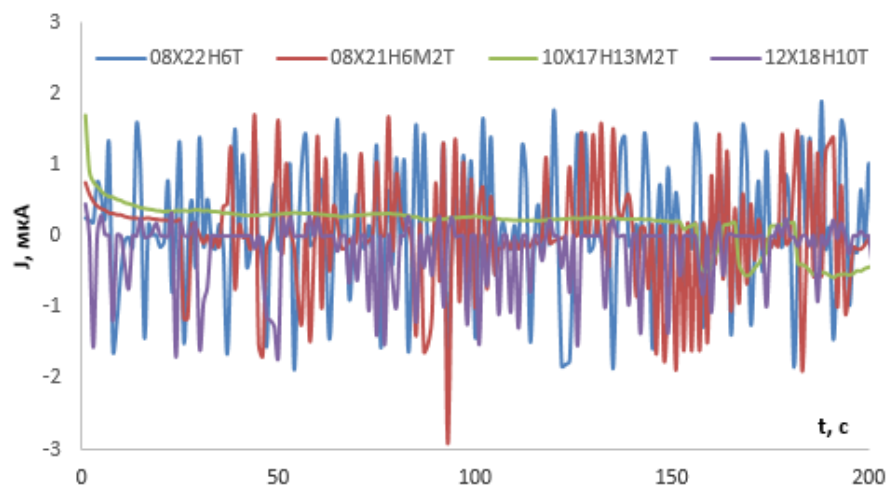
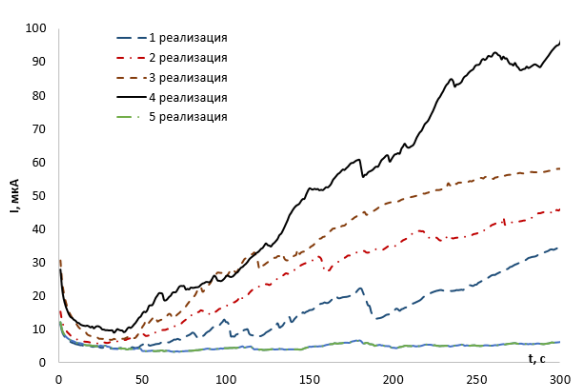


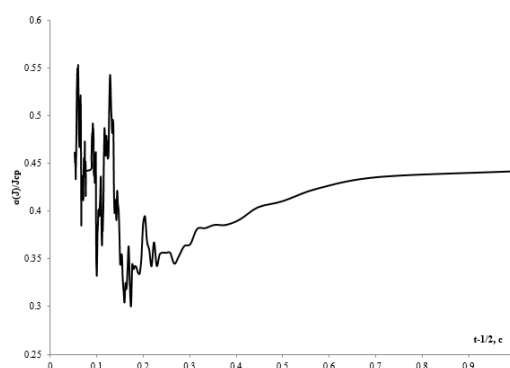
Рисунок 3.14 – Потенциостатическая поляризация (шаг 25 мВ) на сталях марок 10X17H13M2T, 08X22H6T, 08X21H6M2T

При смещении потенциала от E_{cor} на 200 мВ для образцов из стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 моль/л NaCl на временной зависимости отслеживали первые два характерных участка – горизонтальный (пассивное состояние) продолжительностью 5 с и возрастающие во времени колебания (состояние локальной активности) – см. рис. 3.15а, в, г).

На основании результатов выполненного экспериментального исследования был разработан алгоритм определения ключевых характеристик ЦПММПС – минимального уровня электродного потенциала E_{min} и продолжительности периода поляризации $t_{\text{пол}}$ (прил. В. 1).



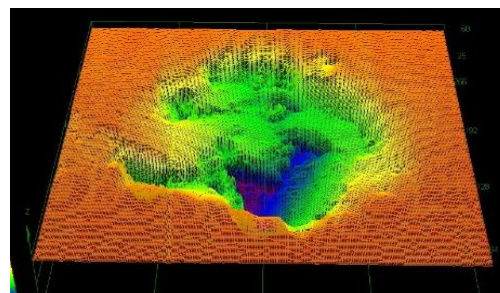
а



б



в



г

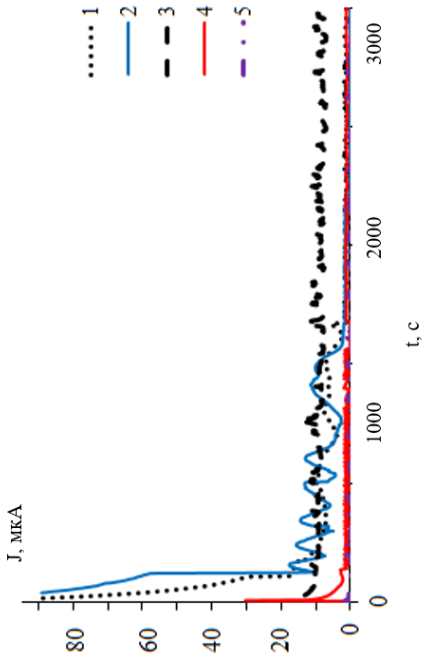
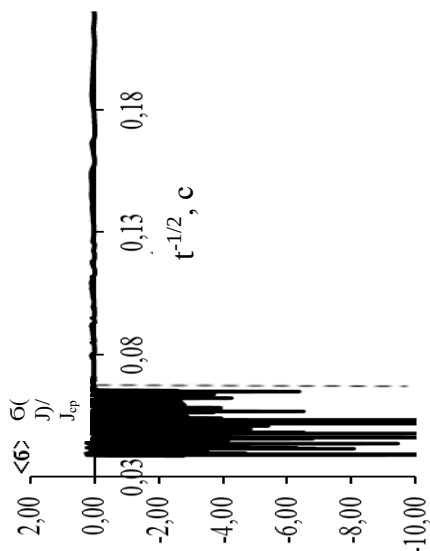
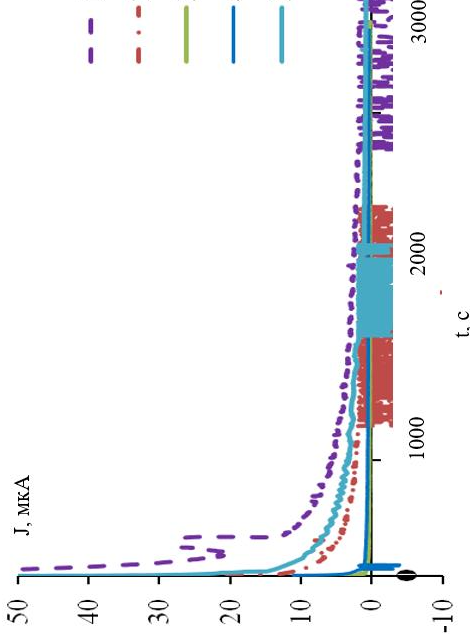
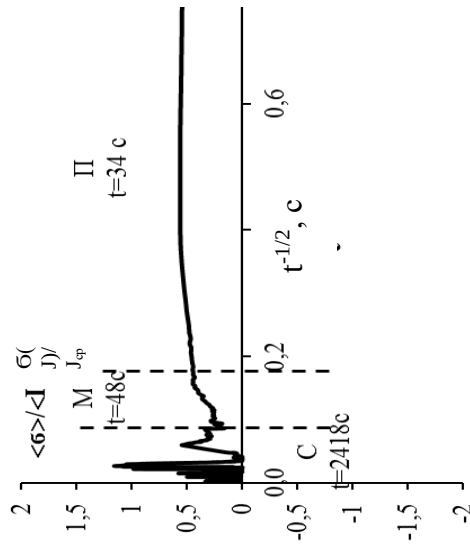
Рисунок 3.15 – Потенциостатическая поляризация (шаг 200 мВ) на стали марки 12Х18Н10Т: а – хроноамперограмма; б – временная зависимость; в – 2D-фотографии поверхности; г – 3D-фотографии поверхности (средняя глубина 7,535 мкм, средний диаметр 86,25 мкм)

В табл. 3.4 представлен пример использования разработанного алгоритма для стали марки 08Х22Н6Т ($E_{\text{cor}} = -100$ мВ) в растворе 0,1 моль/л NaCl

Таблица 3.4 – Пример реализации разработанного алгоритма для стали 08Х22Н6Т

Смещение потенциала ΔE , мВ	Хроноамперограммы	Временная реализация	Состояние поверхности
50			ПС (2500 с)
100			ПС (1000 с), АПС (1500 с)

Продолжение табл. 3.4

200			ПС (250 с), АПС (2250 с)
300			ПС (34 с), АПС (48 с), ЛАС (2418 с)

Варьирование величины сдвига стационарного потенциала позволило выявить следующую динамику изменения состояний поверхности исследуемого образца: смещение потенциала на величину 50 мВ обеспечивало сохранение поверхности в стабильном состоянии во всем диапазоне испытаний; при смещении потенциала на величину 100 мВ в зависимости от времени поляризации наблюдали два участка – область пассивности (1000 с) и область активно-пассивного состояния (1500 с); смещение потенциала на величину 200 мВ привело к уменьшению участка пассивности до 250 с и увеличению участка активной пассивности до 2250 с; смещение потенциала на величину 300 мВ показало наличие трех участков – области пассивности (34 с), области активной пассивности (48 с) и области локальной активности (2418 с). Таким образом, результаты данного анализа позволили установить оптимальные контрольные параметры процесса коррозионного мониторинга образцов из стали 08Х22Н6 в растворе 0,1 моль/л NaCl: $E_{\min b} = 100$ мВ и $t_{\text{пол}} = 1000$ с.

Результаты определения времени нахождения поверхностей исследуемых сталей и растворов в одном из трех состояний – ПС, АПС, ЛАС – с использованием предложенного алгоритма показаны в табл. 3.5–3.8.

В процессе мониторинга в растворе 0,1 моль/л NaCl установлены значения $E_{\min b}$ и $t_{\text{пол}}$ для исследуемых сталей (табл. 3.6). Наблюдаемые изменения указанных характеристик обусловлены наличием в структуре исследуемых сплавов легирующих элементов – хрома, никеля, титана и молибдена.

Сравнение времени нахождения поверхностей сталей 12Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т в различных состояниях в растворе 0,1 моль/л NaCl (рис. 3.16) показало следующие результаты: в пассивной области интервал потенциала стали марки 12Х18Н10Т составляет 25–50 мВ, тогда как аналогичная величина для стали марки 10Х17Н13М2Т варьируется в пределах от 25 до 200 мВ; переход стали марки 12Х18Н10Т в область растворения, характеризующуюся локально-активным состоянием, фиксируется при смещении значения электрохимического потенциала на величину порядка 200 мВ, в то время как для стали марки аналогичный переход

осуществляется лишь после изменения величины потенциала на уровне около 400 мВ.

Таблица 3.5 – Время нахождения поверхностей исследуемых сталей в различных состояниях локального растворения в растворе 0,1 моль/л NaCl

Состояние	Смещение потенциала, мВ				
Сталь 12X18H10T					
	25–50	100	200	250	300
ПС	2500	950	140	38	10
АПС	–	1550	330	156	70
ЛАС	–	–	2030	2382	2420
Сталь 10X17H13M2T					
	25–100	200	300	400	500
ПС	2500	2330	693	400	11
АПС	–	180	1807	2100	200
ЛАС	–	–	11	200	2289
Сталь 08X22H6T					
	25–50	100	200	300	400
ПС	2500	1000	250	34	6
АПС	–	1500	1750	48	23
ЛАС	–	–	500	2418	2471
Сталь 08X21H6M2T					
	25 100	150	200	300	350
ПС	2500	1150	850	100	5
АПС	–	1350	1050	165	100
ЛАС	–	–	600	2235	2395

Таблица 3.6 – Параметры мониторинга пассивного состояния

Стали	$E_{\min b}$, мВ	$t_{\text{пол}}$, с
12X18H10T	100	950
10X17H13M2T	200	2330
08X22H6T	100	1000
08X21H6M2T	150	1150

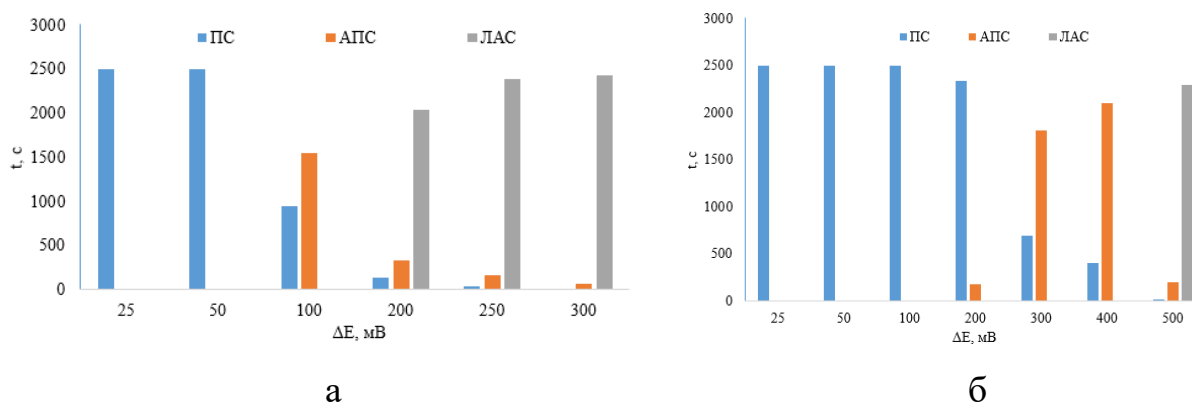


Рисунок 3.16 – Зависимость времени нахождения поверхностей сталей марок 12X18H10T (а) и 10X17H13M2T (б) в различных областях локального растворения

Сравнение времени нахождения поверхностей сталей в различных состояниях в растворе 0,5 моль/л NaCl показало общую логарифмическую закономерность (рис. 3.17).

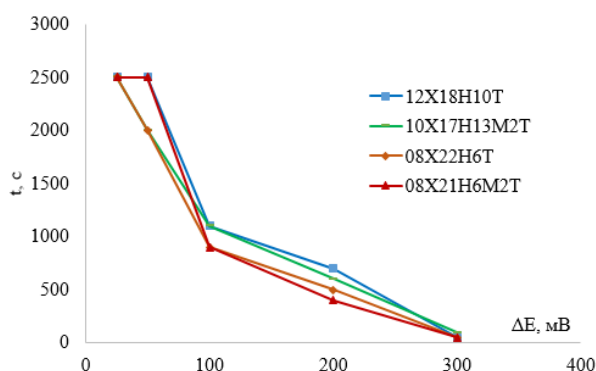


Рисунок 3.17 – Зависимость времени нахождения поверхностей сталей в различных областях локального растворения в растворе 0,5 моль/л NaCl

При изменении величины поляризационного потенциала на 300 мВ относительно значения потенциала коррозии E_{cor} все исследуемые стали попадают в область растворения, характеризующуюся локально-активным состоянием, что связано с повышенной коррозионной активностью исследуемого раствора и высокой концентрацией растворенного кислорода, способствующего процессу коррозии.

Результаты определения времени нахождения поверхности исследуемых сталей в одном из трех состояний – ПС, АПС, ЛАС – в растворе с $K_3[Fe(CN)_6]$

показаны в табл. 3.7. Сталь 12X18H10T не исследовалась, поскольку имеет базис питтингостойкости, равный -78 мВ (табл. 3.3).

Таблица 3.7 – Время нахождения поверхности исследуемых сталей в различных состояниях локального растворения в растворе 0,1 моль/л NaCl + 0,122 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$

Состояние	Значения смещения потенциала, мВ				
Сталь 10X17H13M2T					
	25–50	100	300	400	500
ПС	2500	1530	500	110	2
АПС	–	970	1700	885	10
ЛАС	–	–	–	1505	2488
Сталь 08X22H6T					
	25	50	75	100	125
ПС	2500	816	222	98	–
АПС	–	1684	176	18	–
ЛАС	–	–	2101	2384	2500
Сталь 08X21H6M2T					
	25	50	75	100	150
ПС	2500	1000	180	40	–
АПС	–	1500	270	25	–
ЛАС	–	–	2050	2435	2500

Ввод второго окислителя $K_3[Fe(CN)_6]$ (с учетом растворенного кислорода воздуха) в раствор 0,1 моль/л NaCl привел к снижению потенциала мониторинга $E_{\min b}$ до значений 50 мВ у всех исследуемых сталей, кроме 10X17H13M2T, у которой значение этого показателя составило 100 мВ. Данный факт связан с усилением работы активно-пассивных элементов и, как следствие, с увеличением скорости развития макропиттингов вглубь поверхности. Склонность сталей к питтинговой коррозии и скорость ее развития находятся в нелинейной зависимости от соотношения концентраций окислителей и активаторов. При постоянной концентрации NaCl с повышением концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ наблюдалось увеличение числа питтингов, что сказалось на снижении значений диапазона $E_{\min b}$. Ввод окислителя $K_2Cr_2O_7$ в раствор 0,1 моль/л NaCl привел к дополнительному снижению значения $E_{\min b}$: 12X18H10T – на 25 мВ, 08X22H6T, 08X21H6M2T – на

50 мВ, 10X17H13M2T – на 75 мВ (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Время нахождения поверхностей исследуемых сталей в различных состояниях локального растворения в растворе 0,1 моль/л NaCl + 0,02 моль/л K₂Cr₂O₇

Состояние	Смещение потенциала, мВ				
Сталь 12X18H10T					
	25	50	75	100	125
ПС	2140	615	50	–	–
АПС	360	1585	1100	–	–
ЛАС	–	300	1350	2500	2500
Сталь 10X17H13M2T					
	25–50	75	100	150	200
ПС	2500	1145	20	5	–
АПС	–	1355	1930	1230	–
ЛАС	–	–	500	1265	2500
Сталь 08X22H6T					
	25	50	75	100	125
ПС	2500	1000	15	10	–
АПС	–	1500	1225	620	–
ЛАС	–	–	1260	1870	2500
Сталь 08X21H6M2T					
	25	50	75	100	125
ПС	2500	1460	30	15	2500
АПС	–	1040	340	55	–
ЛАС	–	–	2130	2430	–

Характерной особенностью питтинговой коррозии при наличии в электролите больших количеств хлорида и малых количеств окислителя является относительно глубокое проникновение коррозии при малом числе макропиттингов.

Сводные данные по определению параметров мониторинга для исследуемых сталей и растворов приведены в табл. 3.9. Содержание дополнительного легирующего металла – молибдена – в составе исследуемых сталей 10X17H13M2T и 08X21H6M2T повлияло на значения $E_{\min}$. Оказалось, что добавка молибдена повышает устойчивость поверхности стали к коррозионному воздействию и смещает пакет колебаний потенциала в направлении катода. Локальное растворение нержавеющей сталей с добавками хрома и молибдена в

хлоридсодержащих средах относят к избирательному растворению хрома и железа.

Таблица 3.9 – Значения параметров мониторинга для исследуемых сталей

Состав исследуемой среды	Марка стали			
	12X18H10T		10X17H13M2T	
	$E_{\min b}$, мВ	$t_{\text{пол}}$, с	$E_{\min b}$, мВ	$t_{\text{пол}}$, с
0,01 моль/л NaCl	200	1140	300	1650
0,1 моль/л NaCl	100	950	200	2330
0,1 моль/л NaCl + 0,003 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$	100	2300	400	1850
0,1 моль/л NaCl + 0,03 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$	100	1020	300	2380
0,1 моль/л NaCl + 0,122 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$	–	–	200	1530
0,1 моль/л NaCl + 0,01 моль/л $K_2Cr_2O_7$	75	1810	150	2290
0,1 моль/л NaCl + 0,01 моль/л $K_2Cr_2O_7$	25	2140	75	1355
0,5 моль/л NaCl	50	1950	100	1100
	08X22H6T		08X21H6M2T	
0,01 моль/л NaCl	200	1050	250	1600
0,1 моль/л NaCl	100	1000	150	1150
0,1 моль/л NaCl + 0,003 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$	200	2145	300	1500
0,1 моль/л NaCl + 0,03 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$	200	2000	200	1790
0,1 моль/л NaCl + 0,122 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$	50	815	50	1000
0,1 моль/л NaCl + 0,01 моль/л $K_2Cr_2O_7$	50	1600	125	2150
0,1 моль/л NaCl + 0,01 моль/л $K_2Cr_2O_7$	50	1000	50	1460
0,5 моль/л NaCl	50	2000	100	850

$E_{\min b}$ – потенциал смещения в мониторинге; $Vt_{\text{пол}}$ – время поляризации, с

В результате гидролиза оксидов и гидроксидов хрома понижается рН среды, что вызывает активное растворение хрома в области потенциалов питтингообразования. Значения $E_{\min b}$ для сталей 08X22H6T и 12X18H10T схожие, что обусловлено близким по содержанию составом легирующих элементов в обеих

сталих. Полученные значения находятся в диапазоне $30 \text{ мВ} \leq E_{\min b} \leq E_b$.

Контроль воспроизводимости полученных результатов осуществляли посредством анализа дисперсии измеренных значений с целью верификации их принадлежности к единой генеральной совокупности однородной дисперсии, что было реализовано с применением статистического критерия Кохрена (табл. 3.10).

Критическое значение $G_{\text{табл}}$ для $\alpha = 0,97$, $n = 120$ (в каждой серии) и 5 серий составляет 0,042. Экспериментально полученные величины критерия Кохрена не превышают табличных данных, что подтверждает предположение о повторяемости измеренных данных.

Таблица 3.10 – Данные критерия Кохрена $G_{\text{табл}}$ для сталей

Состав среды	12X18H10T	10X17H13M2T	08X22H6T	08X21H6M2T
0,1 моль/л NaCl	0,02	0,025	0,028	0,027
0,1 моль/л NaCl + 0,03 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$	0,035	0,037	0,039	0,040
0,1 моль/л NaCl + 0,02 моль/л $K_2Cr_2O_7$	0,031	0,035	0,038	0,037
0,5 моль/л NaCl	0,023	0,037	0,039	0,038

Обработку измеренных параметров осуществляли с применением теории ансамбля для случайных процессов. Это дало возможность установить существование положения границы между состояниями питтингообразования и разработать методику определения значений параметров режима мониторинга ($E_{\min b}$, $t_{\text{пол}}$) при хорошей воспроизводимости результатов эксперимента. Данная методика нашла свою реализацию в алгоритме мониторинга, представленного в подразд. 3.4.

3.3 Критерии оценки потенциальной коррозионной опасности

Для оценки коррозионной опасности требуется выбрать тип регистрируемого коррозионного сигнала. Нестационарные процессы, протекающие на границе металл–электролит, подчиняются разным физическим законам, что обуславливает необходимость подбора не прямых критериев, основанных на разных понятиях. Проблема оценки коррозионной опасности связана с выбором оценочного и регистрируемого параметров, которые количественно измеряются в эксперименте и имеют физический смысл.

Главным критерием, указывающим на угрозу питтинговой коррозии, согласно литературным данным, является резкое увеличение тока на хронопотенциограммах. Однако для целей мониторинга этот показатель не подходит, так как он сигнализирует о начале устойчивого процесса питтингообразования и образования стабильных питтингов, не дает возможности отследить переходные режимы и принять меры к предотвращению образования стабильных питтингов. Предложено три дополнительных критерия оценки потенциальной опасности питтинговой коррозии: кулонометрический, вольтамперометрический и спектрально-частотный.

3.3.1 Прямая кулонометрия

Первый критерий оценки потенциальной коррозионной опасности – количество электричества Q , измеренное с помощью прямой кулонометрии при $E_{pz} = \text{const}$, которая расходуется за период поляризации. Приборная погрешность метода составляет 0,5 %. Функциональную зависимость $J = f(t)$ использовали для определения количества пропущенного электричества Q .

В пассивной области не наблюдается увеличения коррозионного тока, и его значение составляет 0,2–0,8 мкА/см², и, как следствие, Q прямо пропорционально времени поляризации. При переходе локального процесса в область активно-пассивного состояния растворения значение Q резко возрастает со временем.

Исследования осуществляли в режиме циклической потенциостатической поляризации при значениях $E_{\min b}$, указанных в табл. 3.9, и значениях E_b , указанных в табл. 3.3, при различных значениях времени поляризации $t_{\text{им}}$ (10, 30, 60, 90 и 120 с) и продолжительности паузы, равной 10 с $t_{\text{паузы}} = 10$ с (рис. 3.18). В процессе поляризации регистрировали количество электричества Q , во время паузы – силу тока в цепи между рабочим и вспомогательным электродами.

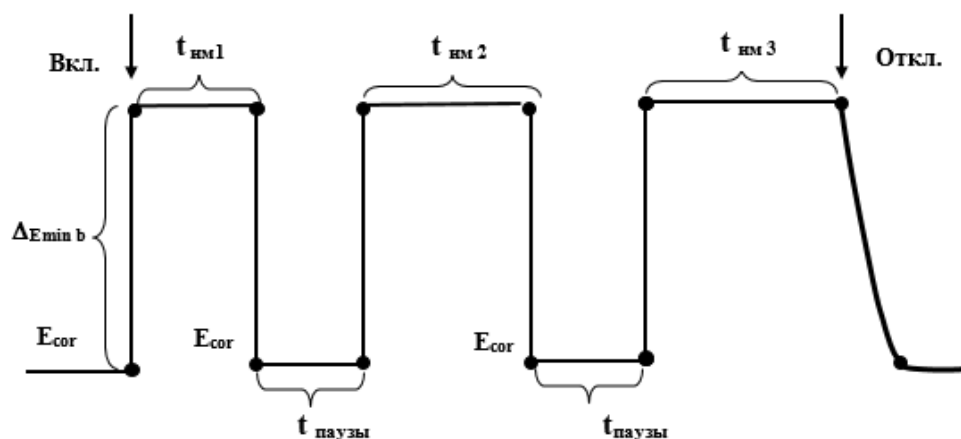


Рисунок 3.18 – Алгоритм измерения Q в режиме потенциостатической поляризации: $t_{\text{паузы}}$ – продолжительность паузы, с; $t_{\text{им1}}$, $t_{\text{им2}}$, $t_{\text{им3}}$ – продолжительность поляризации, с

Согласно проведенным исследованиям, для образцов из стали марки 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl $E_{\min b} = 100$ мВ (табл. 3.9). Исследование количества электричества Q в режиме циклической потенциостатической поляризации показало минимальное его значение, равное 19–37 мкКл, что свидетельствует об отсутствии питтинговой коррозии (рис. 3.19). На хронопотенциограмме также не было зарегистрировано превышение $j_{\min}$ (при $S = 10$ см², $J = 5$ мкА).

Сдвиг значения дополнительного базиса питтингостойкости ΔE_b на величину 400 мВ (табл. 3.3) для образцов из стали 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl создает условия для стабильного питтингообразования. Данный процесс сопровождается ростом тока, зависящего от времени импульса $t_{\text{им}}$ (рис. 3.20). При $t_1 = 10$ с значение силы тока меньше 5 мкА, а значит, поверхность находится в пассивном состоянии ($Q_1 = 159$ мкКл). При $t_2 = 30$ с количество электричества Q_2

выросло до значения 694 мкКл, что указывает на переход из области пассивности в область активно-пассивного состояния. При $t_3 = 60$ с сила тока становится равной 180 мкА, а $Q_3 = 2717,1$ мкКл. С дальнейшим увеличением времени потенциостатирования резко увеличивается количество электричества Q (до значения 51046 мкКл), что свидетельствует о переходе поверхности в локально-активное состояние.

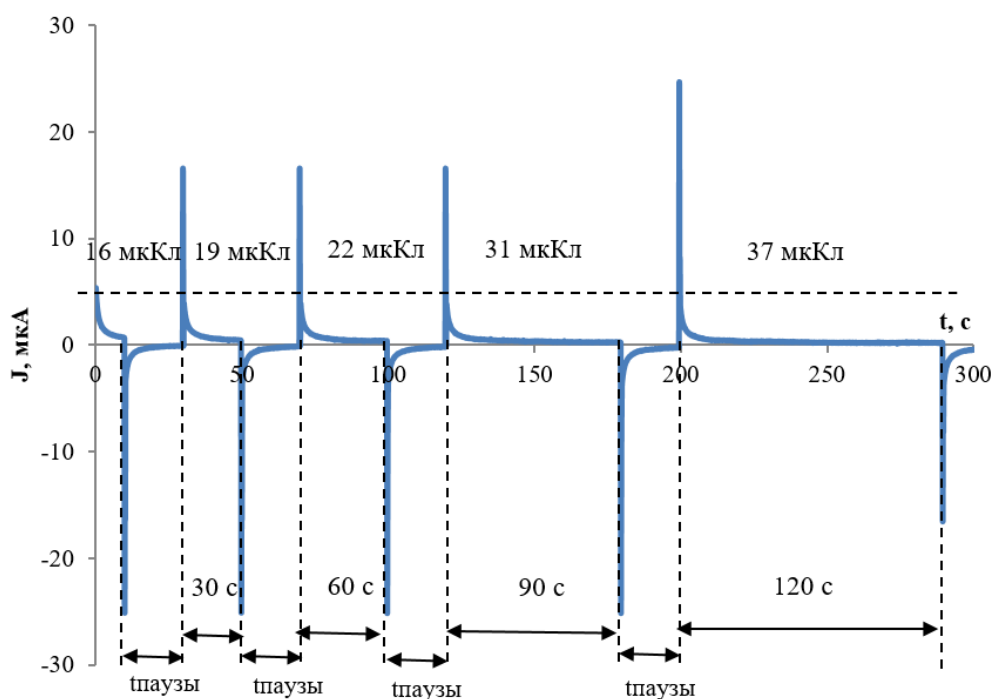


Рисунок 3.19 – Измерение Q в режиме ПСП для образцов из стали марки 2Х18Н10Т при изменении E на 100 мВ от значения E_{cor} : горизонтальная штриховая линия – j_{min} ; непрерывные линии – поляризация электрода с варьированием t

Проведенное исследование позволило выделить диапазоны количества электричества для исследуемых сталей, разграничивающие области локального растворения (прил. В. 2). В отсутствие питтинговой коррозии на стали 12Х18Н10 изменение t не влияет на значение Q (его значение не превышает 50 мкКл). При наличии процесса питтинговой коррозии скорость повышения значения Q резко возрастает с увеличением t . Превышение значения $j = 0,5$ мкА/см² происходит при $Q > 1000$ мкКл.

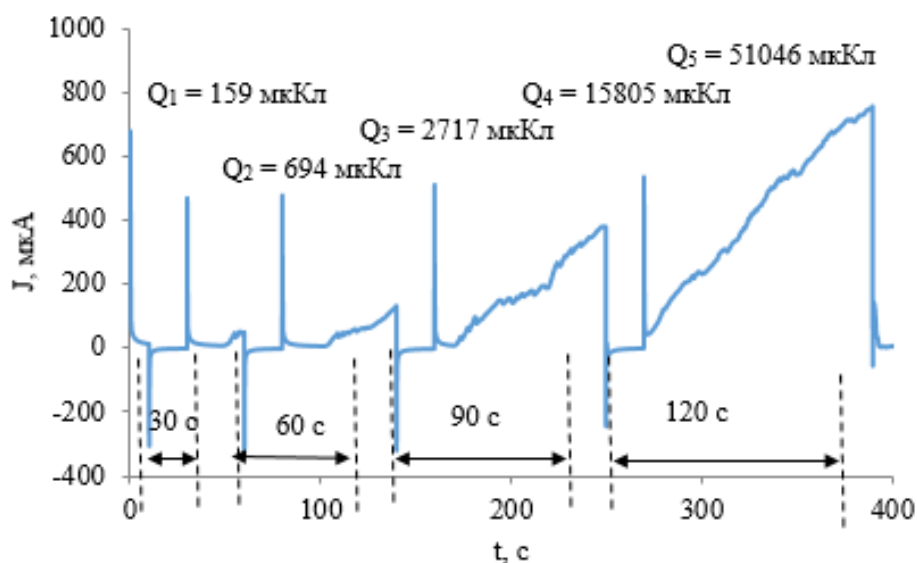


Рисунок 3.20 – Зависимость количества электричества от времени импульса в режиме ПСП образцов из стали 12X18H10T при отклонении E на 400 мВ от E_{cor}

С целью более точного исследования процессов локального растворения применили вольтамперометрию – наблюдение за изменением вольтамперной характеристики, т. е. зависимости электрического тока через электрохимический элемент от приложенного напряжения. Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) является одним из самых распространенных и развитых методов электрохимических исследований.

3.3.2 Вольтамперометрия

Второй критерий оценки потенциальной коррозионной опасности – превышение силы тока прямого тока $J_{\text{пр}}$ над величиной силы тока обратного направления $J_{\text{обр}}$ при снятии вольтамперных кривых (ВАК) при значениях потенциала в диапазоне от $E_{\text{min b}}$ до E_{cor} и обратно ($V_E = 1$ мВ/с). При варьировании отклонения значений потенциала от E_{cor} было установлено три вида ВАК (рис. 3.21а–в).

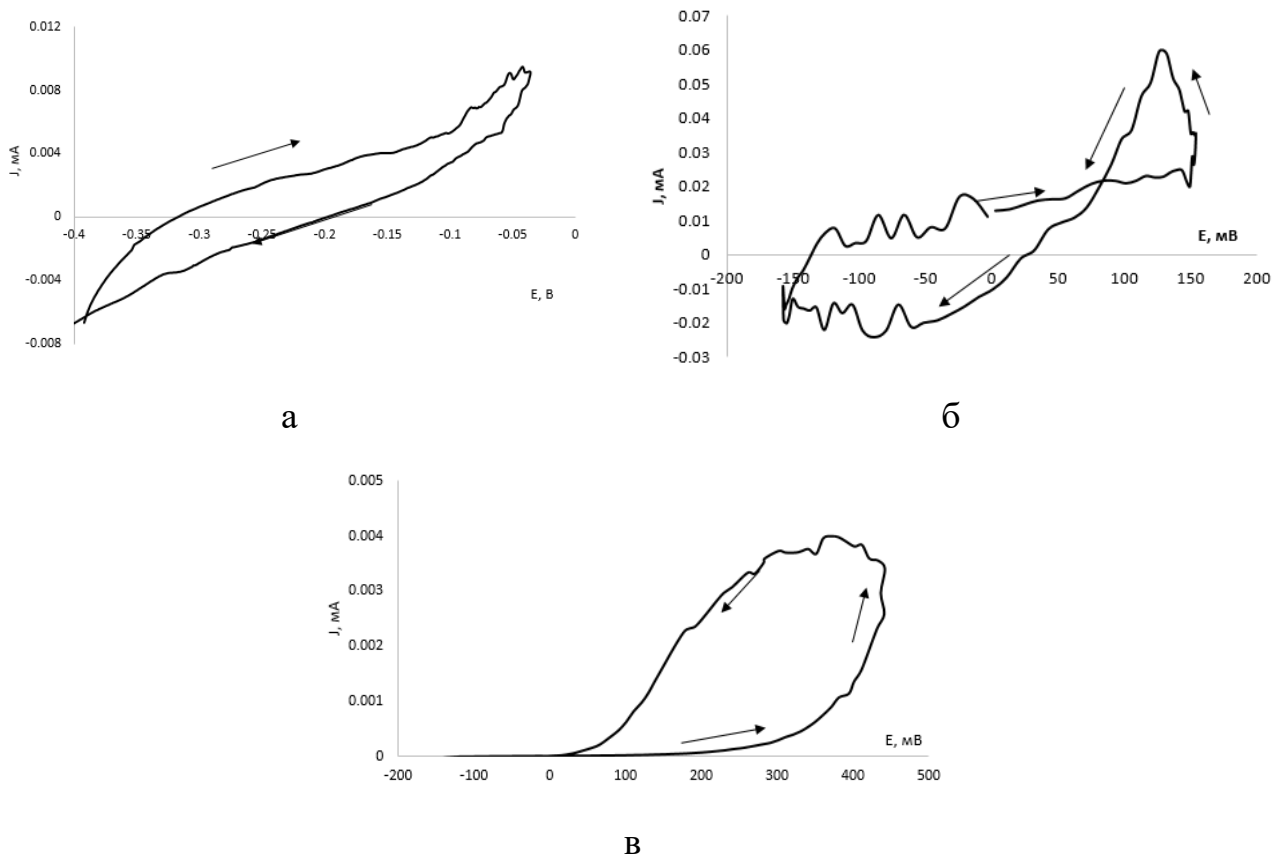


Рисунок 3.21– Вольтамперные кривые для образца из стали марки 2X18H10T в растворе 0,5 М NaCl при смещении потенциала относительно E_{cor} : а – на 50 мВ; б – на 100 мВ; в – на 300 мВ

В пассивной области наблюдали вольтамперную кривую *первого вида* (рис. 3.21а), характеризующую состояние, когда сила тока прямого направления $J_{\text{пр}}$ меньше силы тока обратного направления $J_{\text{обр}}$. Состояние пассивности подтверждают колебания тока в режиме электрохимического шума (рис. 3.22).

График спектральной плотности хроноамперограммы, представленный на рис. 3.23, свидетельствует о локализации доминирующей частоты токовых флуктуаций в интервале от 0,1 до 0,3 Гц, что соответствует временному диапазону возникновения и пассивации одиночных питтингов порядка 3–10 с. Для объективной оценки динамики процессов питтинговой коррозии целесообразно рассматривать процесс с точки зрения макропиттинга.



Рисунок 3.22 – Хроноамперограмма при $\Delta E = 50$ мВ (образец стали 12Х18Н10Т в растворе 0,5 М NaCl)

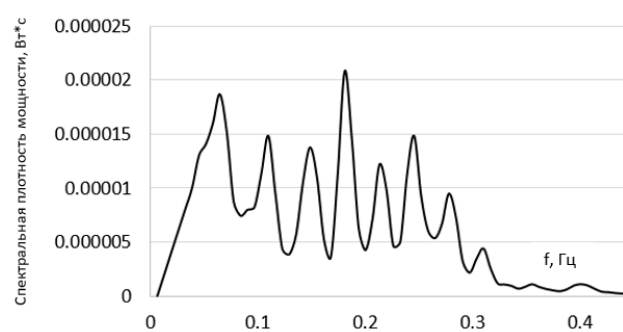


Рисунок 3.23 – Зависимость спектральной плотности мощности тока от t при $\Delta E = 50$ мВ (образец стали 12Х18Н10Т в растворе 0,5 М NaCl)

На вольтамперной кривой *второго вида* (рис. 3.21б) изменяется направление обхода контура, при этом сила тока прямого направления ($J_{\text{пр}}$) больше величины силы тока обратного направления ($J_{\text{обр}}$), при этом присутствует петля в области $E_{\text{сог}}$. Состояние АПС подтверждают возрастание силы тока на хронопотенциограммах (рис. 3.24).

График спектральной плотности хроноамперограммы, представленный на рис. 3.25, свидетельствует о локализации доминирующей частоты флуктуаций тока в интервале от 0,009 до 0,03 Гц, что соответствует временному диапазону возникновения и пассивации питтингов порядка 30–100 с. Данное время не может характеризовать время жизни единичного питтинга, это время жизни макропиттинга, который пассивируется в одной области, но при этом активируется в другой.

В области ЛАС растворения наблюдали ВАК *третьего вида* (рис. 3.21в), характеризующую состояние поверхности, когда сила тока прямого направления $J_{\text{пр}}$ больше силы тока обратного направления $J_{\text{обр}}$ на всей протяженности ВАК. На хроноамперограммах прослеживалось резкое возрастание силы тока (рис. 3.26).

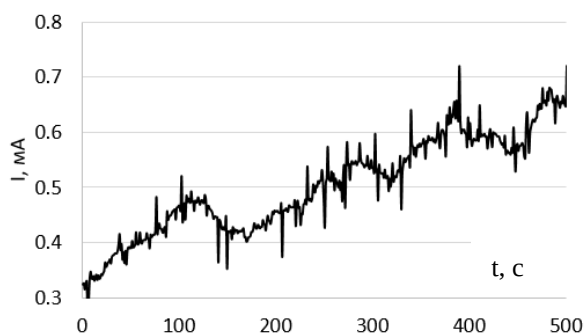


Рисунок 3.24 – Хроноамперограмма при $\Delta E = 200$ мВ (образец стали 12X18H10T в растворе 0,5 М NaCl)

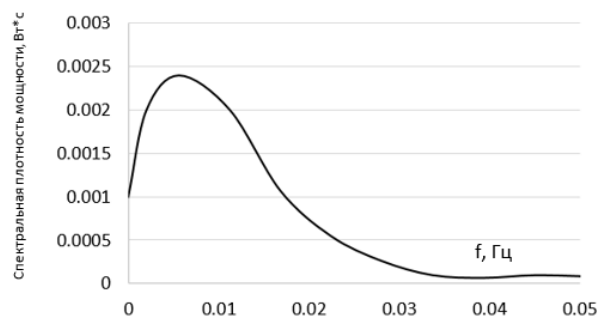


Рисунок 3.25 – Зависимость спектральной плотности мощности тока от t при $\Delta E = 200$ мВ (образец стали 12X18H10T в растворе 0,5 М NaCl)

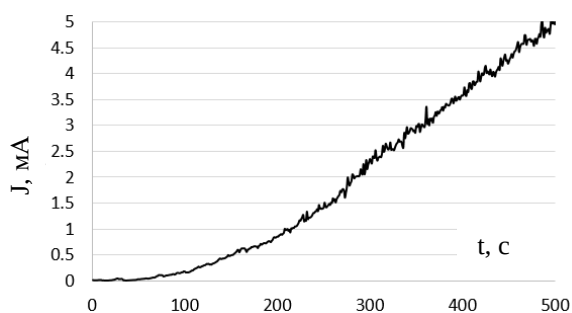


Рисунок 3.26 – Хроноамперограмма при $\Delta E = 300$ мВ от E_{cor} (образец стали 12X18H10T в растворе состава 30 г/л NaCl + 0,03 г/л $K_3Fe(CN)_6$)

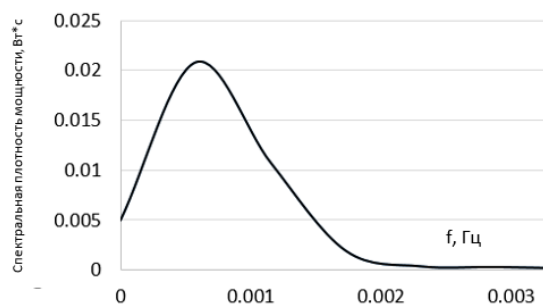


Рисунок 3.27 – Зависимость спектральной плотности мощности тока от t при $\Delta E = 200$ мВ от E_{cor} (образец стали 12X18H10T в растворе состава 30 г/л NaCl + 0,03 г/л $K_3Fe(CN)_6$)

Отрезок вольтамперной кривой, соответствующий зоне смещения электродного потенциала E в направлении значений потенциала свободной коррозии E_{cor} , располагается ниже участка ВАК, характеризующегося параметром отклонения E от значений E_{cor} , стремящимся к величине потенциала $E_{\text{min b}}$. Такой вид вольтамперной кривой связан с отсутствием пассивации на коррозионных участках и, как следствие, с увеличением их площади, в результате чего возрастает плотность тока коррозии $j_{\text{пол}}$. Понижение плотности тока j при смещении потенциала E в область $E_{\text{min b}}$ обусловлено одновременным влиянием двух факторов – поляризационного потенциала и площади распространения активного питтинга

$S_{\text{акт.пит.}}$. Рост последнего компенсирует снижение плотности поляризационного тока j при стремлении E к $E_{\text{min b}}$. При отклонении E от E_{cor} в сторону $E_{\text{min b}}$ величина поляризационного тока увеличивается по двум причинам одновременно.

Представленная на рис. 3.27 кривая спектральной плотности хроноамперограммы свидетельствует о преобладании частотной составляющей флуктуации электрического тока величиной 0,001 Гц, характеризующей динамику зарождения и пассивации макропиттингов, протекающую со скоростью 1000 с.

В результате анализа вольтамперометрической кривой определено состояние локального растворения на поверхности стали. Переход ВАК первого типа (рис. 3.21а) к ВАК второго типа (рис. 3.21б) сигнализирует о переходе поверхности в активно-пассивное состояние и может быть использовано в качестве критерия оценки потенциальной опасности в ЦПММПС. ВАК третьего типа (рис. 3.21в) предлагается использовать для определения процесса формирования макропиттинга.

Однако недостатками данного критерия является необходимость проведения визуальной оценки, сопровождающейся фиксацией превышения значений тока прямого направления $J_{\text{пр}}$ над значениями тока обратного направления $J_{\text{обр}}$ при развертке E , что делает его не совсем удобным для целей мониторинга.

Предлагаемым решением данной проблемы служит введение третьего оценочного критерия, характеризующего наличием физического смысла и обеспечивающего возможность количественного измерения в ходе эксперименте без каких-либо дополнительных калибровок и допущений.

3.3.3 Спектрально-частотный критерий

Третий критерий (спектрально-частотный) оценки потенциальной коррозионной опасности характеризуется величиной угла наклона кривой спектральной плотности (k) относительно оси абсцисс. Под спектральной плотностью понимается функциональная зависимость интенсивности сигнала от

частоты. Для статистической обработки хроноамперограмм применяли методику дискретного преобразования Фурье. Принимали, что каждый единичный питтинг является самостоятельным источником колебания, а общая мощность процесса локального растворения определяется суммированием мощностей отдельных источников колебаний.

Методика расчета k включает три этапа:

1. Рассчитываются величины спектральной плотности мощности по $J - Si(f)$ и по $E - Su(f)$ в программе STATISTICA методом быстрого преобразования Фурье, хорошо зарекомендовавшим себя при работе с большими массивами данных. Поскольку аргумент прямого Фурье-преобразования – вектор размерностью $N = 2^k$ (k – целое число), в наших исследованиях если число данных не совпадало со степенью два, то недостающие элементы дополняли нулями. Исходные данные предварительно обрабатывали, отбрасывая среднее значение и линии тренда с целью уменьшения ошибок в области низких частот.

2. Рассчитывается модуль импеданса:

$$Z(f) = k \cdot \left(\frac{Su(f)}{Si(f)} \right)^{-0.5}, \quad (3.5)$$

где $k = \left(\frac{1}{3} \right)^{0.5}$ – коэффициент пропорциональности идентичных электродов

При нарушении пассивности покрытия (одна из причин – внешняя поляризация) в диапазоне заданных величин отклонения E фиксируют колебания величины сопротивления пассивного покрытия в сторону уменьшения.

3. На основе экспериментальных данных строится график зависимости модуля импеданса от частоты и линия тренда. В процессе дальнейшего исследования осуществляется расчет угла наклона кривой спектральной плотности k к оси абсцисс, характеризующего скорость изменения характеристик системы в заданном частотном интервале (рис. 3.28). Исследование изменения величины коэффициента k в зависимости от области локального растворения дало возможность идентифицировать данные области, так как коэффициент k зависит от внешнего сопротивления (окислители, режим поляризации) – см. табл. 3.11.

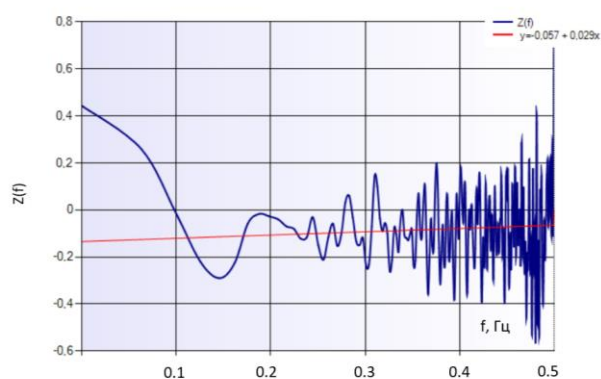


Рисунок 3.28 – Пример графика зависимости модуля импеданса от частоты ($k = 0,029$)

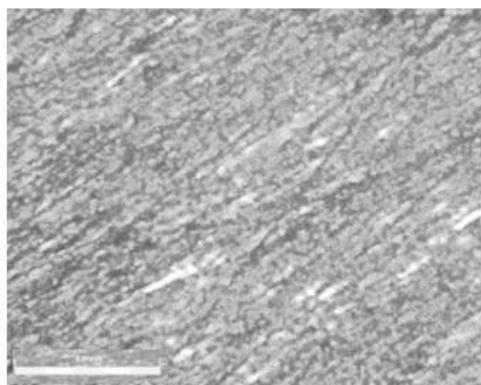
Низкое значение параметра k , напротив, свидетельствует о стабильном активно-пассивном состоянии поверхности либо ее полной пассивации.

Высокие значения параметра k указывают на пониженное сопротивление защитной оксидной пленки, что сопровождается активным ростом макропиттинга с переходом в локально-активное состояние.

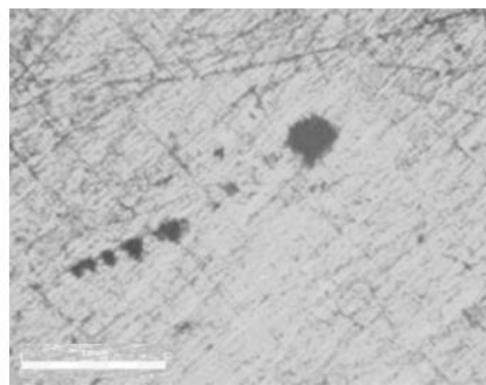
Таблица 3.11 – Диапазоны k в зависимости от области растворения

№ п/п	Диапазоны коэффициента k	Области локального растворения
1	$0 < k < 0,05$	Пассивность
2	$0,05 < k < 0,5$	АПС
3	$k > 0,5$	ЛАС

Данные расчета коэффициента k с применением разработанной программы [233] сопоставляли с результатами металлографических исследований (рис. 3.29а, б), что подтвердило идентичность полученных результатов.



а



б

Рисунок 3.29 – Фотографии поверхности образца из стали 12X18H10Т при $E_{ст} = 100$ мВ (увеличение $\times 25$) в растворе: а – 0,1 моль/л NaCl; б – 0,1 моль/л NaCl + 0,001 моль/л $K_2Cr_2O_7$

Результаты определения коэффициента k для исследуемых сталей приведены в табл. 3.12, и они хорошо коррелируют с составом легирующих компонентов в исследуемых сталях.

Таблица 3.12 – Коэффициент k для исследуемых сталей

Состав среды			
0,1 М NaCl	0,5 М NaCl	0,1 М NaCl + 0,001 М K ₂ Cr ₂ O ₇	0,5 М NaCl + 0,001 М K ₂ Cr ₂ O ₇
12X18H10T			
0,019	0,031	0,694	0,943
10X17H13M2T			
0,002	0,003	0,323	0,265
08X22H6T			
0,015	0,024	0,754	0,985
08X21H6M2T			
0,004	0,006	0,456	0,354

Критерии оценки потенциальной коррозионной опасности на примере стали 12X18H10T представлены в сводной табл. 3.13.

При наличии процесса питтинговой коррозии скорость нарастания количества электричества резко возрастает (в среднем на два-три порядка), что не дает возможности разграничить области существования питтинговой коррозии. Сравнение токов прямого и обратного направлений показало превышение токов обратного направления в пассивной области и токов прямого направления в областях существования макропиттингов и активного растворения. Отличительной особенностью области развития ПК является наличие петли на вольтамперометрической кривой. Третий оценочный критерий, имеющий физический смысл и количественно измеряемый в эксперименте, позволяет четко разграничить области существования питтинговой коррозии для целей мониторинга.

Таблица 3.13 – Критерии оценки потенциальной коррозионной опасности

Критерии	Области		
	Пассивности	Существования макропиттингов	Активного растворения
0,05 М NaCl			
Кулонометрический, мкКл	30–200	—	—
Вольтамперометрический	$J_{\text{пн}} < J_{\text{об}}$	—	—
Спектрально-частотный	0,02	—	—
0,1 М NaCl			
Кулонометрический, мкКл	30–300	300–10000	—
Вольтамперометрический	$J_{\text{пн}} < J_{\text{об}}$	$J_{\text{пн}} > J_{\text{об}}$, наличие петли на ВАК	—
Спектрально-частотный	—	0,34	—
0,5 М NaCl + K ₂ Cr ₂ O ₇			
Кулонометрический, мкКл	30–500	500–15000	15000–50000
Вольтамперометрический	—	$J_{\text{пн}} > J_{\text{об}}$, наличие петли на ВАК	$J_{\text{пн}} > J_{\text{об}}$
Спектрально-частотный	—	—	0,943

3.4 Алгоритм реализации мониторинга состояния поверхности хромоникелевых сталей

1. Определение параметров режима ЦПММПС – $E_{\text{min b}}$ и времени поляризации $t_{\text{пол}}$ (подразд. 3.2.2).

2. Выдержка в течение часа без поляризации системы, состоящей из двух электродов – рабочего и дополнительного (сравнения), изготовленных из одной марки нержавеющей стали, для установления равновесия в системе.

3. Проведение мониторинга и снятие ВАК.

4. Выдержка рабочего электрода при коррозионном потенциале в течение часа для установления равновесия в системе.

5. Повтор пп. 3 и 4 режима мониторинга.

6. Оценка результатов потенциостатирования образцов:

– при определении значений количества электричества во время поляризации учитывать тот факт, что при стабильной точечной коррозии происходит резкое увеличение (на 2–3 порядка) скорости возрастания количества электричества Q ;

– в случае плавного возрастания силы тока использовать сравнение силы тока прямого направления $J_{пр}$ над величиной силы тока обратного направления $J_{обр}$ при снятии вольтамперных кривых (ВАК) на участке от $E_{min\ b}$ до E_{cor} и обратно ($V_E = 1$ мВ/с).;

– при резком возрастании плотности поляризационного тока j за этап в процессе поляризации требуется определить угол зависимости k к абсцисс в виде изменения f .

Реализацию алгоритма ЦПММПС проводили на образце из стали марки 10X17H13M2T в растворе 0,5 моль/л NaCl с вводом на 5550 секунде 2 мл раствора 0,122 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$ (рис. 3.30).

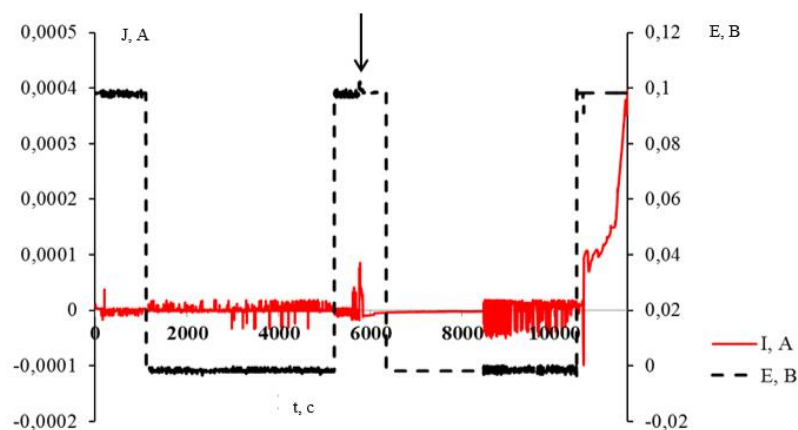


Рисунок 3.30 – Совмещённые хронопотенциограмма и амперограмма реализации алгоритма ЦПММПС для образца из стали марки 10X17H13M2T (стрелка – зона подачи $K_3[Fe(CN)_6]$)

Параметрами режима ЦПММПС для образца из стали марки 10X17H13M2T в растворе 0,5 моль/л NaCl являлись $E_{min\ b} = 100$ мВ и $t_{пол} = 1100$ с. На хроноамперограмме не наблюдалось резкого увеличения силы тока – о состоянии пассивности свидетельствуют колебания тока в режиме электрохимического шума (первый цикл поляризации), что подтверждает микрофотография поверхности (рис. 3.31а).

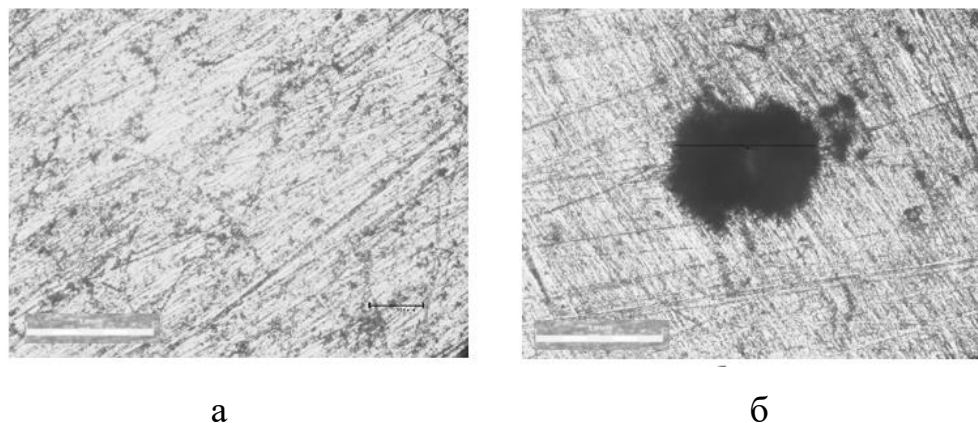


Рисунок 3.31 – Фотография образца из стали марки 10X17H13M2T при потенциостатировании на 100 мВ (увеличение $\times 25$): а – участок 0–500 с; б – участок 12000–13000 с

После ввода 2 мл $K_3[Fe(CN)_6]$ происходит резкое увеличение поляризующего тока на 10000 с, что свидетельствует о переходе поверхности металла в локально-активное состояние, что дополнительно фиксируется после исследования с помощью метода металлографии.

Введение раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ в объеме 2 мл на 5550 секунде индуцировало резкий рост величины тока, продолжавшийся в течение временного интервала 10000 с, что свидетельствовало о переходе исследуемой поверхности в локально-активное состояние. Указанный переход был подтвержден дополнительными методами анализа, в частности методом металлографии (рис.3.31б).

Рис. 3.32а демонстрирует характерную зависимость k от частоты в условиях пассивного состоянии поверхности исследуемого материала, характеризующегося отсутствием наклона кривой. На рис. 3.32б представлена зависимость модуля импеданса от частоты при $k = 0,5$, характеризующая развитие макропиттинга на образце.

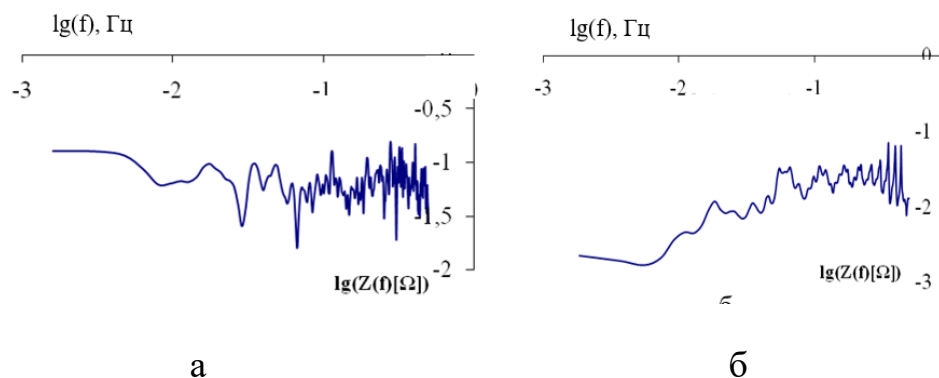


Рисунок 3.32 – Логарифмическая зависимость k от f ; а – ПС (участок 0–500 с); б – АПС (участок 12000–13000 с)

Выводы по главе 3

1. Введено понятие «макропиттинг» (интегральная характеристика развития локального растворения). Предложены набор характеристик МП, рейтинговые характеристики и процедуры, которые используются для исследования макропиттинга. Типичный рейтинг макропиттинга может быть А-3, Б-2, В-3, что соответствует плотности распределения МП $5 \cdot 10^{-4}$ МП/м², средний размер макропиттинга 0,5–1,5 мм² и средняя его глубина 0,8–2,0 мм.

2. Разработан новый подход к мониторингу нахождения нержавеющей стали в пассивном состоянии. Суть его – в разделении по времени процессов воздействия тока на хромоникелевые стали, приводящем к интенсификации их условий эксплуатации, с дальнейшей оценкой состояния хромоникелевых сталей в коррозионных поражениях.

3. Разработана система, состоящая из двух электродов – рабочего и электрода сравнения, произведенных из одной марки нержавеющей стали (12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т), которая позволила сохранить отклонение потенциала при варьировании внешних условий эксплуатации медицинских инструментов в режиме мониторинга.

4. Учет инкубационного периода точечной коррозии ($t_{\text{ин}}^{\text{по}} < t_{\text{пол}} < t_{\text{стабильного МП}}$) и сохранения минимального запаса питтингостойкости ($E_{\text{cor}} \leq E_{\text{min b}} \leq E_b$) на одном уровне позволил создать метод мониторинга циклического

потенциостатирования с более высокой точностью и воспроизводимостью (критерий Кохрена для $\alpha = 0,97$, $n = 120$ в каждой серии из пяти серий составляет 0,042).

5. С помощью теории ансамбля случайных процессов для анализа зависимости тока поляризации от времени разработан алгоритм установления характеристик режима потенциостатического мониторинга: максимального порогового отклонения потенциала ($E_{\min b}$) при задании цикла изменений от $E_{\min b}$ до $E_{\text{сог}}$ и времени поляризации ($t_{\text{пол}}$) для хромоникелевых сталей марок 12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T, 08X21H6M2T в растворах хлорида натрия (0,01; 0,1; 0,5 моль/л).

6. Предложено три дополнительных критерия определения коррозионной опасности возникновения питтинговой коррозии: кулонометрический, позволяющий определить область пассивности (погрешность 0,5 %); вольтамперометрический, позволяющий определить по наличию петли на ВАК существование пассивной области и области существования макропиттинга; спектрально-частотный, позволяющий четко разграничить области существования макропиттинга и активного растворения на основе коэффициента k , который определен экспериментально для сталей марок 12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T, 08X21H6M2T в растворах 0,1 и 0,5 М NaCl; 0,1 М NaCl + 0,00М $K_2Cr_2O_7$; 0,5 М NaCl + 0,00М $K_2Cr_2O_7$.

7. Разработано программное обеспечение, основанное на статистической обработке экспериментальных данных зависимости значений силы тока и потенциала от времени, для определения коэффициента k , которое может быть использовано в качестве вспомогательного программного модуля для проведения мониторинга состояния поверхности нержавеющей сталей.

8. Разработан алгоритм осуществления мониторинга коррозионного состояния высоколегированных хромоникелевых сталей с учетом варьирования внешних условий эксплуатации, который реализован на стали марки 10X17H13M2T в растворе 0,5 моль/л NaCl с вводом 0,122 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$.

Глава 4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ

В данной главе на основе мониторинга динамики питтинговой коррозии предложены алгоритмы выбора значений параметров режима с целью прогнозирования процессов образования макропиттинга в режимах импульсной гальваностатической поляризации с наложением частотной составляющей. Создана аналитическая модель (АМ) определения времени начала стабильной точечной коррозии $t_{сп}$, включая состояние макропиттинга при неустойчивой пассивации. Разработана имитационная модель (ИМ), базирующаяся на спектрально-частотном анализе (СЧА) с методикой расчета и программного обеспечения (ПО), определяющая время до начала стабильной точечной коррозии для исследуемых сталей. Разработана математическая модель роста питтинга с учетом образования осадков и солевой пленки. Осуществлено моделирование питтинговой коррозии в пакете COMSOL Multiphysics (модуль «Коррозия»). Полученные данные сопоставлены с экспериментальными результатами. Разработана трехмерная модель развития макропиттинга на основе метода Монте–Карло, когда на фоне развития основного питтинга от устья до дна происходит развитие боковых отростков у его стенок. Приведенные результаты опубликованы в работах [275–296].

Прогнозирование коррозионных процессов – это допустимое предположение о коррозионной стойкости оборудования в установленный период. Для этих целей используют прогностические модели, позволяющие устанавливать возможность эволюции процесса коррозии в будущем, а также динамику изменения общих характеристик процесса. Модель должна пройти контроль на соразмерность. С позиции прогнозирования коррозионный процесс относится к локальным моделям (до 14 факторов, влияющих на скорость процесса), для составления которых

необходима система мониторинга на стадии разработки и использования с целью установления технического состояния оборудования.

Сложность учета всех факторов, влияющих на скорость и механизм коррозионных процессов, приводит к рассогласованности между полученными вероятностями коррозионного разрушения по прогностическим моделям и реальными данными. Определенную помощь может оказать компьютерное моделирование, учитывающее термодинамические и кинетические параметры коррозионной системы, а также данные мониторинга и эмпирические зависимости, включающие результаты спектрально-частотного анализа (СЧА) колебаний значений силы тока и потенциала при поляризации.

4.1 Локальная коррозия в условиях гальваностатической поляризации

Для количественного описания эффекта питтинговой коррозии с целью прогнозирования коррозионного состояния предложена новая эквивалентная модель поверхностных дефектов с использованием понятия «макропиттинг» (см. подразд. 3.1).

С целью исследования периода формирования и возникновения макропиттинга использовали спектрально-частотный анализ для режима гальваностатической поляризации в стационарных и нестационарных условиях. Значения потенциалов статистически обрабатывали с использованием дискретного преобразования Фурье. Метод гальваностатической поляризации прост и информативен для исследования процесса локального растворения нержавеющей сталей. Исследуемые диапазоны плотности тока ($j = 1\text{--}10 \text{ мкА/см}^2$) были выбраны с учетом предельной диффузионной плотности тока j_{O_2} в условиях не перемешивания ($15\text{--}30 \text{ мкА/см}^2$). Режим нестационарной поляризации организовывали наложением постоянной и переменной составляющих тока J для обеспечения активно-пассивного состояния, включающего автоколебательный и пограничные режимы (см. рис. 3.3). Процесс развития макропиттинга напрямую

зависит от значения плотности тока j , влияние которого исследовали по частотам колебаний потенциалов E и с помощью вольтамперной характеристики ВАХ.

4.1.1 Нестационарные условия поляризации

Переход состояния поверхностного слоя материала из активно-пассивного в локально-активное зависит от ряда физических и электрохимических факторов, один из которых – характеристическая частота $f_{\text{хар}}$.

В условиях нестационарной поляризации наблюдали две последовательные стадии процесса – катодный полупериод, связанный с репассивацией зарождающихся питтингов, и анодный полупериод, сопровождающийся реактивацией питтингов и иницированием роста новых. В ходе анодного полупериода фиксируется резкое падение потенциала электрода E , объясняемое распределением анодного тока растворения между формирующимися очагами коррозии, тогда как в катодном полупериоде наблюдается возрастание потенциала, благодаря совершенствованию состояния поверхности и, как следствие, повторная пассивация питтингов.

Исследования $f_{\text{хар}}$ показали существование диапазонов частот $f_{\text{хар}}$, соответствующих стабилизации активно-пассивного состояния, для которого характерны рост и пассивация макропиттингов, а также диапазонов интервалов частот, обеспечивающих стабилизацию локально-активного состояния, связанного с ростом МП. В данном подразделе диссертации проведено исследование диапазонов данных частот.

На состояние поверхности стали в процессе гальваностатической поляризации оказывают влияние длительность импульсов ($t_{\text{им}}$) и пауз ($t_{\text{паузы}}$), задающих временную структуру воздействия переменного электрического поля. Медленное снижение значений потенциалов во время паузы $t_{\text{паузы}}$ свидетельствует о развитии пассивного состояния (рис. 4.1а), связанного с ограничениями кинетического характера или с затрудненностью протекания процессов массопереноса.

Наблюдаемый резкий спад параметра E после отключения поляризации и его последующее смещение в положительную область активно-пассивного состояния, иллюстрируемые на рис. 4.1б, являются свидетельством наличия омической поляризационной составляющей. Смещение данного параметра в положительную область также указывает на вероятность возникновения процессов пассивации макропиттинга, а продолжительность интервала паузы между импульсами $t_{\text{паузы}}$ оказывает влияние на степень вероятности реализации пассивации макропиттинга. Под воздействием импульса электрического тока длительностью $t_{\text{им}}$ на поверхности инициируются рост и активация очагов формирования МП на исследуемой поверхности.

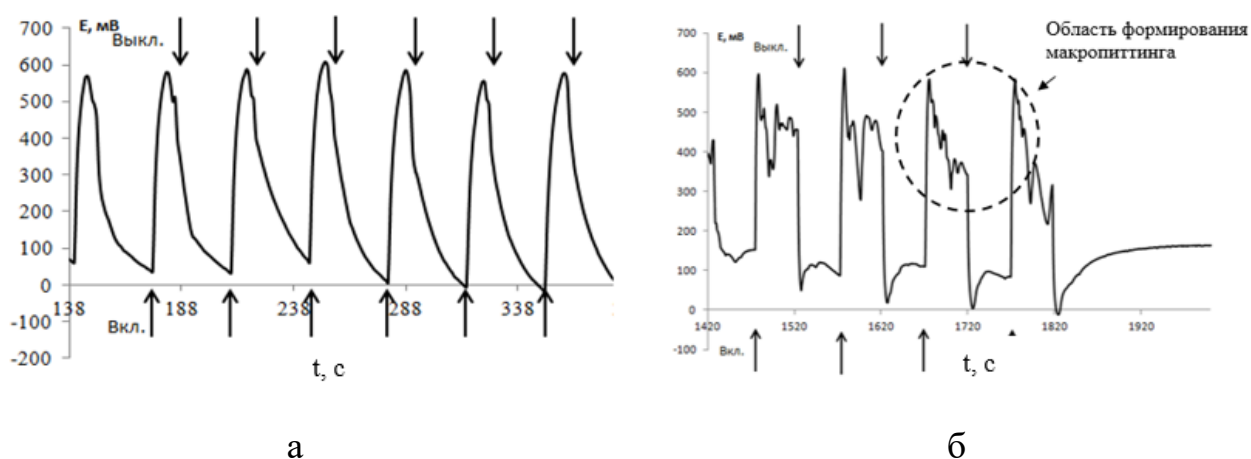


Рисунок 4.1 – Хронопотенциограмма при ГСП стали 12X18H10T в растворе 0,1 М NaCl 0,01 г/л $K_3[Fe(CN)_6]$: а – $j = 1 \text{ мкА/см}^2$, $t_{\text{им}} = 10 \text{ с}$, $t_{\text{п}} = 25 \text{ с}$; б – $j = 5 \text{ мкА/см}^2$, $t_{\text{им}} = 50 \text{ с}$, $t_{\text{паузы}} = 50 \text{ с}$

В активно-пассивном состоянии поверхность может находиться в двух режимах – автоколебательном (АР) и пограничном (ПР).

На основании спектрального анализа зависимости колебаний потенциала от времени установлено, что среднее время существования макропиттинга составляет 250–300 с. Исследования проводили в следующем режиме: $j = 1\text{--}10 \text{ мкА/см}^2$, $t_{\text{им}} = 300 \text{ с}$, $t_{\text{паузы}} = 300 \text{ с}$ (рис. 4.2). Установлено, что при плотности тока $j = 1 \text{ мкА/см}^2$ поверхность стали 12X18H10T находится в автоколебательном режиме активно-

пассивного состояния, характеризующемся отсутствием макропиттинга на поверхности (рис. 4.2а), при значении плотности тока 5 мкА/см^2 – в пограничном режиме АПС, когда активность макропиттинга существенно возрастает (рис. 4.2б), при плотности тока 10 мкА/см^2 система переходит в локально-активное состояние (рис. 4.2в).

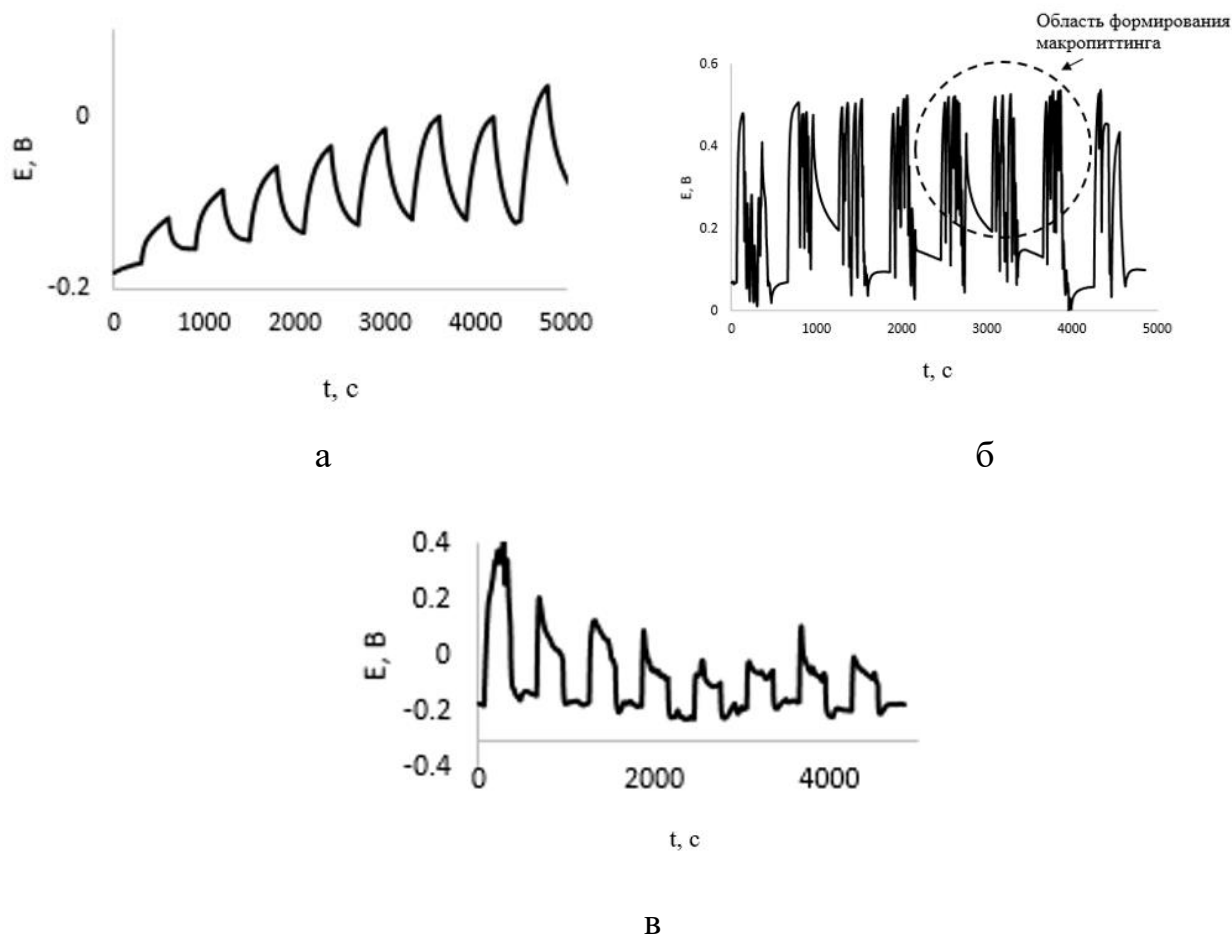


Рисунок 4.2 – Хронопотенциограмма при ГСП стали 12X18H10T в растворе $0,1 \text{ М NaCl}$ при значениях j : а -1 мкА/см^2 ; б -5 мкА/см^2 ; в -10 мкА/см^2

В табл. 4.1 представлены режимы локального растворения для исследуемых сталей в зависимости от плотности тока j . Поскольку пограничный режим растворения характеризуется процессами активации и пассивации макропиттингов (см. подразд. 3.1), предложено для изучения процесса формирования макропиттинга использовать плотность тока $j_{\text{ПР}}$, при которой поверхность переходит в пограничный режим. Для стали 10X17H13M2T $j_{\text{ПР}} = 10 \text{ мкА/см}^2$, для сталей 12X18H10T и 08X22H6T $j_{\text{ПР}} = 5 \text{ мкА/см}^2$.

Таблица 4.1 – Диапазоны j точечной коррозии при ГСП

Марка стали	Тип сталей	j , мкА/см ²		
		1	5	10
12X18H10T	Аустенитная	АПС АР	АПС ПР	ЛАС
08X22H6T	Аустенитно-ферритная	АПС АР	АПС ПР	ЛАС
10X17H13M2T	Аустенитная жаропрочная высоколегированная	АПС АР	АПС АР	АПС ПР

Проведены дополнительные исследования при $j_{ПР}$ для исследуемых сталей в различных временных диапазонах: $t_{им} = 10\text{--}50$ с, $t_{паузы} = 10\text{--}100$ с. Получены хронопотенциограммы при гальваностатической поляризации в растворе 0,1 моль/л NaCl для времени импульса, равного 25 с, и временных значений паузы 5, 10 и 100 с (рис. 4.3).

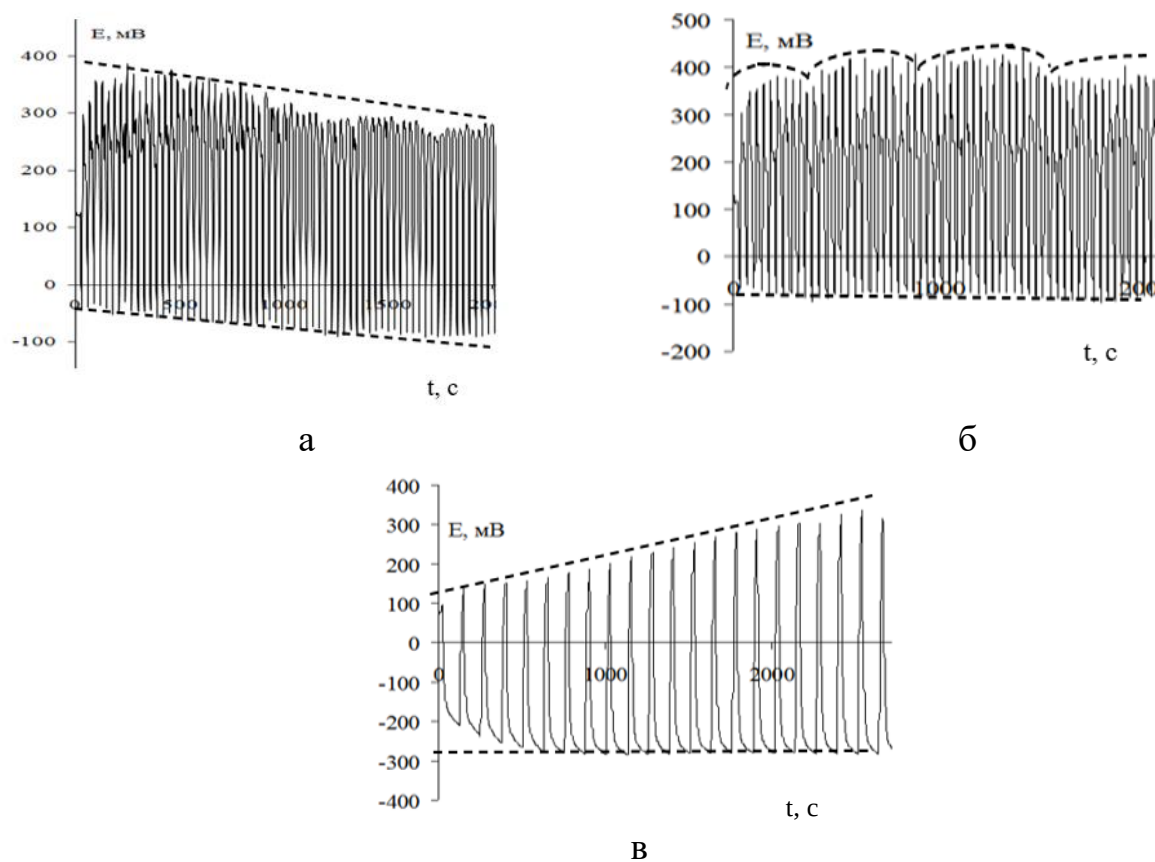


Рисунок 4.3 – Зависимость потенциала от времени поляризации для стали 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl, $j_{ПР} = 5$ мкА/см, $t_{им} = 25$ с и $t_{паузы}$: а – 5 с; б – 10 с; в – 100 с

При $t_{\text{паузы}} = 5$ с поверхность не успевала перейти в пассивное состояние, вследствие чего наблюдали смещение потенциала в отрицательную сторону, что связано с процессами образования новых питтингов (рис. 4.3а). При времени паузы, равном 10 и 50 с, проявлялась амплитудная модуляция по верхней границе изменения потенциала (рис. 4.3б), связанная с процессами активации и пассивации макропиттингов. При $t_{\text{паузы}} = 100$ с происходила пассивация питтингов, которые активировались в течение импульса $t_{\text{им}}$, что вызвало смещение потенциала в положительную сторону по верхней границе (рис. 4.3в).

Амплитудная модуляция по верхним значениям изменения потенциала определяется активацией и пассивацией макропиттингов на стали 08Х22Н6Т (рис. 4.4).

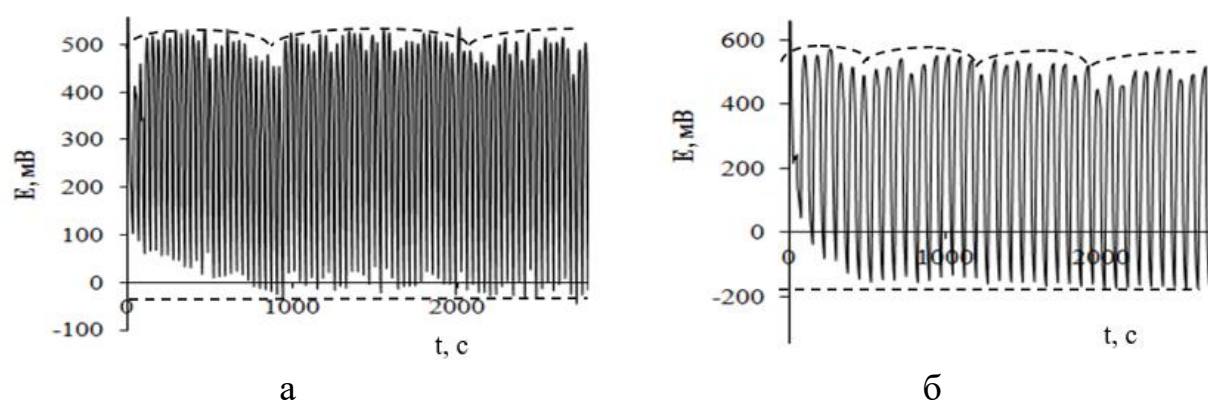


Рисунок 4.4 – Зависимость потенциала от времени поляризации для стали 08Х22Н6Т в растворе 0,1 моль/л NaCl, $j_{\text{ПР}} = 5$ мкА/см: а – $t_{\text{им}} = 25$ с, $t_{\text{паузы}} = 10$ с; б – $t_{\text{им}} = 50$ с, $t_{\text{паузы}} = 100$ с

В результате проведения потенциодинамических исследований было установлено, что поверхность стали марки 10Х17Н13М2Т характеризуется смещением электродного потенциала в анодную область по верхней границе относительно верхнего предела потенциальной кривой (рис. 4.5) при плотности тока $j_{\text{ПР}} = 10$ мкА/см и длительности пауз между импульсами $t_{\text{паузы}} = 25\text{--}50$ с, равной продолжительности импульса ($t_{\text{им}} = 25\text{--}50$ с). Анализ показал, что $t_{\text{паузы}} = 25\text{--}50$ с оказалось достаточным для стабилизации состояния пассивности поверхности, тогда длительность импульсов $t_{\text{им}} = 25\text{--}50$ с обеспечивает возникновение новых очагов точечной коррозии на изделии при повторяющихся циклах поляризации.

Аналогичная картина наблюдается для стали 12X18H10T ($t_{\text{паузы}} = 100$ с) – см. рис. 4.3в.

Отмеченные различия в электрохимическом поведения указанных марок сталей обусловлены присутствием в составе сплава 10X17H13M2T легирующего элемента – молибдена, способствующего повышению сопротивляемости материала к локальной коррозии.

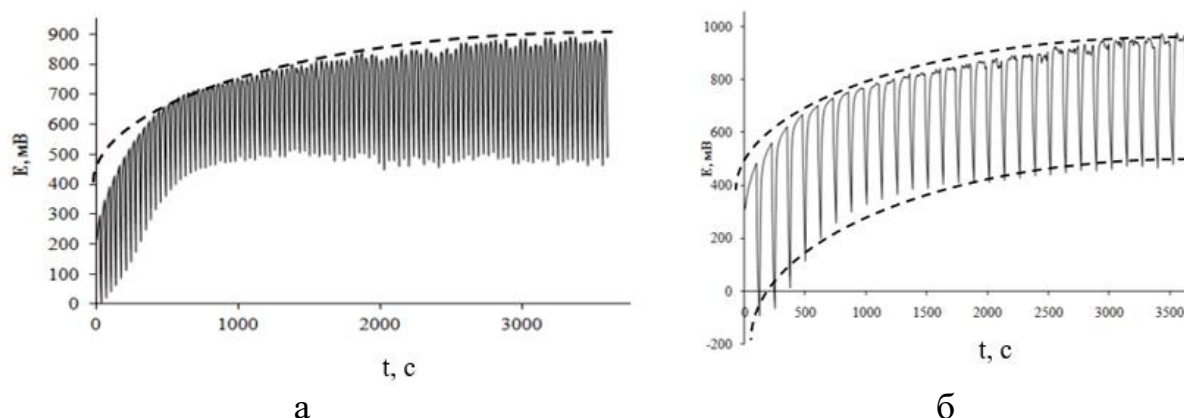


Рисунок 4.5 – Зависимость потенциала от времени поляризации для стали 10X17H13M2T в растворе 0,1 моль/л NaCl при $j_{\text{пр}} = 10$ мкА/см: а – $t_{\text{им}} = 25$ с, $t_{\text{паузы}} = 25$ с; б – $t_{\text{им}} = 50$ с, $t_{\text{паузы}} = 50$ с

Исследование влияния временных интервалов импульсной обработки $t_{\text{им}} = 1050$ с и пауз между импульсами $t_{\text{паузы}} = 10\text{--}100$ с на изменение потенциала проводилось в водном растворе хлорида натрия концентрации 0,1 М, содержащем окислитель $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрации 0,01 г/л (рис. 4.6). Наблюдалось колебание величины электродного потенциала E при его крайних значениях в исследуемом диапазоне потенциалов (рис. 4.6), обусловленное наложением двух параллельных процессов: активацией отдельных локальных коррозионных очагов (питтингов) на стадии начала нового цикла поляризации и развитием макропиттингов в течение нескольких циклов. При формировании макропиттингов на начальном этапе происходит смещение потенциала в область отрицательных значений вследствие увеличения площади активной их поверхности. С течением времени, при росте резистивного слоя на дне макропиттинга, потенциал начинает смещаться в область

положительных значений. Появление конкурирующих макропиттингов вновь вызывает смещение потенциала в область отрицательных значений, после чего цикл изменения потенциала периодически повторяется (рис. 4.6б, в).

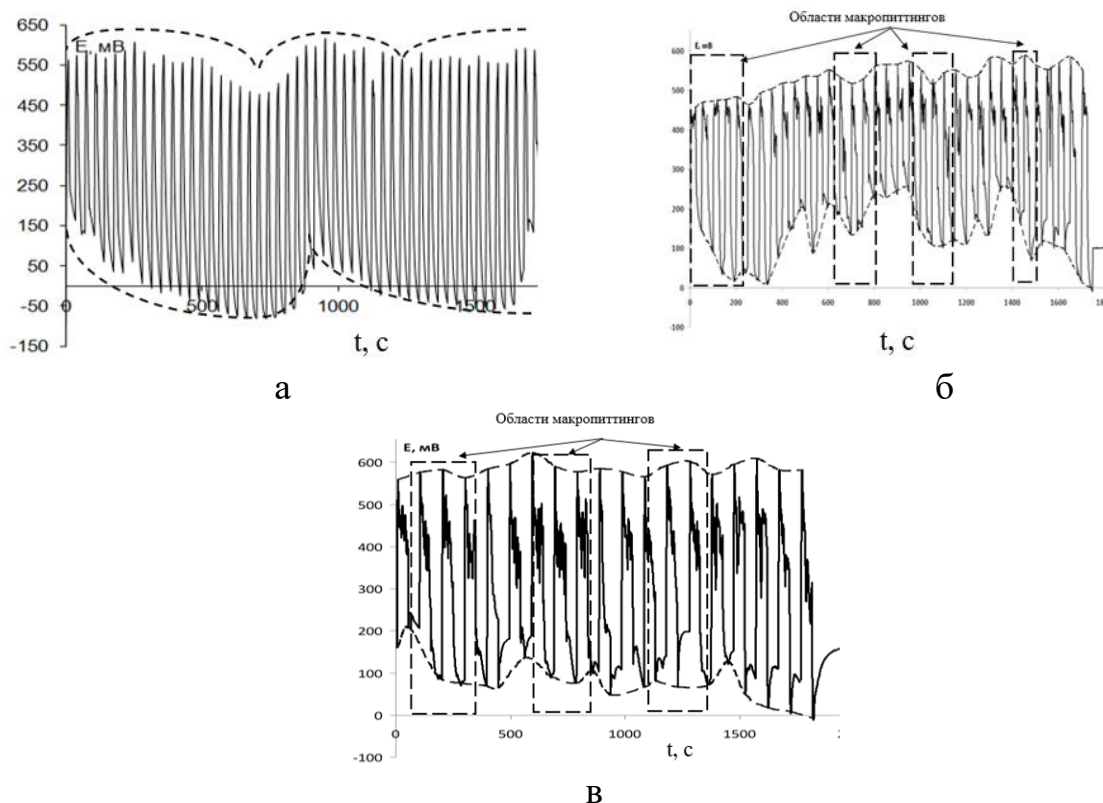


Рисунок 4.6 – Зависимость потенциала от времени поляризации для стали 12X18H10T в растворе 0,1 М NaCl, содержащем 0,01 г/л $K_3[Fe(CN)_6]$, при $j_{пр} = 5$ мкА/см: а – $t_{им} = 10$ с, $t_{паузы} = 25$ с; б – $t_{им} = 25$ с, $t_{паузы} = 25$ с; в – $t_{им} = 50$ с, $t_{паузы} = 50$ с

Выполнен спектральный анализ по огибающим верхней и нижней границам потенциалов, в результате которого определены преобладающие частотные характеристики процессов локальной коррозии изучаемых марок сталей (табл. 4.2). Экспериментально установлено влияние основных технологических параметров режима гальваностатической поляризации ГСП ($t_{им}$ и $t_{паузы}$) на вероятность перехода поверхности стали в различные режимы локального растворения.

Так, например, при обработке стали марки 12X18H10T с параметрами режима $t_{им} = 50$ с, $t_{паузы} = 10\text{--}15$ с поверхность не успевала перейти в пассивное

состояние, следствием чего стало значительное смещение потенциала в область анодных значений и образование новых питтингов.

Таблица 4.2 – Результат спектрального анализа исследуемых сталей

Сталь	$t_{им}, c$	$t_{паузы}, c$	f верхней границы, Гц	f нижней границы, Гц
08X22H6T	10	10	0,0009	0,0010
	25	10	0,0012	0,0017
		25	—	
		50		
		100		
	50	10	0,0009	0,00087
		25	0,0013	0,0014
		50	—	
		100		
12X18H10T	10	25	0,006	0,005
	25	10	0,0065	0,0047
		25	0,008	0,009
		50	0,001	-
		100	—	
	50	10	—	
		15		
		25	0,0022	-
		50	—	
		100		
10X17H13M2T	10	10	0,0006	0,0007
	25	10	—	
		25		
		50		
		100		
	50	10	0,0006	0,0008
		25	—	
		50		
		100		

При исследовании процессов обработки поверхности стали 12X18H10T с параметрами режима $t_{им} = 25$ с, $t_{паузы} = 10–50$ с и стали марки 08X22H6T ($t_{им} = 50$ с, $t_{паузы} = 10–25$ с) было отмечено появление амплитудной модуляции сигнала при максимальных значениях параметра E , определяемых процессами активации и

пассивации макропиттингов. Экспериментально установлено, что увеличение длительности как периода импульсов ($t_{им}$), так и интервала пауз ($t_{паузы}$) ведет к снижению частот f верхней и нижней спектральных границ и уравниванию их значений (рис. 4.7а, б).

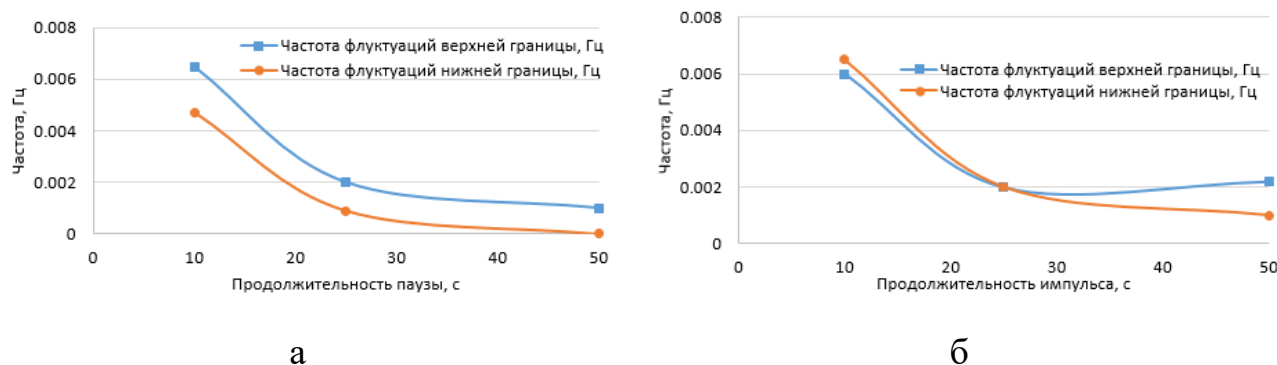


Рисунок 4.7 – Зависимость продолжительности паузы (а) и импульса (б) от частоты для стали 12X18H10 ($t_{им} = 25$ с, $t_{п} = 10$ с)

В третьем экспериментальном сценарии происходит пассивация питтингов, инициированных в течение импульса $t_{им}$, что вызывает смещение потенциала системы в область положительных значений по верхней границе. Это наблюдали у сталей марок 12X18H10T и 08X22H6T в режиме $t_{им} = 50$ с, $t_{паузы} = 50–100$ с, а также у стали марки 10X17H13M2T при заданных режимах обработки: $t_{им} = 25$ с, $t_{паузы} = 10–100$ с и $t_{им} = 50$ с, $t_{паузы} = 25–100$ с.

На основе введенного дополнительного критерия оценки потенциальной опасности – спектрально-частотного анализа (подразд. 3.3.3) – разработан алгоритм определения оптимальных значений технологических параметров режима нестационарной гальваностатической поляризации. Данный алгоритм предусматривает установление следующих ключевых показателей:

- оптимальное значение плотности электрического тока $j_{пр}$ при ГСП, варьируемое в диапазоне 1–10 мкА/см² и обеспечивающее нахождение поверхности, исследуемой стали в пограничном режиме растворения;
- характерные временные интервалы длительности импульса ($t_{им}$) и пауз ($t_{паузы}$) между импульсами, в пределах которых регистрируются циклические

изменения величины электродного потенциала E , обусловленные процессами активации и пассивации МП.

4.1.2 Стационарные условия поляризации

Исследования процесса зарождения и развития макропиттингов в условиях длительной поляризации (5–8 ч) в режиме стационарной ГСП проводили при малых плотностях тока (0,35–1,5 мкА/см²) в растворах 0,1 М NaCl. Согласно ГОСТ 9.912-89 [136], значение плотности тока при образовании устойчивых питтингов равно 3–5 мкА/см².

В работе [77] продемонстрировано, что при незначительных значениях плотности тока (0,1 и 0,5 мкА/см²) питтинги, возникающие на поверхности материала, характеризуются одинаковыми технологическими параметрами, такими как количество дефектов, глубина проникновения и занимаемая ими площадь. Переход поверхности в автоколебательный режим при увеличении плотности тока до $j = 1$ мкА/см² обоснован в [38].

Проведенные нами эксперименты подтвердили влияние продолжительности процесса поляризации на состояние поверхности. Установлено, что при малых плотностях тока в условиях длительной поляризации поверхность переходит в пограничный режим, чему свидетельствуют низкочастотные флуктуации потенциала (рис. 4.8).

При $j = 0,35$ мкА/см² на образцах коррозионностойких сталей марок 12Х18Н10Т и 08Х21Н6М2Т наблюдался устойчивый автоколебательный режим (рис. 4.8а, б). Возникновение колебаний электродного потенциала E обусловлено появлением активных центров, пассивирующихся с большой скоростью. Активное их движение приводит к тому, что за счет смены механизма растворения происходит смена локального растворения на равномерное.

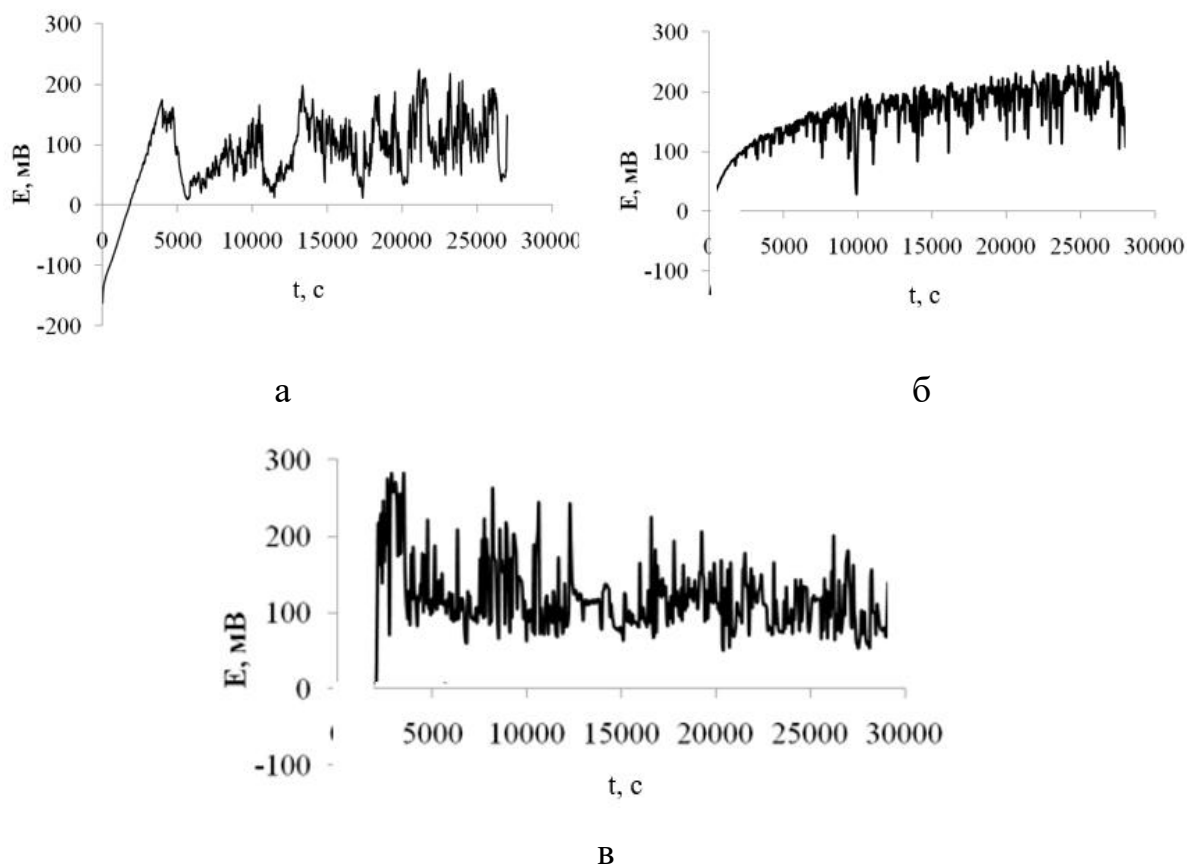
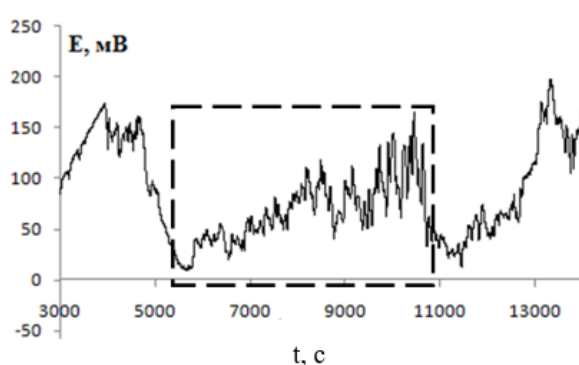


Рисунок 4.8 – Режим ГСП ($j = 0,35 \text{ мкА/см}^2$) на поверхностях сталей: а – 12X18H10T; б – 08X21H6M2T; в – 08X22H6T

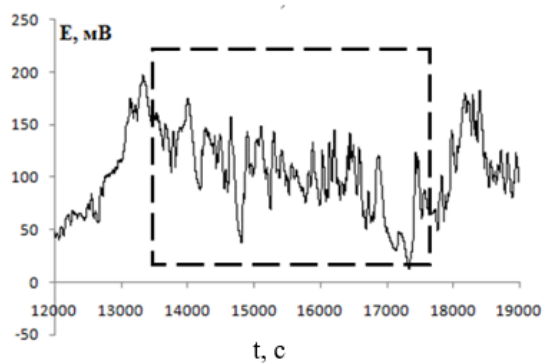
Увеличение значения плотности тока до уровня $0,5 \text{ мкА/см}^2$ способствовало сохранению равномерного механизма растворения, однако сопровождалось увеличением площади растворения. Анализ изменения динамики потенциала E показал характерные области, связанные с процессом зарождения и развития макропиттингов: отмечались периоды резкого снижения и последующего плавного возрастания значений E (рис. 4.9а); этапы замедленного падения потенциала с последующей резкой активацией процесса (рис. 4.9б) и фазы постепенного нарастающего уменьшения потенциала с последующим восстановительным ростом (рис. 4.9в).

Установлено наличие корреляционной зависимости между динамикой электрического потенциала E и двумя последовательными сопротивлениями – поверхностным поляризационным, зависящим от площади распространения

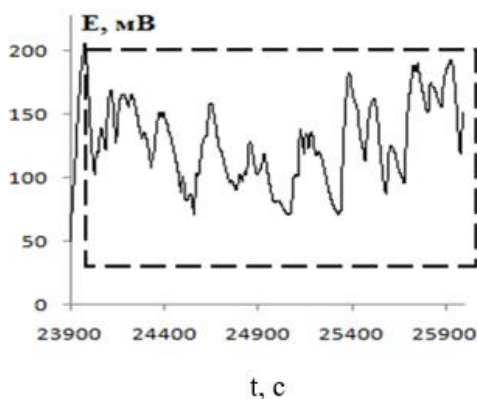
макропиттингов, и внутренним сопротивлением электролита, связанным с резистивным слоем на дне макропиттинга.



а



б



в

Рисунок 4.9 – Режим ГСП ($j = 0,5 \text{ мкА/см}^2$) на поверхностях сталей марок: а – 12X18H10T; б – 10X17H13M2T; в – 08X21H6M2T

Резкое снижение значения потенциала E обусловлено превалированием скорости роста площади макропиттингов относительно развития резистивного слоя. В режиме гальваностатической поляризации ГСП происходит постепенное замедление роста площади МП со временем, что создает условия для образования резистивного слоя, вызывающего увеличение величины потенциала. Колебания потенциала E на нисходящих и восходящих участках кривых объясняются процессами, происходящими внутри развивающегося макропиттинга.

С целью выявления доминирующих частот зарождения макропиттингов был проведен спектральный анализ и рассчитана спектральная плотность мощности

(СПМ) сигнала потенциала E по огибающим на хронопотенциограммах ($j = 0,35 - 1,5 \text{ мкА/см}^2$) – см. рис. 4.10.

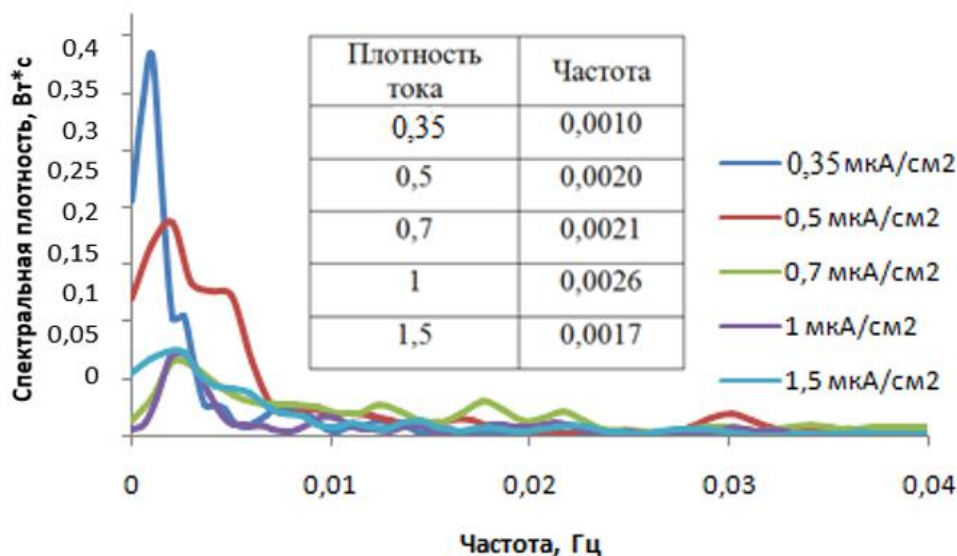


Рисунок 4.10 – Спектр мощности колебаний потенциала для стали 12Х18Н10Т

Зафиксировано возрастание спектральной плотности мощности (СПМ) стали 12Х18Н10Т с увеличением плотности поляризующего тока j до значения 1 мкА/см^2 (табл. 4.3), однако при дальнейшем увеличении j до $1,5 \text{ мкА/см}^2$ было отмечено снижение значения спектральной плотности, что обусловлено переходом поверхности в пограничный режим активно-пассивного состояния с дальнейшим переходом в локально-активное состояние. Для сталей марок 10Х17Н13М2Т и 08Х22Н6Т снижение значения спектральной плотности мощности с увеличением плотности тока коррозии не наблюдалось.

В результате проведенных исследований выявлены диапазоны плотностей тока, в которых проявляются доминирующие частоты процесса зарождения макропиттингов, что позволяет прогнозировать начало процесса стабильной коррозии.

На рис. 4.11 представлены результаты спектрального анализа и расчета значений спектральной плотности мощности поляризационного потенциала по огибающей на хронопотенциограммах (0,1 моль/л NaCl с добавлением 0,06 г/л

$K_3[Fe(CN)_6]$. Доминирующая частота образования макропиттингов проявилась при $j = 0,7$ мкА/см² для всех исследуемых сталей (табл. 4.4).

Таблица 4.3 – СПМ для исследуемых сталей при $j = 0,35–1,5$ мкА/см²

j , мкА/см ²	СПМ, Вт·с	f , Гц
Сталь 12X18H10T		
0,35	0,4	0,001
0,5	0,18	0,002
0,7	0,03	0,0021
1	0,028	0,0026
1,5	0,025	0,0017
Сталь 10X17H13M2T		
0,35	0,55	0,0011
0,5	0,25	0,0025
0,7	0,05	0,0035
1	0,05	0,0042
1,5	0,045	0,0065
Сталь 08X22H6T		
0,35	0,45	0,0031
0,5	0,21	0,0044
0,7	0,04	0,0056
1	0,04	0,0062
1,5	0,044	0,0071

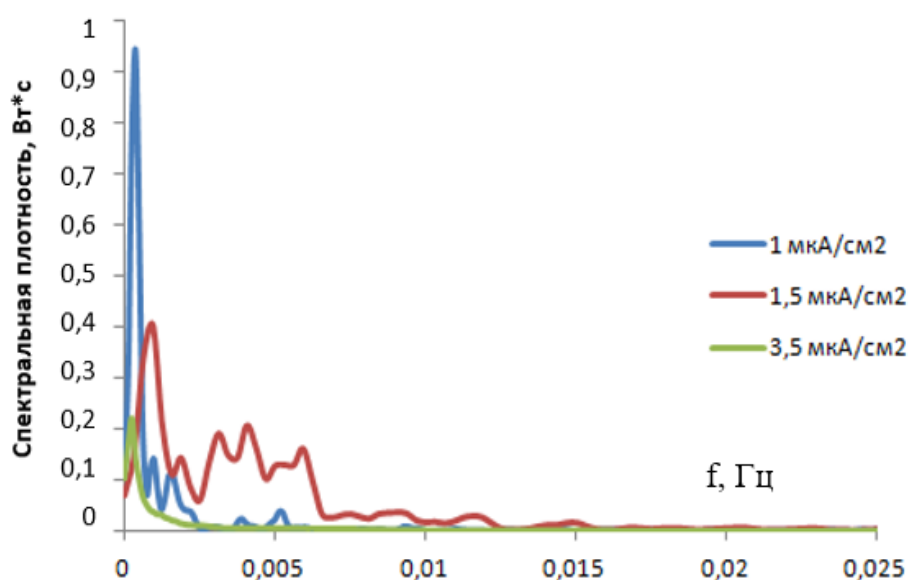


Рисунок 4.11 – Зависимость спектральной плотности мощности от f (сталь 12X18H10T)

Таблица 4.4 – СПМ для исследуемых сталей при $j = 0,7\text{--}3,5$ мкА/см²

j , мкА/см ²	СПМ, Вт·с	f , Гц
Сталь 12Х18Н10Т		
0,7	1,52	0,0004
1	0,93	0,0009
1,5	0,43	0,001
3,5	0,21	0,002
Сталь 10Х17Н13М2Т		
0,7	1,89	0,0005
1	1,21	0,0006
1,5	0,65	0,0008
3,5	0,32	0,001
Сталь 08Х22Н6Т		
0,7	1,78	0,001
1	1,12	0,003
1,5	0,54	0,004
3,5	0,36	0,006

На рис. 4.12а, б представлены экспериментальные данные, демонстрирующие влияние введения окислителя в раствор хлорида натрия (NaCl) на поведение поверхности образцов из сталей при плотностях тока соответственно $j = 0,7$ и $1,0$ мкА/см², где наблюдается переход поверхности в активно-пассивное состояние, тогда как дальнейшее повышение значения плотности тока привело к переходу поверхности в локально-активное состояние (рис. 4.12в, г).

В результате анализа хронопотенциограмм выявлено наличие двух типов флуктуаций поляризационного потенциала E , различающихся величиной своей амплитуды. Флуктуации большой амплитуды коррелируют с процессом образования единичных питтингов, тогда как низкое значение амплитуды связано с процессом активации пассивного макропиттинга вследствие сокращения области пассивности в условиях пониженного уровня pH раствора электролита. С увеличением поверхности макропиттинга уменьшается плотность тока, и, как следствие, поверхность переходит в состояние пассивности. Последующее формирование питтинга инициируется на участках поверхности с более высоким потенциалом, после чего процесс повторяется.

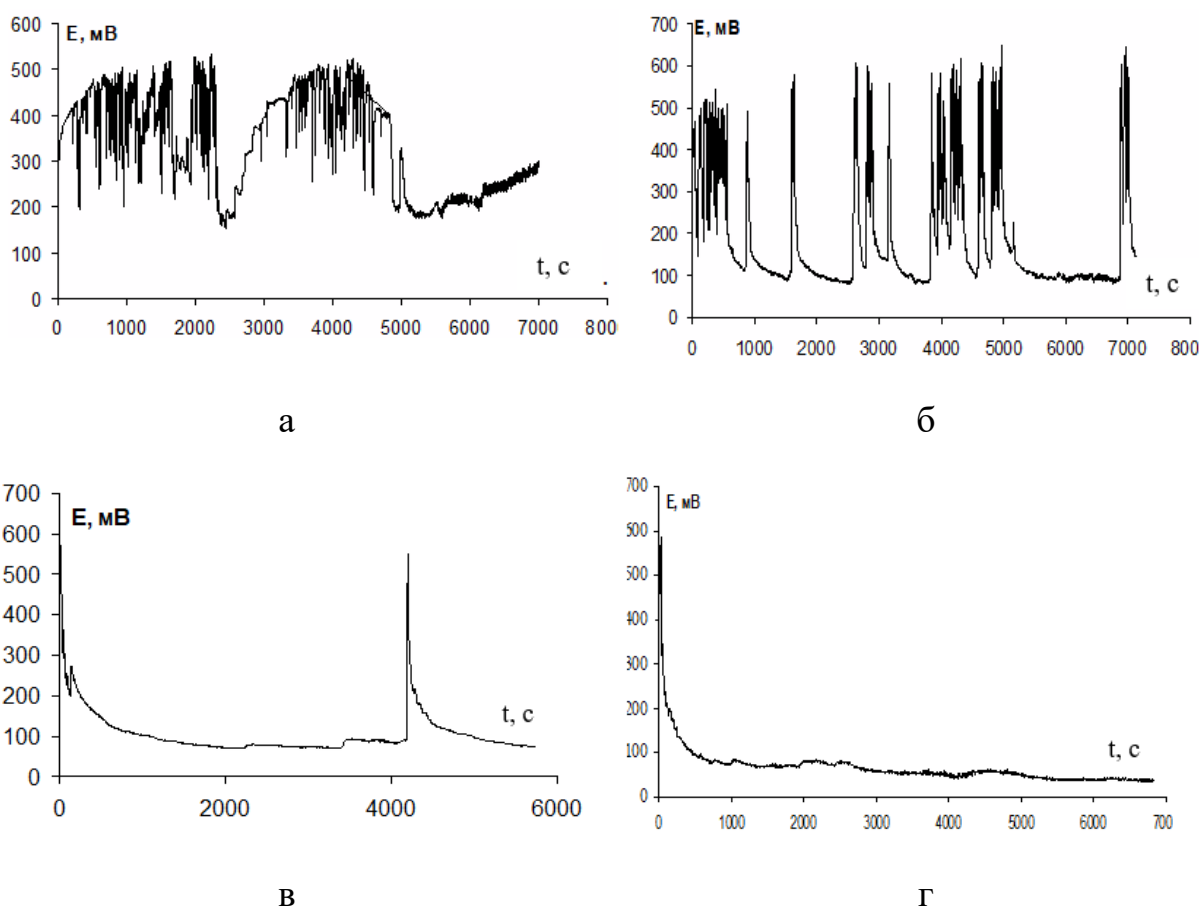


Рисунок 4.12 – Хронопотенциогаммы ГСП стали 12Х18Н10Т при значениях j (мкА/см²): а – 0,7; б – 1,0; в – 1,5; г – 3,5

При определении доминирующих частот принимали во внимание интервал дискретизации (Δt) с учетом частоты Найквиста $f_c = 1/(2 \cdot \Delta t)$. Рассчитанные значения спектральной плотности мощности для хронопотенциогаммы (рис. 4.13б) образца из стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 моль/л NaCl представлены на рис. 4.13а. Длина реализации составила 5000 с (15000–20000 с), $\Delta t = 1$ с ($f_c = 0,5$ Гц).

Доминирующая частота образования макропиттингов $f_{\text{дом}}$ локализуется в низкочастотной области порядка 0,0005 Гц (рис. 4.14), диапазон доминирующих частот зарождения–пассивации МП составляет 0,01–0,04 Гц. Следовательно, рассматривать участки с большой продолжительностью нецелесообразно, так как это приводит к маскировке высоких частот.

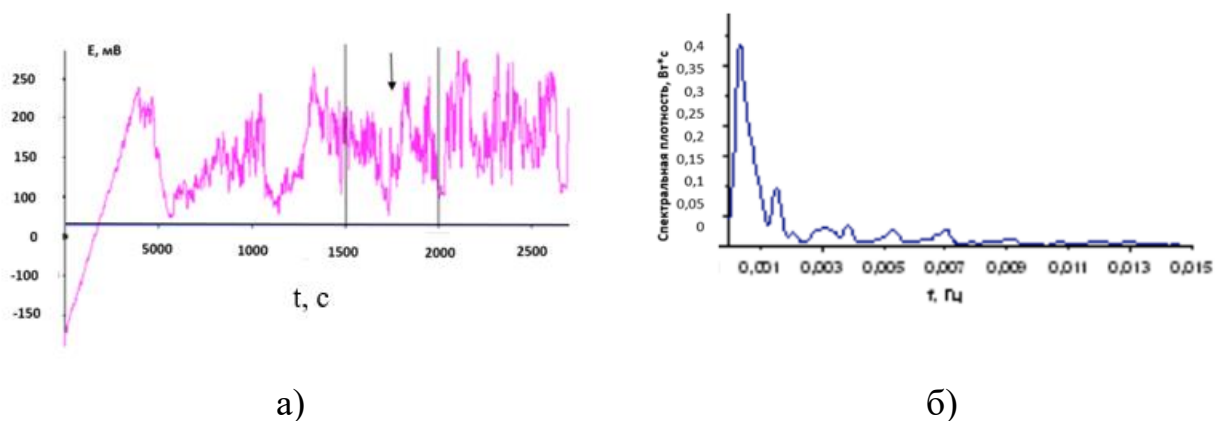


Рисунок 4.13 а) Хронопотенциограмма при ГСП стали 12X18H10T ($j=0,25$ мкА/см²); б) СПМ характерного участка (5000 с.)

Снижение длительности рассматриваемых участков до интервала 500–125 с позволяет выявить характерные частоты, специфичные для стадии формирования макропиттингов до 500–125 с приводит к выявлению частот, характерных процессу формирования МП (рис. 4.14). При дальнейшем уменьшении продолжительности участков от 50 до 12,5 с и шага по времени Δt до 0,2 с регистрируется увеличение доминирующей частоты образования макропиттингов $f_{\text{дом}}$ примерно до 0,25 Гц для спектра колебаний поляризационного потенциала. Таким образом, частоты, соответствующие этапу образования макропиттингов, маскируются. Поскольку $f_{\text{дом}}$ характеризует время формирования МП, рекомендуется при анализе хронопотенциограмм ограничиваться участками продолжительностью 50–100 с.

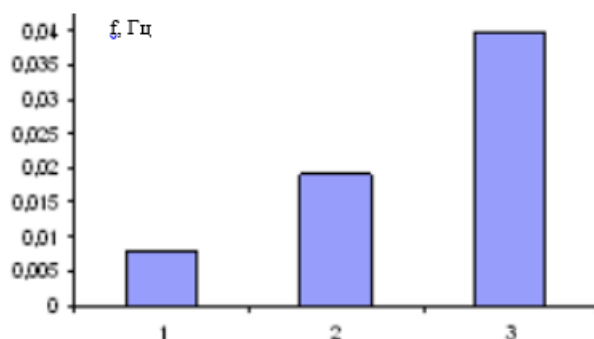
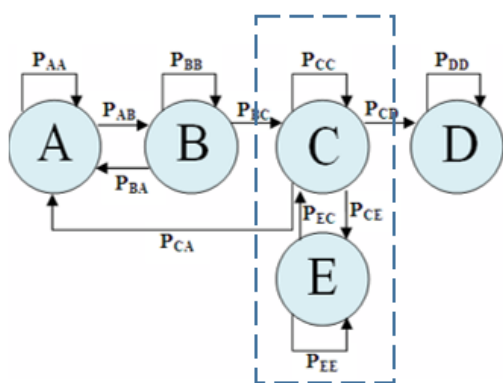


Рисунок 4.14 – $f_{\text{дом}}$ для областей с разной продолжительностью участков: 1 – 500 с, 2 – 250 с, 3 – 125 с

В рамках моделирования процессов развития макропиттингов данная модель учитывает состояние неустойчивой пассивации МП, характеризующее стохастичностью образования питтингов на поверхности металла. Согласно теории сложных систем, такое явление обуславливает необходимость описания поведения электрохимической системы вероятностными законами. В частности, макропиттинг представляет собой осциллирующий процесс, подчиненный флуктуациям во времени и пространстве.

4.2 Аналитическая модель локальной коррозии с учетом понятия «макропиттинг»

С целью реализации моделей точечной коррозии исследованных сталей использовали диаграмму состояний, включающую вершины, обозначающие состояние поверхности, и дуги, показывающие переходы (условные вероятности) между состояниями (рис. 4.15). Диаграмма состояний содержит следующие ключевые компоненты: «А» – состояние пассивности, «В» – автоколебательный режим активно-пассивного состояния, «С» – пограничный режим АПС, «D» – режим локально-активного состояния, где переход из i -состояния в j -состояние характеризуется условной вероятностью P_{ij} .



Для регистрации состояния макропиттинга в диаграмму состояния дополнительно включено состояние «Е» – неустойчивая пассивация МП – для учета флуктуаций потенциала, связанных с пассивацией и повторной активацией МП.

Рисунок 4.15 – Диаграмма состояний аналитической модели

Введение состояния неустойчивая пассивация макропиттинга «Е» обусловлено несколькими факторами: растворением и последующей пассивацией гетерогенных элементов поверхности, характеризующихся разностью природы пассивной пленки, смещением потенциала в область отрицательных значений за счет возрастания площади поверхности МП, что приводит к снижению плотности поляризующего тока.

Аналитическая модель (АМ) базируется на методологии теории случайных процессов посредством цепи Маркова, в которой связи между состояниями создаются исключительно между смежными позициями. При этом рассчитывается время формирования стабильного питтинга в условиях локально-активного состояния.

Ключевым параметром данной аналитической модели является матрица условных вероятностей перехода (МУВП). При этом данная матрица формируется с применением диаграмм состояний:

$$P = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & 0 & 0 & 0 \\ P_{BA} & P_{BB} & P_{BC} & 0 & 0 \\ P_{CA} & 0 & P_{CC} & P_{CE} & P_{CD} \\ 0 & 0 & P_{EC} & P_{EE} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (4.1)$$

На рис. 4.8, 4.9 и 4.12 представлены хронопотенциограммы гальваностатической поляризации, иллюстрирующие динамику изменения электрохимического потенциала поверхностей исследуемых поверхностей. В рамках данного исследования разработана компьютерная программа, реализующая алгоритм определения P_{ij} с применением языка C# в Visual Studio 2010 на базе .NetFramework по каждому этапу перехода системы в другое состояние (прил. Г. 1). Формулы для расчета вероятностей приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5 – Методика расчета вероятностей для АМ

№	Формулы расчета	Пояснения
1	$Q = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & 0 & 0 \\ P_{BA} & P_{BB} & P_{BC} & 0 \\ P_{CA} & 0 & P_{CC} & P_{CE} \\ 0 & 0 & P_{EC} & P_{EE} \end{bmatrix}.$	Q – матрица с равными сторонами, полученная из матрицы условных вероятностей перехода (4.10). Канонический вид
2	$N = (J - Q)^{-1},$	N – фундаментальная матрица цепи, определяющая усреднение значения перехода в состояние E
3	$N_2 = N(2N_{dg} - J) - N_{sq},$	N ₂ – дисперсия перехода в состояние E, где J – единичная квадратная матрица с равными сторонами. Равномерность та же, что и у матрицы с равными сторонами
4	$N = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}, \quad N_{dg} = \begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & d \end{bmatrix},$ $N_{sq} = \begin{bmatrix} a^2 & b^2 \\ c^2 & d^2 \end{bmatrix}$	N _{dg} – диагональная матрица, N _{sq} – сформулированная на базе фундаментальной матрицы цепи путем возведения ее элементов в квадрат
5	$H = N \cdot \xi$	H – количество неустойчивых состояний поглощающей цепи для организации состояния E ξ – вектор, составленный из единиц, имеющих соответствующую размерность
6	$K = (2N - J)H - N_{sq}$	K – дисперсия количества этапов до перехода в поглощающее состояние D
7	$\sigma = \sqrt{K}$	σ – стандартная погрешность τ, необходимая для перехода в поглощающее состояние D

Для исследуемых марок сталей (рис. 4.16) были проведены расчеты по аналитической модели с учетом и без учета состояния «Е».

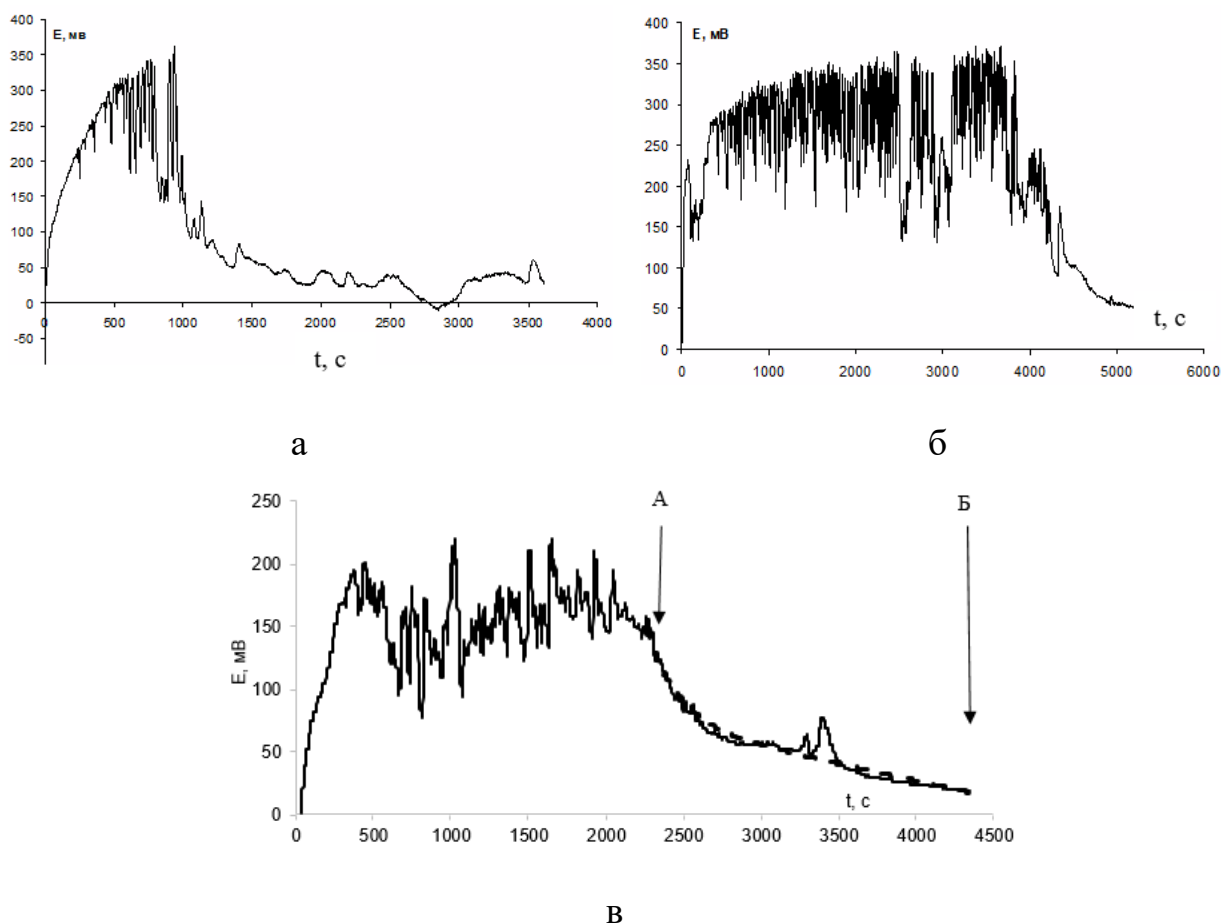


Рисунок 4.16 – ГСП ($j = 3 \text{ мкА/см}^2$) в растворе 0,1 моль/л NaCl: а – 08X22H6T; б – 10X17H13M2T; в – 12X18H10T; участок АБ – область стабильного питтингообразования, пунктирная линия – линия тренда

В условиях превышения плотности тока ($j > 3 \text{ мкА/см}^2$) наблюдается формирование на образце меньшего количества макропиттингов. Однако они имеют большую глубину поражения материала. Этот эффект связан с тем, что при наличии точечной коррозии на образце определенная часть поляризационного тока J расходуется на их развитие, что, в свою очередь, приводит к уменьшению вероятности возникновения новых питтингов. Результаты аналитического моделирования представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты аналитического моделирования

Стали		МУВП	Время формирования СП, с
08X22H6T	1	$P = \begin{bmatrix} 0,634 & 0,366 & 0 & 0 \\ 0,332 & 0,0664 & 0,004 & 0 \\ 0,408 & 0 & 0,365 & 0,227 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$A \begin{bmatrix} 1345 \\ 1343 \\ 866 \end{bmatrix}$
	2	$P = \begin{bmatrix} 0,634 & 0,366 & 0 & 0 & 0 \\ 0,332 & 0,664 & 0,004 & 0 & 0 \\ 0,408 & 0 & 0,365 & 0,06 & 0,167 \\ 0 & 0 & 0,252 & 0,748 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$A \begin{bmatrix} 1658 \\ 1655 \\ 1178 \\ 1182 \end{bmatrix}$
12X18H10T	1	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0 \\ 0,359 & 0,639 & 0,002 & 0 \\ 0,604 & 0 & 0,295 & 0,101 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$A \begin{bmatrix} 6772 \\ 6769 \\ 5803 \end{bmatrix}$
	2	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0 & 0 \\ 0,359 & 0,639 & 0,002 & 0 & 0 \\ 0,415 & 0 & 0,295 & 0,189 & 0,101 \\ 0 & 0 & 0,251 & 0,749 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$A \begin{bmatrix} 4957 \\ 4964 \\ 3998 \\ 4002 \end{bmatrix}$
10X17H13M2T	1	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0 \\ 0,458 & 0,539 & 0,003 & 0 \\ 0,718 & 0 & 0,215 & 0,067 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$A \begin{bmatrix} 8596 \\ 8594 \\ 7864 \end{bmatrix}$
	2	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0 & 0 \\ 0,458 & 0,539 & 0,003 & 0 & 0 \\ 0,504 & 0 & 0,215 & 0,214 & 0,067 \\ 0 & 0 & 0,251 & 0,749 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$A \begin{bmatrix} 6270 \\ 6267 \\ 5537 \\ 5541 \end{bmatrix}$

1 – матрица P_{ij} без включения состояния «Е»

2 – матрица P_{ij} с включением состояния «Е»

Проведенный сравнительный анализ результатов измерений времени формирования стабильного питтинга ($t_{СП}$) по аналитической модели с включением состояния «Е» и без включения его выявил следующие закономерности: значение $t_{СП}$ оказалось меньше в случае модели без включения состояния «Е» для сталей 12X18H10T и 10X17H13M2T, в то время как для стали 08X22H6T этот показатель приобрел большее значение ввиду большой концентрации хрома, который способствует интенсификации процессов пассивации и образованию защитного слоя оксидов хрома на поверхности исследуемых объектов.

Полученные результаты доказывают, что введение характеристик, описывающих «неустойчивую пассивацию МП», дает возможность повысить

точность характеристик, описывающих динамику стабильного питтингообразования ($t_{СП}$) на нержавеющей сталях.

4.3 Инженерная методика прогнозирования времени жизни стабильного макропиттинга

Методика расчета времени жизни стабильных макропиттингов на нержавеющей сталях представлена на рис. 4.17 [271]. Критические условия образования макропиттингов – плотность тока (j) для перехода поверхности в активно-пассивное состояние – определяли в условиях нестационарной гальваностатической поляризации ($t_{им} = t_{паузы} = 300$ с, $j = 1-0$ мкА/см²) – см. табл. 4.7).

Таблица 4.7 – Влияние поляризации на состояние поверхности (0,1 М NaCl)

Марка стали	j , мкА/см ²		
	1	5	10
12X18H10T	ПС	АПС	ЛАС
08X22H6T	ПС	АПС	ЛАС
10X17H13M2T	ПС	ПС	АПС
08X21H6M2T	ПС	ПС	АПС

При гальваностатической поляризации в случае изменения $t_{им}$ и $t_{паузы}$ рассчитывали значения частот по верхней (при $t_{им}$) и нижней (при $t_{паузы}$) границам флуктуаций потенциала (табл. 4.8).

Установлены доминирующие частоты формирования макропиттинга $f_1 = f(j, \tau)$, при которых поляризационный потенциал E изменяется в границах зарождения, развития и пассивации МП. Данные частоты выступают ключевыми показателями, применяемыми для прогнозирования процесса зарождения МП. Для корректной идентификации доминирующих частот $f_{дом}$ требуется принимать во внимание временной интервал ($\Delta t = 50 - 100$ с) и частоту Найквиста $f_c = \frac{1}{2 \cdot \Delta t}$.

Таблица 4.8 – Привалирующие частоты для стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 М NaCl

Длительность		f по верхней границе, Гц	f по нижней границе, Гц
$t_{им}, c$	$t_{паузы}, c$		
10	25	0,006	0,005
25	10	0,0065	0,0047
	25	0,008	0,009
	50	0,001	-
	100	-	-
50	10	-	-
	15	-	-
	25	0,0022	-
	50	-	-

1. Определение критических условий образования макропиттингов

Гальваностатические условия (нестационарная поляризация)



2. Определение времени формирования стабильного макропиттинга:

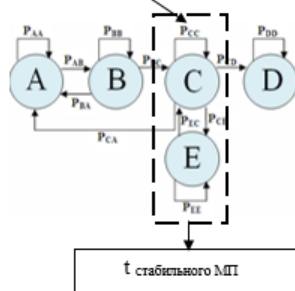


Рисунок 4.17– Методика расчета времени жизни стабильных МК

Алгоритм определения одношаговых P_{ij} и времени формирования стабильного макропиттинга реализован на языке программирования C# в среде VisualStudio 2010 на платформе. NetFramework.

Экспериментально установлено, что учет вероятностей неустойчивой пассивации МП позволяет существенно уточнить расчет временных интервалов до достижения поверхностью устойчивого состояния питтинговой коррозии в стабильную форму питтинговой коррозии с учетом сочетаний величин P_{ij} (табл. 4.9).

Таблица 4.9 – Сопоставление результатов расчетов

Марка стали	ЕП, с	Погрешность, %	МП, с	Погрешность, %	Фактические данные, с
0,1 М NaCl					
12X18H10T	3475	22,0	4957	11,2	4457
08X22H6T	806	46,6	1658	9,8	1510
10X17H13M2T	3856	20,3	4345	10,2	4841
08X21H6M2T	967,2	47,67	2007	8,6	1848
0,5 М NaCl					
12X18H10T	2954	11,64	3569	6,77	3343
08X22H6T	3278	9,73	3848	5,99	3631
10X17H13M2T	685	39,27	1194	5,85	1129
08X21H6M2T	822	39,15	1444	6,88	1351

Учет области «Е» при моделировании дает более конкретную картину развития питтинговой коррозии нержавеющей стали, в связи с чем эта область используется для разработки имитационной модели.

4.4 Имитационная модель

Имитационная модель (ИМ) была реализована с применением метода Монте–Карло. В этом методе с помощью генератора случайных чисел за счет

многократного расчета определяли вероятностные параметры развития МП. Алгоритм работы имитационной модели и результаты моделирования предложены в прил. Г. 2, Г. 3.

Анализ проводился путем сопоставления эмпирически построенных гистограмм, полученных как с учетом имитационной моделью макропиттингов, так и без учета. Для проверки гипотезы однородности распределений был применен критерий статистической согласованности Катценбайссера–Хакля (ХК), основанный на оценке числа совпадающих значений интегральных функций распределения вероятностей (ФРВ). Согласно представленным результатам (рис. 4.18), наблюдается идентичность значений ФРВ в 39 контрольных точках.

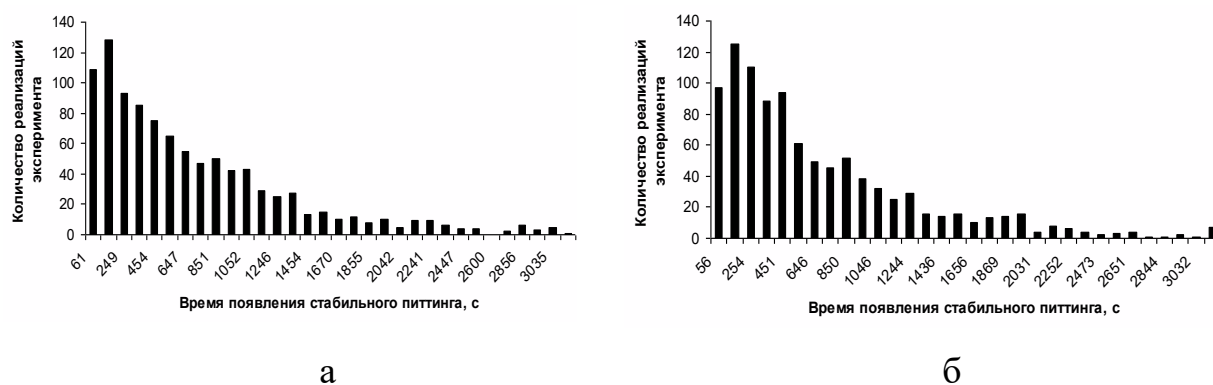


Рисунок 4.18 – Функции плотности вероятностей случайной величины $t_{ст}$: а – без учета состояния НП МП; б – с учетом состояния НП МП

Рассчитанные значения вероятности $(T \leq 39) = 0,72$ демонстрируют значительные превышения заданного уровня значения $\alpha = 0,1$. Таким образом, выдвинутая гипотеза о совпадении ФРВ обоснована, и следовательно, при данных соотношениях P_{ij} матрица перехода не оказывает влияния на $\tau_{ст\ пит.}$

Модификация условий экспериментов (ток, концентрации растворов, температура и т. д.) вызывает изменения условных вероятностей в матрице перехода. Это обстоятельство делает возможным полное исследование динамики питтинговой коррозии на стадии развития МП с учетом величин P_{ij} исключительно посредством методов компьютерного моделирования.

Для оптимизации выбора входных параметров, используемых в имитационной модели как с применением состояния «Е», так и без него, предложено три альтернативных набора комбинаций элементов матрицы переходных вероятностей P_{ij} :

1. А и В (P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} , P_{BB}).
2. С и Е (P_{CE} , P_{EC} , P_{EE}).
3. А (P_{CA} , P_{CC}), С и Е (P_{CE} , P_{EC} , P_{EE}).

Как видно из табл. 4.10, варьирование переходов P_{ij} между состояниями «А» и «В» не оказывает значительного влияния на количество переходных состояний перед формированием стабильного питтинга.

Таблица 4.10 – Влияние на результаты расчета с применением ИМ учета состояния «Е»

Матрица без учета НП МП	Матрица с учетом НП МП	Без учета состояния Е	С учетом состояния Е	Результат оценки по критерию КХ
«А» и «В» (P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} , P_{BB})				
$P = \begin{bmatrix} 0,9 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 \\ 0,01 & 0 & 0,989 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$P = \begin{bmatrix} 0,9 & 0,1 & 0 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0,005 & 0 & 0,989 & 0,005 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0,9 & 0,1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	798	809	-
$P = \begin{bmatrix} 0,5 & 0,5 & 0 & 0 \\ 0,5 & 0,4 & 0,1 & 0 \\ 0,01 & 0 & 0,989 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$P = \begin{bmatrix} 0,5 & 0,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0,5 & 0,4 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0,005 & 0 & 0,989 & 0,005 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0,9 & 0,1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	744	714	-
«С» и «Е» (P_{CE} , P_{EC} , P_{EE})				
$P = \begin{bmatrix} 0,1 & 0,9 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 \\ 0,01 & 0 & 0,989 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$P = \begin{bmatrix} 0,1 & 0,9 & 0 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0,005 & 0 & 0,989 & 0,005 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0,9 & 0,1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	710	1006	+
«А» (P_{CA} , P_{CC}), «С» и «Е» (P_{CE} , P_{EC} , P_{EE})				
$P = \begin{bmatrix} 0,1 & 0,9 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 \\ 0,21 & 0 & 0,789 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$P = \begin{bmatrix} 0,1 & 0,9 & 0 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0,005 & 0 & 0,789 & 0,205 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0,9 & 0,1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	896	2030	+
$P = \begin{bmatrix} 0,9 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 \\ 0,21 & 0 & 0,789 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$P = \begin{bmatrix} 0,9 & 0,1 & 0 & 0 & 0 \\ 0,8 & 0,1 & 0,1 & 0 & 0 \\ 0,205 & 0 & 0,789 & 0,205 & 0,001 \\ 0 & 0 & 0,9 & 0,1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	7259	7367	+

Установлено, что учет состояния «Е» не влияет на результат ИМ. Однако для остальных двух случаев учет состояния «Е» оказывает значительное влияние на величину этапов до возникновения точечной коррозии. В связи с этим для корректного описания динамики развития макropиттинга с помощью имитационной модели необходимо учитывать состояние «Е».

Таким образом, исследование последовательности состояний до перехода системы в состояние стабильной коррозии представляется возможным с применением имитационной модели, что позволяет фиксировать изменение значений поляризационного потенциала E в процессе коррозионного поражения (табл. 4.11). Экспериментально установлено, что изменение состояния из «развития» МП на пассивное возникает практически мгновенно (за один этап).

Таблица 4.11 – Интерпретация изменения E при применении ИМ

Состояние	Описание	Выражение
«А»	Пассивное состояние	$E = k_1 t^{n_1}$ n_1 – показатель степени, $n_1 > 0$
«В»	Развитие единичных питтингов	$E = E_{i-1} - k_3 t_3^{n_3}$
«С»	Начальный этап развития МП	$E = E_{i-1} - k_2 t_2$, $k_2 - V$ спада E
«Е»	Неустойчивое пассивное состояние внутри МП	$E = E_{i-1} + k_4 t_4$, $k_4 - V$ нарастания E
«D»	Состояние развития стабильного питтинга	$E = E_{i-1} - k_3 t_3^{n_3}$

Ключевыми характеристиками имитационной модели являются: вероятностная матрица переходов состояний P_{ij} и коэффициенты, включающиеся в функции, определяющие изменение поляризационного потенциала от временного параметра для определенных состояний. В рамках установленных принципов имитационной модели сформулирована программа, реализующая динамику активного роста МП нержавеющей стали, включая низкочастотные колебания E , за счет пассивации и повторной активации в макropиттингах.

Приведенный в прил. Г. 2 алгоритм расчета параметров ИМ применен для обработки в режиме гальваностатической поляризации экспериментальных

образцов из стали 08X22H6T в растворе 0,1 моль/л NaCl при плотности тока, равной 3 мкА/см² (рис. 4.16a). Полученные значения параметров имитационной модели представлены в табл. 4.12.

Таблица 4.12 – Параметры имитационной модели для стали 08X22H6T

Матрица условных вероятностей перехода	
$P = \begin{bmatrix} 0,634 & 0,366 & 0 & 0 & 0 \\ 0,332 & 0,664 & 0,004 & 0 & 0 \\ 0,408 & 0 & 0,365 & 0,06 & 0,167 \\ 0 & 0 & 0,252 & 0,748 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	
«A»: $E = k_1 t^{n_1}$	
k_1	3,17
n_1	0,77
«B»: $E = E_{i-1} - k_2 t_2$	
k_2	13,17
«C»: $E = E_{i-1} - k_3 t^{n_3}$;	
k_3	312,31
n_3	-0,13
«D»: $E = E_{i-1} + k_4 t_4$	
k_4	2,76
Число ЕП	67
Число МП	6

Сравнение результатов расчетов времени образования стабильного питтинга $t_{СП}$ по аналитической и имитационной моделям показало, что число переходов из одного неустойчивого состояния в другое (Н) в случае аналитической модели больше, чем при имитационной (табл. 4.13). Показатель адекватности модели R^2 при $n = 3$ для ИМ $R^2 = 77 \%$, для АМ – 80 %:

$$R^2 = 1 - \frac{\Sigma_1}{\Sigma_2}, \quad (4.2)$$

$$\Sigma_1 = \Sigma_n [t_{\text{факт}} - t_{\text{мод}}]^2 \quad \Sigma_2 = \Sigma_n [t_{\text{мод}}]^2 - \frac{1}{n} (\Sigma_n t_{\text{мод}})^2, \quad (4.3)$$

Применение метода статистического усреднения эмпирических данных как по аналитической, так и по имитационной моделям способствует повышению коэффициента достоверности результатов модели до уровня 97 %.

Таблица 4.13 – Сравнение результатов АМ и ИМ с фактическими данными (ФД) (режим ГСП, $j = 1,0 \text{ мкА/см}^2$, $0,1 \text{ М NaCl}$)

Марки стали	АМ, с	ИМ, с	ФД, с
08Х22Н6Т	1659	807	1411
12Х18Н10Т	4958	3476	4456
10Х17Н13М2Т	6271	4346	4842

Для прогнозирования процесса питтинговой коррозии на основании результатов измерения коррозионного потенциала установлено соответствие продолжительности области стабильной коррозии в длительных бестоковых и ускоренных экспериментах для стали 12Х18Н10Т в растворе $0,5 \text{ М NaCl}$.

В условиях ускоренных экспериментов в режиме гальваностатической поляризации (рис. 4.16в) на хронопотенциограмме для исследования выбран участок АБ – область стабильного питтингообразования. Принято, что переход поверхности в область стабильного питтингообразования происходит при достижении потенциала свободной коррозии $E_{\text{св}} = -0,135 \text{ В}$ для исследуемой стали в течение длительного времени (табл. 3.3). Из результатов 10 бестоковых экспериментов были выбраны наиболее характерные виды кривых, которые представлены в прил. Г. 4 (рис. П. Г.1 – П. Г.3).

Обработка экспериментальных данных осуществлялась следующим образом. Для участков стабильной коррозии (АБ) проводился расчет уравнений тренда, аппроксимирующих уменьшение потенциала коррозии.

Переход к стабильному процессу питтингообразования в ускоренном эксперименте (рис. 4.16в) произошел в момент времени $t_0^a = 2260,9 \text{ с}$ от начала эксперимента, окончание эксперимента соответствует времени $t_1^a = 4093,6 \text{ с}$, в бестоковых экспериментах – соответственно $t_0^{п1} = 13,62 \text{ сут}$, $t_0^{п2} = 11,53 \text{ сут}$, $t_0^{п3} = 14,65 \text{ сут}$. Здесь нижний индекс означает начало (индекс «0») и окончание (индекс «1») стабильной коррозии, верхний индекс – тип эксперимента: ускоренные (индекс «а») или бестоковые (индексы «п1», «п2», «п3») эксперименты. На

участках стабильной коррозии кривые зависимости потенциала коррозии аппроксимированы полиномиальными зависимостями:

$$\begin{aligned}
 E^a &= 73,2192 - 0,0268 \cdot \tau + 75,7361 \cdot \exp(-0,005\tau), & \tau &= t - 2260,9; \\
 & & 2260,9 \leq t \leq 4340,8; \\
 E^{п1} &= -0,1869 - 0,0301 \cdot \tau + 0,0079 \cdot \tau^2 - 0,0007 \cdot \tau^3, & \tau &= t - 13,62, \\
 & & 13,62 \leq t \leq 19,25; \\
 E^{п2} &= -0,0330 - 0,0532 \cdot \tau + 0,0113 \cdot \tau^2 - 0,0007 \cdot \tau^3, & \tau &= t - 11,53, \\
 & & 11,53 \leq t \leq 19,27; \\
 E^{п3} &= -0,1827 - 0,0070 \cdot \tau + 0,1573 \cdot \tau^2 - 0,0006 \cdot \tau^3 + 0,0656 \cdot \exp(-4\tau), \\
 & & \tau &= t - 14,65, \quad 14,65 \leq t \leq 18,20.
 \end{aligned}$$

При построении аппроксимирующих кривых (линий тренда) потенциала коррозии за начало отсчета принято время перехода к стабильному питтингообразованию. С помощью полученных зависимостей вычислено среднее время начала стабильного процесса $t_0^n = 13,27$ сут., момент окончания стабильной коррозии $t_1^n = 18,9$ сут. Отсюда для мониторинга процесса коррозии на основании результатов ускоренного эксперимента оценка времени перехода к стабильному питтингообразованию может быть вычислена по формуле $t_0^n = t_0^a/k_{ап}$, где масштабирующий коэффициент $k_{ап} = 170,38$ [с/сут.].

Продолжительность стабильного питтинга составила: в ускоренном эксперименте $\Delta t^a = 1832,7$ с, в бестоковом длительном эксперименте соответственно $\Delta t^{п1} = 5,63$, $\Delta t^{п2} = 7,74$ и $\Delta t^{п2} = 3,55$ сут., средняя продолжительность стабильного питтингообразования составляет $\Delta t_{ср}^n = 5,64$ сут. Оценка времени стабильного питтинга на основании результатов экспресс-метода может быть проведена по формуле $\Delta t^n = \Delta t^a/k_{ст}$, где коэффициент $k_{ст} = 324,95$ [с/сут.].

4.5 Моделирование процесса локальной коррозии с помощью COMSOL Multiphysics

Программное обеспечение COMSOL Multiphysics (модуль «Коррозия») активно используется для моделирования и прогнозирования форм питтингов и скорости питтинговой коррозии в различные ее периоды [297].

При исследовании поведения питтинговой коррозии в нержавеющей стали в водном растворе NaCl Малки и Бару интересовали критические условия пассивного и активного переносов без учета геометрии питтинга [298].

Блондель и Жирарден разработали одномерную модель точечной коррозии с использованием FEMLAB (предыдущее название COMSOL Multiphysics) для исследования поведения точечной коррозии железа в растворе NaCl при 25 °C [299].

Stroe и со авт. с помощью COMSOL Multiphysics разработали модель для изучения поведения точечной коррозии нержавеющей стали в хлоридном растворе [300]. В основе одномерной модели, состоящей из активных стенок, уравнения Нернста–Планка в стационарном состоянии. Результаты показали взаимосвязь между геометрией питтинга и потенциалом коррозии. Отмечено, что высокая концентрация хлорида за пределами питтинга усиливает агрессивные условия внутри питтинга.

Амри и др. [301] разработали метод численного моделирования коррозионной активности, связанной с единичным питтингом на стали в среде диоксида углерода и уксусной кислоты. В их исследовании COMSOL Multiphysics был использован для изучения химического состава и стационарной кинетики внутри активного питтинга. Разработана двумерная модель, основанная на химических и электрохимических реакциях, протекающих внутри питтинга. Предложенная модель позволила оценить миграцию ионных частиц, пассивный и активный перенос металлов, эффект осаждения твердых частиц и спрогнозировать движение границ питтинга в любой момент времени.

Кейнс и др. [302] исследовали питтинговую коррозию стали, развивающуюся под изоляцией в морской среде. В результате исследования достигнуто повышение точности моделирования скорости питтинговой коррозии, точности оценок пригодности к эксплуатации и стратегий контроля, основанных на риске.

Бхандари и др. [303] разработали модель питтингов коррозии для стальных конструкций, эксплуатируемых в морской воде.

Шекари [304] предложил методику оценки риска воздействия питтинговой коррозии на оборудование, находящееся под давлением. Чтобы учесть зависящий от времени рост питтинга, было предложено для моделирования максимальной глубины питтинга использовать неоднородный марковский процесс.

Алаба и др. [305] представили исследование сверхкритическое состояние CO_2 , вычислительную гидродинамику и контроль процесса коррозии стали.

Адумене и др. [306], используя гибридную байесовскую сеть (BN) и марковский процесс, разработали модель для прогнозирования скорости питтинговой коррозии, вероятности отказа и критического года отказа подводного трубопровода, подверженного внутренней коррозии.

Анвар и соавт. [307] изучали влияние хлорида и pH на механизм питтинговой коррозии сплав Zn-Ni в растворах хлорида натрия. Уравнения Нернста–Планка для переноса массы и вариаций потенциала были решены с помощью пакета конечных элементов COMSOL Multiphysics с дополненным режимом Moving Boundary для прогнозирования формы питтинга.

Трехмерные модели COMSOL Multiphysics построены с целью количественной оценки пространственного измерения для субмикронного Pt-микроэлектрода с радиусом 0,7 мкм в качестве зонда SECM для визуализации *in situ* развития питтинговой коррозии на нержавеющей стали 316L в нейтральном растворе NaCl. Результаты показали, что пространственное разрешение динамических активных питтингов находится в пределах субмикронномасштаба [308].

В программном обеспечении COMSOL Multiphysics создана численная имитационная модель для изучения микрогальванической коррозии двухслойной нержавеющей стали SAF 2205 в 1 М растворе H_2SO_4 + 1 М раствор NaCl путем отслеживания движущейся границы. Для проверки имитационной модели 3D-морфология измерялась с помощью микроскопа. Взаимосвязь между глубиной и временем гальванической коррозии хорошо согласуется с результатами моделирования и эксперимента [309].

Исследовано распространение питтингов на поверхности лезвий из нержавеющей стали. Взаимосвязь времени коррозии и ее глубины, определенная на основе моделирования, была сравнена с результатами эксперимента. Для расчета напряжения на поверхности лезвия построена модель лезвия и созданы два смежных питтинга в месте трещиноватой поверхности. Результаты показывают, что питтинги превращаются в напряженные трещины спустя 4 месяца [310].

Для изучения взаимосвязи между потенциалом питтинговой коррозии и напряжением вдоль коррозионного дефекта разработана конечно-элементная модель в COMSOL Multiphysics. Для установления взаимосвязи между глубиной, длиной дефекта и напряжением грунта в отношении плотностей анодного и катодного токов и потенциала коррозии с целью моделирования скорости коррозии выполнен множественный анализ чувствительности. Результаты моделей точечной коррозии стали входными данными для байесовской сетевой модели внешней коррозии, с помощью которой вычисляется вероятность повреждения трубопровода, отказа с точки зрения внешней коррозии [311].

Численное моделирование с использованием программного продукта COMSOL Multiphysics применено для проектирования способа защиты стальных конструкций от коррозии в морской воде. Полученные потенциальные распределения экспериментальных результатов согласуются с результатами моделирования, а численная имитационная модель COMSOL Multiphysics является подходящим приложением для оптимизации расположения электродов [312].

Разработана модель трубопровода из нержавеющей стали 316 с учетом воздействия на него морской агрессивной среды (морская вода), и с помощью COMSOL Multiphysics исследовано поведение точечной коррозии внутри трубопровода. На основании распределения потенциала электролита установлено, что самое высокое изменение потенциала электролита наблюдается вдоль поверхности питтинга на границе раздела питтинг–электролит. Модели с несколькими питтингами демонстрируют скорость коррозии 195,7 и 121,3 мм/год для двойного и тройного питтинга соответственно, что сравнительно ниже, чем у одиночного питтинга (скорость коррозии 359,3 мм/год), из-за увеличения площади поверхности анода [313].

Имея уточненные начальные условия зарождения питтинговой коррозии за счет более точного определения ее срока появления при применении понятия «макропиттинг», исследован процесс питтинговой коррозии с применением пакета COMSOL с целью определения критического времени коррозии по величине размеров коррозионного разрушения.

При питтинговой коррозии происходят два транспортных процесса: диффузия и миграция. Диффузия – процесс, при котором частицы перемещаются под действием градиента концентрации.

Поток реагентов в стационарных условиях представлен первым законом диффузии Фика:

$$J(r) = -D\nabla c(r), \quad (4.4)$$

где $J(r)$ – молярный поток вещества (скорость перемещения молекул через единицу площади), моль/(м²·с); D – молярный коэффициент диффузии, м²/с; c – молярная концентрация вещества, моль/м³; $r = (x, y, z)$ – радиус-вектор (пространственная координата), м.

При нестационарном процессе применяется второй закон диффузии Фика:

$$\frac{\partial c(t, r)}{\partial t} = -\nabla \cdot [D \nabla c(t, r)], \quad (4.5)$$

где t – время, с.

Миграция – процесс, при котором заряженные частицы переносятся из-за градиента электрического напряжения. Поведение каждого вида частиц в растворе для случая, когда обеспечивается электронейтральность, регулируется законом Нернста–Планка:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i + z_i u_{mi} F \nabla \cdot (c_i \nabla \phi_l) + R_i, \quad (4.6)$$

где c_i – концентрация частиц вида i ; D_i – эффективный коэффициент диффузии; z_i – зарядовое число; u_{mi} – подвижность, моль·с/кг, $u_{mi} = D_i/RT$; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); R_i – скорость появления-исчезновения частиц i в химической реакции, моль/с; ϕ_l – потенциал электрического поля в электролите, В.

Потенциал электрического поля определяется из уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \phi_l = -\frac{F}{\varepsilon_0 \varepsilon_l} \sum_i z_i c_i, \quad (4.7)$$

где ε_l – относительная диэлектрическая проницаемость электролита; ε_0 – электрическая постоянная.

Направление реакции рассчитывали через энергию Гиббса G , изменение которой ΔG определяли начальным и конечным состояниями системы:

$$\Delta G = \sum_i n_i \mu_i (\text{продукты}) - \sum_k n_k \mu_k (\text{реагенты}) \quad (4.8)$$

где μ – химический потенциал.

Для реакции с реагентами А и В и продуктами С и D уравнение реакции можно записать в виде



где a , b , c и d – количество молей соответствующих видов реагентов, участвующих в реакции.

Из уравнения (4.9) константу равновесия K можно записать

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (4.10)$$

где a – равновесная активность компонента. В стандартных состояниях, когда $a_A = a_B = a_C = a_D = 1$, изменение энергии Гиббса равно

$$\Delta G^0 = -zFE^0, \quad (4.11)$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса процесса восстановления; $F = 96\,485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ – постоянная Фарадея; z – число электронов в окислительно-восстановительной реакции.

Из уравнения Вант-Гоффа стандартная свободная энергия может быть записана как

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (4.12)$$

С учетом уравнения (4.12)

$$\Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0 = -RT \ln K, \quad (4.13)$$

$$\ln K = \frac{\sum v_i \mu_i^0}{RT}, \quad (4.14)$$

$$\log K = -\frac{\sum v_i \mu_i^0}{2,303RT}. \quad (4.15)$$

В случае, когда система находится в нестандартных условиях, используется уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{ox})^n}{(a_{Red})^m}, \quad (4.16)$$

$$E = E^0 + \frac{RT * 2.303}{zF} \log \frac{(a_{ox})^n}{(a_{Red})^m}. \quad (4.17)$$

где a_{ox} и a_{red} - активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества

Подставляя в ур. 4.17 газовую постоянную $R = 8,314$ Дж/(моль·К), $T = 298$ К, постоянную Фарадея, получаем уравнение

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{(a_{ox})^n}{(a_{Red})^m}. \quad (4.18)$$

При питтинговой коррозии состояние границы раздела фаз «металл–раствор» на дне питтинга становится отличным от состояния остальной поверхности металла. Существуют различия в потенциале активной и пассивной областей, что, в свою очередь, влияет на плотность тока. Следовательно, во время активного процесса питтинговой коррозии ожидается высокое значение плотности тока, тогда как в пассивном состоянии эта величина падает почти до нуля.

На скорость электрохимической реакции влияют химические и физические условия окружающей среды. Существует два типа поляризации – активационная поляризация и концентрационная поляризация.

Активационная поляризация – это процесс, который контролируется на поверхности металла (например, адсорбция, пленкообразование и т. д.) и фактически является управляющим фактором во время коррозии в среде с высокой концентрацией активных веществ. Перенапряжение активации определяется уравнением Тафеля:

$$E = E_0 + b \log \frac{i}{i_0}, \quad (4.19)$$

где i – протекающий ток; i_0 – ток обмена; b – коэффициент Тафеля; E_0 – равновесный потенциал.

Концентрационная поляризация – это электрохимический процесс, который контролируется диффузией в электролите. Факторы, влияющие на концентрационную поляризацию, – концентрация ионов металлов в растворе, кислород, растворенный в растворе и т. д. Перенапряжение концентрации является результатом изменения концентрации вещества в растворе по сравнению с его объемным значением на поверхности электрода, данное явление приводит к возникновению разности потенциалов, описываемой уравнением Нернста.

В процессе питтинговой коррозии в водном растворе анодные реакции окисления основных элементов в сплаве 12X18H10T имеют следующий вид:



Питтинг, растущий в режиме стабильной коррозии, может быть представлен следующими областями: твёрдый металл, солевая пленка на поверхности питтинга, раствор внутри питтинга и объемный раствор.

Первая область относится к твердому металлу с постоянной во времени и пространстве концентрацией атомов металла c_{solid} . Более 99 % массы промышленных нержавеющих сталей с типичной массовой плотностью $\rho_{\text{steel}} = 7,92$ г/см³ состоит из атомов железа, хрома, никеля и титана, причем их молярные массы M_{Fe} , M_{Cr} , M_{Ni} и M_{Ti} (табл. 4.14) практически идентичны молярной массе их соответствующих ионов Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Ti^{3+} .

Молярная масса M_i ($i = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Ti}$) соотносит концентрацию c_i каждой разновидности металла с кажущейся массовой плотностью m_i этой разновидности, т.е. с массой атомов Fe, Cr, Ni, Ti на объем твердого сплава:

$$m_i = M_i c_i. \quad (4.21)$$

Таблица 4.14 – Химический состав нержавеющей стали марки 12X18H10T

Сплав	Элементы	Массовая доля элемента сплава f_m , %	Молярная масса M_i , г/моль	Молярная доля f_M , %	Степень окисления, заряд иона в электролите z
12X18H10T	Fe	69,96	55.85	0.71	2
	Cr	16,94	52.00	0.18	3
	Ni	9,9	58.69	0.10	2
	Ti	0,39	47.87	0.01	3
$M_{cp} = 53,60$ г/моль, $C_{solid} = 0,148$ мол/см ³ = 148 мол/л, $Z_{cp} = 2,5$					

Далее мы представляем концентрацию атомов металла в сплаве одним значением концентрации $c = C_{solid}$, заменяя концентрации, характерные для конкретных видов, c_i ($i = \text{Fe, Cr, Ni, Ti}$), определяя сумму кажущихся массовых плотностей $m_{\text{Fe}}, m_{\text{Cr}}, m_{\text{Ni}}$ и m_{Ti} как массовую плотность ρ_{steel} сплава:

$$\begin{aligned}
 \rho_{\text{steel}} &= \sum_{i=\text{Fe, Cr, Ni, Ti}} m_i = \sum_{i=\text{Fe, Cr, Ni, Ti}} c_i M_i = \\
 &= C_{solid} \sum_{i=\text{Fe, Cr, Ni, Ti}} M_i \frac{c_i}{C_{solid}} = \\
 &= C_{solid} \sum_{i=\text{Fe, Cr, Ni, Ti}} M_i f_{M,i} = C_{solid} M_{cp},
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

где M_{cp} – средняя молярная масса; $f_{M,i}$ – мольная доля вещества i , иногда также называемая молярной долей [58].

$$M_{cp} = \sum_{i=\text{Fe, Cr, Ni, Ti}} f_{M,i} M_i. \tag{4.23}$$

Мольная доля вещества i может быть определена из массовых долей $f_{m,i}$ компонентов сплава (см. табл. 4.14) из уравнения

$$f_{M,i} = \frac{f_{m,i}/M_i}{\sum_{i=\text{Fe, Cr, Ni, Ti}} (f_{m,i}/M_i)}. \tag{4.24}$$

Концентрация твердых атомов металла в твердой фазе может быть определена из уравнений (4.21)–(4.23), при этом сегрегацией атомов пренебрегаем:

$$c_{solid} = \frac{\rho_{steel}}{M_{cp}}. \quad (4.25)$$

Анодные реакции могут быть упрощены до вида

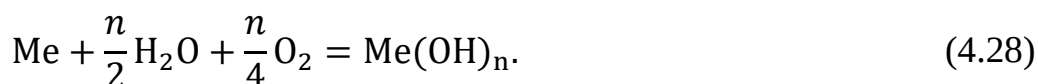


где обозначение Me используется для представления эффективного металла в сплаве 12X18H10Т с молярной концентрацией в твердой фазе $c_{solid} = 148$ моль/л, эффективным коэффициентом диффузии $D_{Me} = 8,5 \cdot 10^{-10}$ м²/с и средним количеством заряда $z_{cp} = 2,25$ на основе Fe, Ni, Cr, Ti и их мольных долей в сплаве [314].

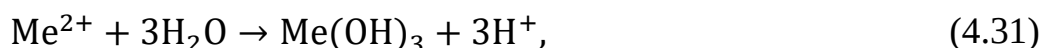
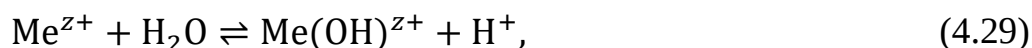
Катодный процесс протекает с кислородной деполяризацией, так как в растворе 0,5 М NaCl pH = 6,5:



Суммарная реакция коррозионного процесса:



В работе рассматриваются следующие реакции в электролите:



Наличие твёрдого солевого слоя на поверхности анода в устойчивом состоянии диффузии при растворении металлов в настоящее время является общепринятым фактом [20, 21, 68]:



Выпадение на поверхности металла солевой плёнки связывают с прекращением притока анионов при избыточном напряжении электрического поля, поскольку по мере концентрирования анионов разность потенциалов

уравновешивается разностью химических потенциалов. Образование комплексов хлора для простоты пренебрегли.

Модель предназначена для получения данных при стабильном распространении питтинга. Питтинговая коррозия начинается с процесса активации, в результате которой химический состав раствора вокруг корродирующего металла становится отличным от химического состава объемного раствора. Разница в концентрации создает градиент концентрации, который вскоре достигает уровня, близкого к уровню насыщения, когда начинает происходить диффузия ионов из области высокой в область низкой концентрации.

В случае наличия подходящих условий процесс коррозии продолжается, создавая тем самым локальную концентрацию, которая вскоре достигает уровня, достаточного для поддержания коррозионной активности. Как только это происходит, на поверхности анодной зоны образуется солевая пленка (MeCl_2), которая будет поддерживать кислотность внутри питтинга ($\text{pH} = 1\text{--}3$) и таким образом способствовать продолжению растворения металла.

Образование солевой пленки, кроме того, создает явление, называемое омическим падением, – это падение напряжения, возникающее при прохождении тока через сопротивление. При питтинговой коррозии наблюдалось падение омической плотности тока в распространяющемся питтинге. Солевая пленка образуется в виде «покрытия» на корродирующей металлической поверхности питтинга по причине накопления высококонцентрированного раствора хлорида металла.

Наличие H^+ и Cl^- внутри питтинга ускоряет анодное растворение стали и предотвращает повторную пассивацию. Скорость растворения увеличивается и приводит к росту скорости миграции ионов Cl^- . Этот процесс продолжается, и со временем в питтинге образуется избыток H^+ , что снижает pH внутри питтинга.

Процесс коррозии исследовали в растворе хлорида натрия, в котором ионы натрия Na^+ не участвовали в реакции коррозии, но участвовали в поддержании электронейтральности через устье питтинга:



Согласно Шарланду [79], для построения базовой модели коррозии железа необходимо шесть химических соединений: Fe^{2+} , H^+ , OH^- , Cl^- , Na^+ и FeOH^+ . Предложенная нами модель включает пять видов ионов из модели Шарланда (Me^{2+} , H^+ , OH^- , Cl^- , Na^+) и дополнительно: газообразный водород, ион металлов Me^{3+} , хлорид(II) MeCl_2 , гидроксид(II) Me(OH)_2 , гидроксид(III) Me(OH)_3 . Таким образом, с учетом твердых веществ модель включает десять элементов: 1) ионы металлов в процессе растворения Me^{2+} ; 2) гидроксильные ионы OH^- ; 3) ионы водорода H^+ ; 4) ионы натрия Na^+ ; 5) хлорид-ионы Cl^- ; 6) газообразный водород H_2 ; 7) гидроксид(II) Me(OH)_2 ; 8) ионы металлов Me^{3+} ; 9) гидроксид(III) Me(OH)_3 ; 10) хлорид(III) MeCl_3 .

Термодинамическая стабильность нержавеющей сталей в водном растворе может быть продемонстрирована диаграммой Пурбе), построенной на основе уравнения Нернста и данных о растворимости металла. В этом исследовании предполагается, что реакции внутри питтинга находятся в равновесии. Константа равновесия K_i рассчитывается как

$$K_i = \frac{k_{fi}}{k_{bi}}, \quad (4.36)$$

где k_{fi}, k_{bi} – константы скорости соответственно прямой и обратной реакций для вещества вида i . Значения констант равновесия получены из базы данных HSC Chemistry версии 7.1 – программного обеспечения для химических реакций и равновесия с обширной термохимической базой данных. Список констант и их значения получены из программы HSC Chemistry 7.1, если иное не указано в ссылках на столбцы в прил. Д. 1, Д. 2). Используемые значения скоростей и констант равновесия взяты в качестве входных констант модели.

В качестве примера приведен расчет того, как получены константы скорости реакции (4.36) в уравнении (4.32):

- ионное произведение воды: $K_B = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-8} \text{ моль}^2/\text{м}^6$ [315];
- константа скорости прямой реакции: $k_{f\text{H}_2\text{O}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [315];
- константа скорости обратной реакции:

$$k_{b\text{ H}_2\text{O}} = \frac{k_{f\text{ H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2.6 \cdot 10^{-3}}{10^{-8}} = 2.6 \cdot 10^5 \frac{\text{м}^6\text{с}}{\text{моль}^2}.$$

Этот метод вычисления кинетических констант в обратном направлении применяется для всех реакций.

В данном исследовании рассматривается двумерная модель при стандартных условиях (25 °С, 298 К, давление газа 1 атм.), построенная для моделирования процесса распространения единичного питтинга после стабилизации макропиттинга. Для моделирования скорости питтинговой коррозии использовали программу COMSOL Multiphysics (модуль «Коррозия») [297].

Модель построена для питтинга с активным дном, пассивными стенками и нейтральным устьем (как в объемном растворе), изучает химические и электрохимические реакции внутри самого питтинга с учетом транспортных процессов диффузии и миграции, при этом пренебрегает условиями за его пределами.

Питтинг имеет форму вазы с узкой горловиной в устье и с изогнутым основанием на дне (рис. 4.19, 4.20). Граница питтинга разделена на пять областей, которые обозначены цифрами 1, 2, 3, 4 и 5 (рис. 4.19). Области 1 и 3 являются стенками питтинга и находятся в пассивном состоянии. Область 2 – это устье питтинга, где происходит только миграция ионов, входящих в питтинг и выходящих из него. Следовательно, на этом участке концентрации ионов и соответствующий потенциал ограничены. В областях 4 и 5, представляющих собой дно питтинга, происходит растворение металла.

В двумерной модели геометрия питтинга представлена небольшими треугольными подобластями (конечными элементами) – см. рис. 4.20. Для области на дне питтинга максимальный размер элемента сетки был равным $2 \cdot 10^{-8}$ м, что меньше размера ячейки в середине области. Чем меньше размер элемента, тем точнее аппроксимация изогнутой формы (рис. 4.20).

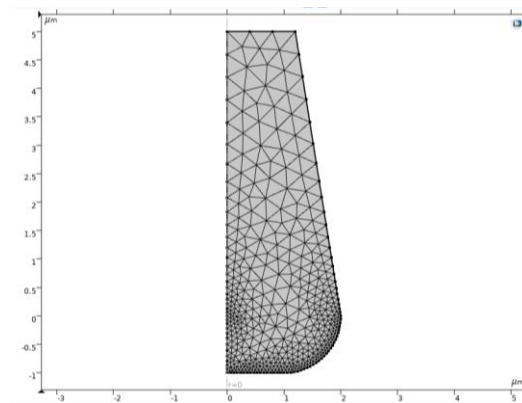
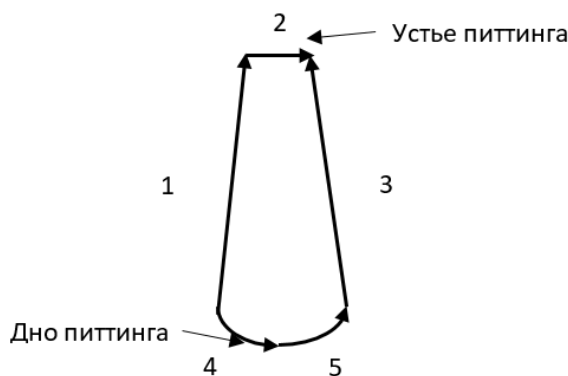


Рисунок 4.19 – Геометрия, Рисунок 4.20 – Сетка для модели представляющая собой единичный питтинг с изогнутым дном

Общая скорость роста питтинга вычисляется по формуле

$$v_{\text{dep,tot}} = \sum_i \frac{M_i}{\rho_i} \sum_m \frac{\nu_{i,m} i_{\text{loc},m}}{n_m F}, \quad (4.37)$$

где M_i – молярная масса; ρ_i – плотность вещества; $\nu_{i,m}$ – стехиометрический коэффициент элемента i по отношению к реакции m (в восстановительном направлении); n_m – число перенесенных электронов; $i_{\text{loc},m}$ – локальная плотность тока реакции m в направлении нормали к поверхности в соответствии с формулой Батлера–Фольмера:

$$j_{\text{loc},m} = j_{0,m} \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_m}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta_m}{RT}\right) \right), \quad (4.38)$$

где $j_{0,m}$ – плотность тока обмена; α – коэффициент переноса заряда; η – перенапряжение.

Плотность тока обмена $i_{0,m}$ связана с гетерогенной константой скорости соотношением $i_{0,m} = k_{0,m} F c$.

Накопленное изменение поверхностной концентрации $c_{s,i}$ рассчитывается с помощью обыкновенного дифференциального уравнения

$$\frac{dc_{s,i}}{dt} = \sum_m \frac{\nu_{i,m} i_{\text{loc},m}}{n_m F}. \quad (4.39)$$

Общая толщина осажденного слоя может быть определена по формуле

$$s_{tot} = \sum_i \frac{M_i}{\rho_i} c_{s,i}. \quad (4.40)$$

Модель представляет собой систему следующих уравнений:

– уравнение переноса массы:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = R_i, \quad (4.41)$$

где i – индекс, обозначающий вид иона $i = \{(\text{Me}^{2+}), (\text{Me}^{3+}), (\text{OH}^-), (\text{H}^+), (\text{Na}^+), (\text{Cl}^-), \text{H}_2, \text{Me}(\text{OH})_2, \text{Me}(\text{OH})_3, \text{MeCl}_3\}$; R_i – сумма всех окислительно-восстановительных реакций;

– уравнение плотности потоков частиц:

$$J_i = -D_i \nabla c_i - z_i F c_i u_{mi} \cdot \nabla E_l. \quad (4.42)$$

Модель изучает систему внутри питтинга, при этом внешняя часть устья питтинга не учитывается. Граничные условия состоят из потоков ионов, участвующих в электродных реакциях на активных областях металла. Предполагается, что диффузионный перенос адсорбированных частиц происходит в тангенциальном направлении вдоль поверхности в соответствии с законом Фика. Основное уравнение для поверхностных концентраций записывается в виде, аналогичном уравнению (5.3), с учетом постоянного потенциала границы:

$$\frac{\partial c_{i,s}}{\partial t} = D_i \nabla_t^2 c_{i,s} + R_{s,i}, \quad (4.43)$$

где $R_{s,i}$ – сумма всех источников, обусловленных поверхностными реакциями и явлениями адсорбции/десорбции; $\nabla_t^2 = \nabla \cdot (\nabla_t)$; $\nabla_t = \nabla \times n$ – градиент вдоль поверхности (n – нормаль к границе). Изменение формы питтинга моделируется заданием смещения границы по формуле (5.35).

На пассивных стенках реакций растворения металла не происходит. Следовательно, граничные условия для пассивных стен питтинга:

$$\nabla \cdot J_{i,t} = 0, \quad (4.44)$$

где $J_{i,t} = J_i \times n$ – касательная компонента вектора потока вещества i .

По отношению к активному дну питтинга применяются граничные выражения для катодного и анодного процессов. Скорость растворения металла и скорость восстановления ионов водорода соответствуют первому закону диффузии Фика:

$$J_{diss} = \frac{i_a}{2F} = \frac{i_{0a}}{F} \exp \left[a_1 F \frac{\eta}{RT} \right], \quad (4.45)$$

$$J_{H^+} = -\frac{i_k}{F} = \frac{i_{0k} c_{H^+}}{F} \exp \left[a_2 F \frac{\eta}{RT} \right], \quad (4.46)$$

где $i_{0a} = 2.7 \cdot 10^{11} \text{ н А} \cdot \text{м}^{-2}$, $i_{0k} = 2 \cdot 10^7 \text{ н А} \cdot \text{м} \cdot \text{моль}^{-1}$, $a_1 = 1$ [82], $a_2 = 0,5$ [82].

На активном дне питтинга граничные условия изменяются для уравнений сохранения массы Me^{2+} , H^+ , OH^- , H_2 , MeCl_3 , $\text{Me}(\text{OH})_2$, Me^{3+} , $\text{Me}(\text{OH})_3$, условия уравнения для других компонент раствора остаются прежними:

$$J_{H^+} = -\frac{i_k}{F} = \frac{i_{0k} c_{H^+}}{F} \exp \left[a_2 F \frac{\eta}{RT} \right]. \quad (4.47)$$

Модель предполагает, что объемный раствор имеет однородную концентрацию. Соответствующие значения концентрации принимаются за условия в устье питтинга (табл. 4.15).

Таблица 4.15 – Начальные значения концентраций веществ в объеме электролита

Обозначение веществ	Значение концентрации
$(\text{Me}^{2+}), (\text{Cl}^-), (\text{H}_2)$	$c_i = c_{i_0}$
$(\text{Me}(\text{OH})_2), (\text{Me}^{3+}), (\text{Me}(\text{OH})_3), (\text{MeCl}_3)$	$c_i = 0$
(H^+)	$c_{H^+} = c_{H_0^+} c_{H_2}$
(OH^-)	$c_{(\text{OH}^-)} = \frac{k_{f(\text{water})} c_{(\text{H}_2\text{O})}}{k_{b(\text{water})} c_{(\text{H}_0^+)}}$
(Na^+)	$c_{(\text{Na}^+)} = c_{(\text{Na})_0}^+ = \sum_i z_i c_{i_0}$

Концентрация Me^{2+} в устье питтинга представляет собой малое значение, т. е. $[\text{Me}^{2+}]_0 = 10^{-6} \text{ моль/м}^3$; концентрация Cl^- в устье питтинга равна его концентрации в объемном растворе, т. е. $[\text{Cl}^-]_0 = 500 \text{ моль/м}^3$ в 0,5 М растворе хлорида натрия.

Поскольку система имеет $\text{pH} = 6,5$, концентрация H^+ в устье питтинга принимается равной 10^{-7} моль/м³. Потенциал в устье равен потенциалу стали марки 12Х18Н10Т (-0,23В/х.с.э.).

Коэффициенты диффузии D_i (i – рассматриваемые виды частиц) для рассматриваемых в модели элементов равны 10^{-9} м²/с, за исключением $D_{\text{H}^+} = 9,3 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $D_{\text{OH}^-} = 5,3 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $D_{\text{Me}} = 8,5 \cdot 10^{-10}$ м²/с.

В устье питтинга задается нулевое значение производной потенциала по нормали к границе:

$$\left(\frac{\partial \phi_l}{\partial n}\right) = 0. \quad (4.48)$$

Для определения электрического потенциала на границе используется следующее уравнение:

$$\nabla_t \cdot (\lambda_D i_s) = -i_n, \quad (4.49)$$

где ∇_t — оператор тангенциального градиента; i_n — сумма всех токов, вытекающих из электрода в нормальном направлении к границе; i_s — вектор плотности тангенциального тока вдоль границы электрода;

$$i_s = -\nabla_t(\sigma_s \phi_s), \quad (4.50)$$

где σ_s — электропроводность.

Проверка модели должна показать, что уравнения и схема поведения, выбранные для представления исследуемой физической системы, являются оптимальными, правильно реализованы в рамках модели (в пределах приближения) и дают соответствующие значения для числовых параметров, необходимых для заполнения модели. Проверка модели локализованного питтинга затрудняется очень малым масштабом моделируемого явления и тем фактом, что экспериментальные данные, обычно доступные для образцов, подвергающихся питтинговой коррозии, содержат много участков анодной и катодной активности.

Задача решается в два этапа. На первом этапе для начальной формы питтинга решается стационарная задача с целью определения полей концентрации и

потенциала. После этого решается нестационарная задача для роста питтинга в течение от одного до 50 дней (рис. 4.21).

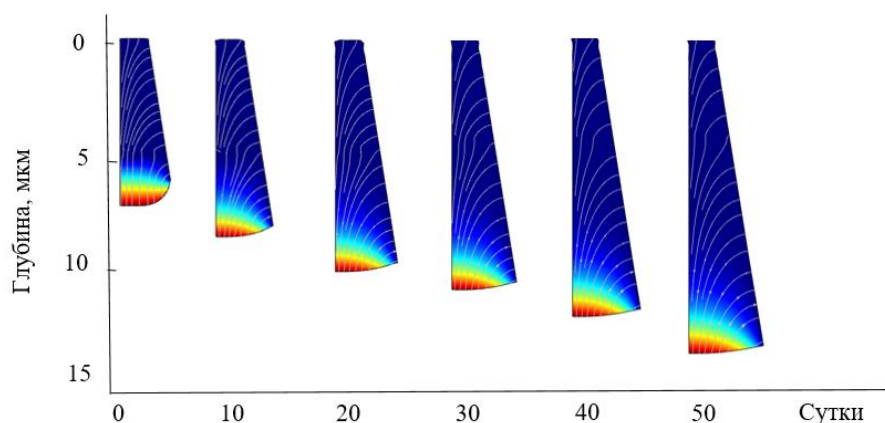


Рисунок 4.21 – Скорость роста единичного стабильного питтинга

Предложенная в работе модель сравнивается с моделью распространения одиночного питтинга в аустенитной нержавеющей стали под потенциостатическим контролем в деаэрированном растворе хлорида натрия, предложенной Лейкоком [95]. Модель включает насыщенный раствор в питтинге, учитывает осаждение солевой пленки, миграцию электролита и его перенос за пределы питтинга. Моделирование показало развитие питтинга, самопроизвольную репассивацию метастабильных питтингов, а также тенденцию изменения со временем формы питтингов с полусферической на чашеобразную.)

Результаты расчетов с использованием модели представлены на рис. 5.3, а динамика роста единичного стабильного питтинга – на рис. 4.22.

Адекватность модели проверяли на реальной коррозионной системе на трех марках стали: 12X18H10T, 08X22H6T, 10X17H13M2T. Образцы сталей выдерживали в течение двух месяцев в хлоридсодержащей среде (0,5 М NaCl) без перемешивания растворов в условиях естественной аэрации при комнатной температуре 25 °С, давлении 752 мм рт. ст., влажности 40–50 %. Потенциалы коррозии исследуемых сталей находились в области значений от 0 до –200 мВ. Определили условия пассивации и максимальные величины глубины единичного питтинга (табл. 4.16).

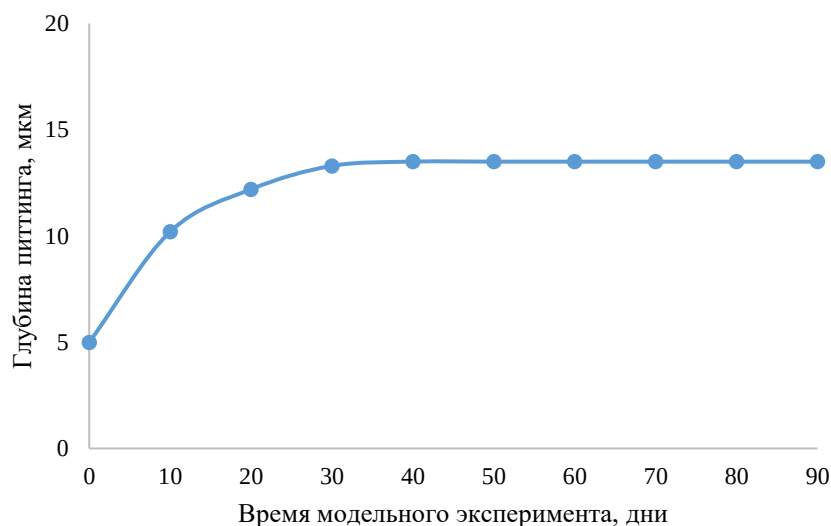


Рисунок 4.22 – Динамика роста единичного стабильного питтинга

Таблица 4.16 – Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов

Сталь	ΔE_p , мВ	Расчет, мкм	Эксперимент, мкм
12X18H10T	155	16	18
08X22H6T	227	14,5	15,3
10X17H13M2T	123	21	24

ΔE_p – гальваностатический базис питтингостойкости

Результаты обследования поверхности образцов после эксплуатации показали, что максимальные размеры питтингов оказались меньше расчетных значений, а максимальная погрешность расчетов не превысила 10 %, что вполне допустимо с учетом возможного отклонения технологических параметров в рабочем процессе и принятых средних значений, таких как молярная масса и степень окисления заряда иона в электролите. Данный факт подтверждает возможность использования предлагаемой модели для прогнозирования питтинговой коррозии нержавеющей сталей в хлоридсодержащих средах как для оценки коррозионных повреждений на действующем оборудовании, так и при выборе оптимальных параметров эксплуатации оборудования на стадии разработки конструкторской документации. Используя полученное расчетное время возникновения стабильного питтинга, стало возможным теоретически

обосновать развитие макропиттинга. С этой целью использовали метод Монте–Карло.

4.6 Трехмерная модель развития макропиттинга на основе метода Монте–Карло

Имитационная модель развития макропиттинга представляет собой моделирование его развития в 3d-пространстве, когда на фоне развития основного питтинга от устья до дна происходит развитие боковых отростков у его стенок. В качестве допущения принято, что развитие боковых структур наблюдается только по осям декартовой системы координат в плоскости (x, y) , перпендикулярной оси z основного (начального) макропиттинга. Кроме того, для простоты пренебрегаем грушевидной формой растущего питтинга, в первом приближении форма считается цилиндрической.

Входные параметры имитационной модели:

- размеры трехмерного пространства по осям x, y, z , в котором происходит рост макропиттинга;
- максимальная глубина макропиттинга, определяемая экспериментально (табл. 4.16);
- скорость развития макропиттинга в единицу времени (в зависимости от максимальной глубины питтинга и скорости роста в единицу времени можно прогнозировать размеры макропиттинга);
- число итераций, которое условно можно сопоставить с единицей времени (не должно превышать максимального времени роста макропиттинга, определяемого экспериментальным путем по рис. 4.22);
- время начала развития боковых отростков у стенок макропиттинга;
- пороговая вероятность развития боковых отростков.

Описание модели:

В каждый момент времени происходит развитие макропиттинга вглубь (вдоль оси z) условно на один уровень вниз (рис. 4.22а).

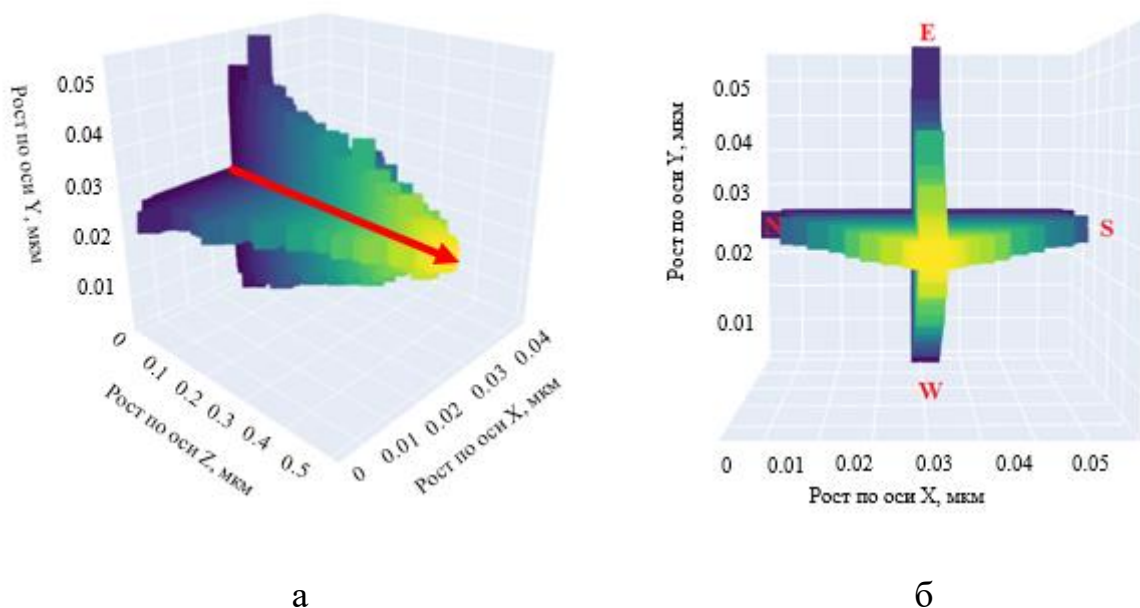


Рисунок 4.22 – Развитие макропиттинга во времени: а – вид сбоку (красной стрелкой показано направление вглубь; б – вид снизу

Для каждого уровня, начиная с некоторого порогового значения, генерируется вероятность, которая затем сравнивается с пороговой. Если указанная вероятность превышает пороговую, следовательно, идет активация развития бокового отростка на данном уровне. В первом приближении принято, что развитие бокового отростка возможно в четырех направлениях (вдоль оси x – влево N и вправо S и вдоль оси y – также влево W и вправо E). Для определения направления развития бокового отростка генерируется случайное число в диапазоне $[0,1]$. Если сгенерированное число попадает в диапазон $[0, 0,25)$, в этом случае развитие идет в направлении N ; $[0,25; 0,5)$ – в направлении S ; $[0,5; 0,75)$ – в направлении W ; $[0,75; 1]$ – в направлении E (рис. 4.22б).

Выходные параметры модели:

- глубина макропиттинга – может быть измерена в условных единицах в зависимости от количества итераций и количества уровней развития макропиттинга вглубь (вдоль оси z);

- глубина макропиттинга в мкм: зная скорость развития макропиттинга, можно определить глубину как произведение глубины на скорость роста макропиттинга;
- длина максимального бокового прироста в мкм;
- длина максимального бокового прироста в мкм как произведение скорости роста питтинга на длину.
- объем макропиттинга в условных единицах – показывает распределение его в трёхмерном пространстве в зависимости от глубины макропиттинга и величин боковых отростков на каждом уровне.

Результаты имитационного моделирования динамики развития макропиттинга при увеличении числа итераций с 50 до 1499 представлены в табл. 4,17 и на рис. 4.23.

Таблица 4.17 – Результаты имитационного моделирования при увеличении числа итераций

Параметры	Число итераций			
	50	100	1000	1499
Глубина макропиттинга, мкм	0,5	1,0	10,0	14,99
Длина максимального бокового прироста, мкм	0,3	0,5	4,2	5,1
Объем макропиттинга в условных единицах, мкм ³	0,134	0,521	50,371	111,811

Входные параметры имитационной модели: $h = 15$ – максимальная глубина, мкм; $v = 0,01$ – скорость роста единичного питтинга, мкм/ч (0,24); $L_x = h$ – размеры куба, мкм; $L_y = h$, мкм; $L_z = h$, мкм; $N = \dots$ – число итераций; $N_{pit} = 10$ – начало роста ответвлений; $E_0 = 0,9$ – пороговая вероятность развития бокового питтинга.

С увеличением числа итераций с 50 до 1499 выросли: глубина макропиттинга – с 0,5 до 14,99 мкм; длина максимального бокового прироста – с 0,03 до 0,51 мкм. Увеличение числа итераций привело к тому, что процесс развития боковых отростков стал равномерный, поскольку применяется равномерный датчик случайных чисел и события развития боковых питтингов равновероятны.

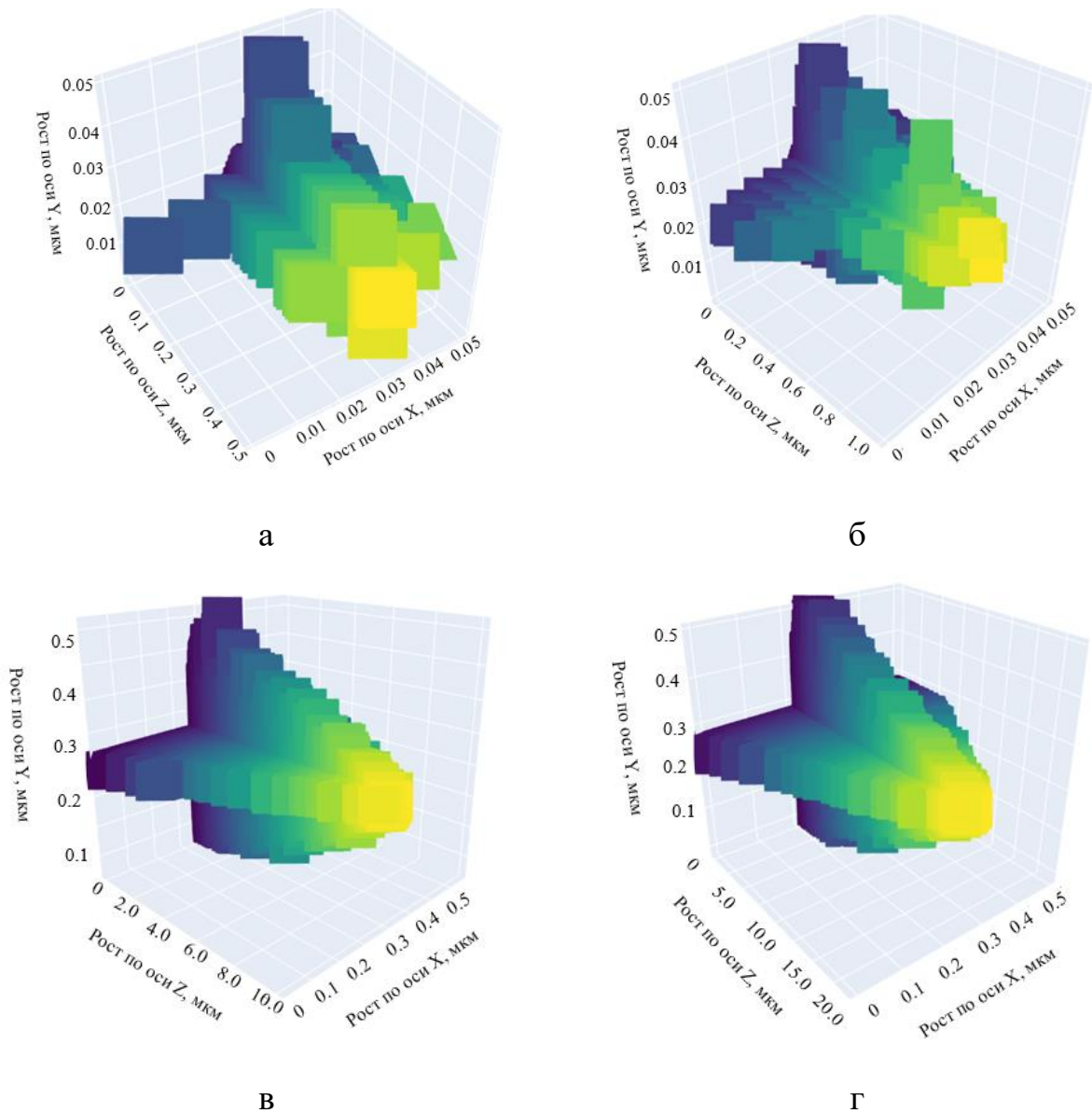


Рисунок 4.23 – Визуализация результатов имитационного моделирования динамики развития макропиттинга при увеличении числа итераций N : а) $N = 50$; б) $N = 100$; в) $N = 1000$; г) $N = 1499$

Результаты имитационного моделирования динамики развития макропиттинга при изменении пороговой вероятности с 0,25 до 0,9 представлены в табл. 4.18 и на рис.4.24.

Таблица 4.18 – Результаты имитационного моделирования при изменении пороговой вероятности

Параметры	Пороговая вероятность		
	0,25	0,5	0,9
Глубина макропиттинга, мкм	14,99		
Длина максимального бокового прироста, мкм	3,23	2,19	0,51
Объем макропиттинга в условных единицах	833,025	556,165	111,811

В качестве входных параметров имитационного моделирования приняты результаты моделирования 1499 итераций (табл. 4.18).

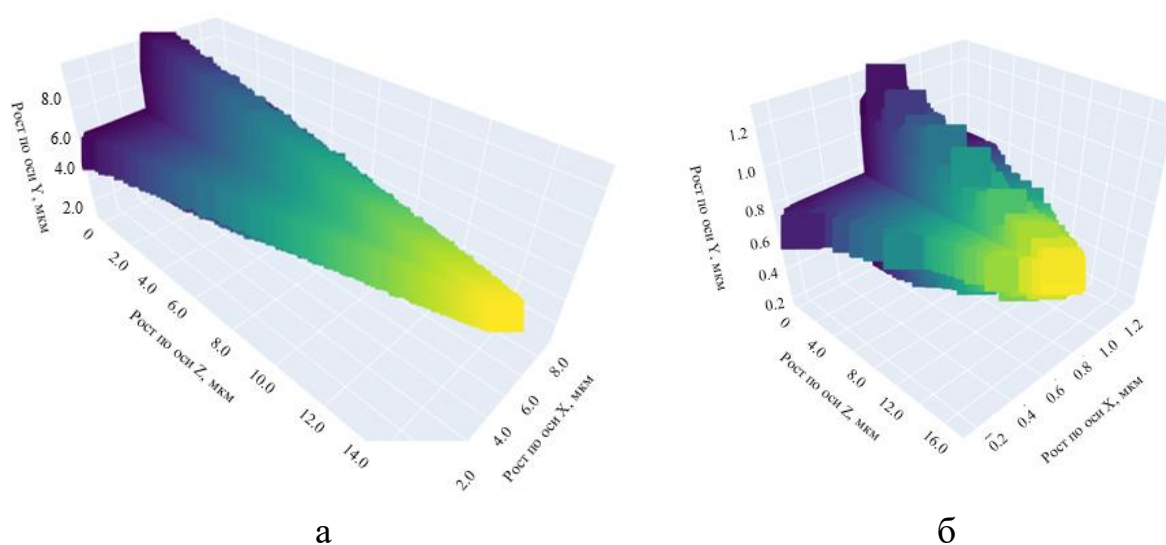


Рисунок 4.24 Визуализация результатов имитационного моделирования динамики развития макропиттинга при изменении пороговой вероятности P : а) $P = 0,25$; б) $P = 0,9$

В результате верификации и валидации предложенной имитационной модели путем сравнения полученных результатов (табл. 5.4 и 5.6) с результатами расчетных и натурных результатов (табл. 3.2) показано, что имитационная модель наиболее точно представляет лежащую в ее основе математическую модель и ее решение при числе итераций 1499 и пороговой вероятности развития бокового питтинга $E_0=0,9$.

Выводы по 4 главе

1. На основе мониторинга динамики питтинговой коррозии для прогнозирования процессов образования макропиттинга в режимах импульсной гальваностатической поляризации с наложением частотной составляющей предложен алгоритм выбора значений параметров режима: $j_{\text{ПР}} = 1\text{--}10 \text{ мкА/см}^2$; $t_{\text{им}} = 10\text{--}50 \text{ с}$; $t_{\text{паузы}} = 10\text{--}100 \text{ с}$. Процессы активации и пассивации макропиттингов проявлялись у сталей 12Х18Н10Т ($j_{\text{ПР}} = 5 \text{ мкА/см}^2$; $t_{\text{им}} = 25 \text{ с}$, $t_{\text{паузы}} = 10\text{--}25 \text{ с}$); 08Х22Н6Т ($j_{\text{ПР}} = 5 \text{ мкА/см}^2$; $t_{\text{им}} = 50 \text{ с}$, $t_{\text{паузы}} = 10\text{--}25 \text{ с}$); 10Х17Н13М2Т ($j_{\text{ПР}} = 10 \text{ мкА/см}^2$; $t_{\text{им}} = 50 \text{ с}$, $t_{\text{паузы}} = 10 \text{ с}$).

2. В режиме гальваностатической поляризации с использованием спектрально-частотного анализа предложены входные данные модельного численного эксперимента, учитывающего возникновение развития и пассивации МП. Доминирующие частоты образования МП для $j = 0,35 \text{ -- } 3,5 \text{ мкА/см}^2$: 12Х18Н10Т ($f = 0,0004 \text{ -- } 0,0026 \text{ Гц}$); 08Х22Н6Т ($f = 0,001 \text{ -- } 0,0071 \text{ Гц}$); 10Х17Н13М2Т ($f = 0,0005 \text{ -- } 0,0065 \text{ Гц}$). Продолжительность участков при анализе хронопотенциограмм составляет 50-100 сек.

3. Разработана АМ на основе теории случайных процессов – цепь Маркова, в диаграмму состояния которой для расчета $t_{\text{СП}}$ введено состояние «Е» - «НП МП», что дало возможность более корректно описать динамику активного развития МП нержавеющей сталей и оценить влияние состава сталей на $t_{\text{СП}}$. Время формирования СП: 12Х18Н10Т (с учетом «Е» – 4957 с. без учета «Е» – 3475 с); 08Х22Н6Т (с учетом «Е» – 1658 с. без учета «Е» – 806 с); 10Х17Н13М2Т (с учетом «Е» – 4345, с без учета «Е» – 3856 с).

4. Разработана инженерная методика прогнозирования времени жизни стабильного МП с учетом состояния «Е». Погрешность при сопоставлении результатов расчетов с фактическими данными (0.1 М NaCl) составила: 12Х18Н10Т (6,77 %); 08Х22Н6Т (5,99 %); 10Х17Н13М2Т (5,85 %); 08Х21Н6М2Т (6,88 %).

5. Разработана ИМ на основе метода Монте-Карло и программное обеспечение, позволившее рассчитать значения $t_{СП}$ для исследуемых сталей. Время формирования СП на примере 08X22H6T составило (с учетом «Е» – 2030 с. без учета – 896 с).

6. Установлен коэффициент масштабирования, позволивший установить соответствие продолжительности области стабильной коррозии в длительных бестоковых (19 суток) и ускоренных гальваностатических условиях поляризации для стали марки 12X18H10T в растворе 0,5 М NaCl.

7. В пакете COMSOL Multiphysics при стандартных условиях (25° С, 298 К, давление газа 1 атм.) построена двумерная модель распространения единичного питтинга после стабилизации МП. Модель включает пять видов ионов из модели Шарланда – Me^{2+} , H^+ , OH^- , Cl^- , Na^+ и дополнительно газообразный водород; ионы металлов Me^{3+} ; хлорид(II) $MeCl_2$; гидроксид(II) $Me(OH)_2$; гидроксид(III) $Me(OH)_3$. Получена динамика роста единичного стабильного питтинга за время модельного эксперимента 50 дней.

8. Результаты моделирования сопоставлены с экспериментальными данными для трех марок стали: 12X18H10T, 08X22H6T, 10X17H13M2T. Данные расчета количественно согласуются с экспериментальными результатами и данными других авторов. Максимальная погрешность расчетов не превышает 10 %.

9. Разработана трехмерная модель развития макропиттинга на основе метода Монте–Карло. Входной параметр имитационной модели – скорость роста единичного питтинга (0,24 мкм/день) – установлен на основе динамики роста единичного питтинга из двумерной модели. Верификация и валидация модели показали, что наиболее точными входными параметрами являются число итераций $N = 1499$ и пороговой вероятности развития бокового питтинга $P = 0,9$.

Глава 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ В СОЧЕТАНИИ С НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ АЗОТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ

Разработанная инженерная методика прогнозирования процесса ПК позволила выявить механизмы изменения физико-химических свойств металлов и сплавов в условиях длительной поляризации, определяемой характеристиками переменного тока пульсирующей природы. В рамках проведенного спектрально-частотного анализа установлена корреляционная связь между частотой импульсов и плотностью электрического тока, влияющих на кинетику электрохимических реакций в зоне пограничного растворения сталей. На основании выявленных зависимостей предложены оптимальные режимы электрохимической модификации, обеспечивающие повышение коррозионной стойкости конструкционных материалов на основе исследованных легированных сталей. Экспериментально подтверждено, что применение технологии плазмохимического азотирования поверхностей нержавеющей сталей способствует одновременному улучшению износостойкости и коррозионной стойкости поверхности при максимальной температуре обработки 450 °С. Предложенный комбинированный подход, сочетающий плазменное азотирование с электрохимической модификацией поверхностей, обеспечивает значительное ускорение диффузии азота в приповерхностный слой материала, способствуя формированию высокопрочного защитного слоя, обладающего повышенной устойчивостью к механическому износу и коррозионным повреждениям. От результатов практического внедрения данной методики на предприятиях медицинской промышленности получен экономический эффект в размере 7,54 млн руб. [316-329].

5.1 Научно – технологические основы создания технологии повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сталей за счет модификации поверхности с применением комбинированной технологии модификации медицинских инструментов

На основе обобщенных результатов, полученных при мониторинге, прогнозировании и моделировании процессов питтинговой коррозии (рис. 5.1), созданы научно-технологические основы повышения стойкости нержавеющей сталей к точечной коррозии.

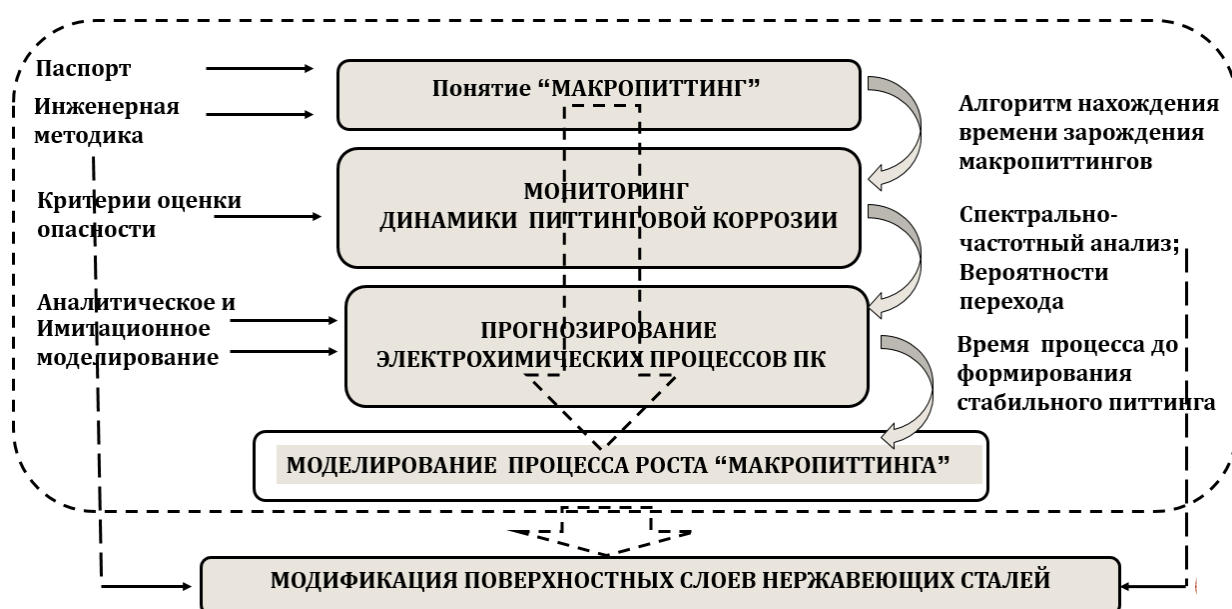


Рисунок 5.1 – Методология выбора режима обработки поверхности на основе мониторинга и прогнозирования

Для более углубленного изучения динамики процесса питтинговой коррозии введено понятие «макропиттинг», для которого разработан паспорт, включающий комплекс характеристик рассматриваемого явления и инженерную методику прогнозирования времени жизни стабильного макропиттинга.

На основе алгоритма оценки критических условий зарождения макропиттингов и длительности их существования на нержавеющей сталях в хлоридсодержащих средах получены новые подходы к контролю точечной

коррозии, базирующиеся на анализе результатов исследования динамики процесса при нестационарной поляризации в случае прохождения переменного тока через сплав в активно-пассивном состоянии.

Разработанный нами циклический потенциостатический метод постоянного мониторинга питтинговой коррозии позволяет существенно повысить достоверность получаемых данных, надежно поддерживая заданный уровень питтингоустойчивости с учетом продолжительности инкубационного периода развития очагов коррозии.

В рамках настоящего исследования разработан комплекс методологических подходов, базирующихся на применении вероятностных методов. В частности, были сформулированы дополнительные оценки потенциальной опасности возникновения питтинговой коррозии, включающие кулонометрические, вольтамперометрические и спектрально-частотные параметры.

На основе мониторинга динамики ПК предложены алгоритмы выбора оптимальных режимных параметров, ориентированные на заблаговременное выявление закономерностей формирования очаговых дефектов типа макропиттинга.

Для построения детальной пространственно-временной картины коррозионных процессов, протекающих на поверхностях нержавеющей стали, применялась созданная нами аналитическая модель, позволяющая вычислить временной интервал от момента инициирования нестабильной стадии пассивного состояния материала до наступления устойчивого этапа стабильного питтинга. Разработана имитационная модель, использующая спектрально-частотный анализ, обеспечивающий численное моделирование временных характеристик переходных стадий до стадии достижения стабильного питтинга для сталей, представленных в главе 2, и программное обеспечение для расчета времени достижения стабильной ПК.

В режимах импульсной гальваностатической и гальваностатической поляризации с наложением частотной составляющей на основе спектрального

частотного анализа определены зависящие от частоты параметры по предельным границам варьирования потенциала. На основе полученных результатов разработан алгоритм выбора соответствующих значений указанных характеристик для мониторинга и прогнозирования процессов образования МП.

Создана математическая модель развития питтинга в условиях наличия солевой пленки и формирования осадков. В качестве начальных условий приняты экспериментальные данные по МП. С учетом уточненных граничных условий начала инициирования ПК за счет более точного определения срока ее появления вследствие введения понятия «макропиттинг» проведен численный расчет критического времени коррозии по величине размеров коррозионного разрушения с применением пакета COMSOL.

На основании оригинальной инженерной методики, направленной на прогнозирование процесса образования ПК и установление механизма коррозионных процессов посредством анализа полученных в работе результатов, с применением спектрально-частотного анализа разработаны методы управления коррозионными процессами: электрохимическая модификация, плазмохимическое азотирование, электрохимическая модификация поверхности в сочетании с низкотемпературным плазменным азотированием.

Научно-технологические основы создания технологии повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сталей являются системой положений, дающих возможность за счет модификации поверхности с применением низкотемпературного азотирования существенно повысить коррозионную стойкость хромоникелевых сталей (не менее чем в два раза).

Базовыми составляющими научно-технологических основ повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сталей являются:

- интегральная характеристика развития ПК – «макропиттинг»;
- алгоритм определения параметров мониторинговых режимов посредством потенциостатического метода, основанный на анализе временных

зависимостей с применением элементов теории семейства случайных процессов;

- методы оценки состояния корродирующей поверхности изучаемых сталей (указанных во 2-й главе), позволяющие устанавливать критерии введения мониторинга, такие как угловой коэффициент, для наиболее типичных отрезков хронопотенциограмм;
- аналитическая модель, позволяющая определить время до достижения периода стабильной ПК с учетом понятия «неустойчивая пассивация макропиттинга» и обеспечивающая адекватное представление механизма ПК нержавеющих сталей и оценку влияния химического состава на продолжительность данного периода;
- имитационное моделирование и специализированное программное обеспечение к нему, предназначенное для расчета временного параметра достижения устойчивой ПК исследуемых марок сталей;
- алгоритм подбора оптимальных условий эксперимента для мониторинга и прогнозирования возникновения макропиттингов в условиях импульсной гальваностатической и гальванодинамической поляризации с наложением частотной составляющей на основе спектрального анализа и вычисление частотных параметров по предельным значениям варьирования потенциала;
- модифицированная математическая модель роста питтинга, предполагающая учет факторов образования осадков и солевой пленки, основанная на эмпирически установленных значениях кинетических параметров начальных стадий распространения макропиттинга;
- технологии повышения коррозионной стойкости нержавеющих сталей путем плазмохимической модификации поверхности – азотирование в газовой смеси аргон–азот в соотношении 70:30 % при температуре ниже 450 °С.

5.2 Разработка технологии электрохимической гальваностатической модификации поверхности с наложением частотной составляющей

Один из методов повышения стабильности пассивного состояния нержавеющей сталей – это электрохимическая обработка их в различных режимах поляризации: потенциостатическом, потенциодинамическом и импульсном. Для повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей к точечной коррозии использовали поляризацию в гальваностатическом режиме с целью увеличения потенциала питтингообразования E_{pit} .

5.2.1 Спектрально-частотный анализ хронопотенциограмм в условиях гальваностатической поляризации с наложением переменной составляющей тока

Исследование процессов поверхностной модификации нержавеющей сталей для повышения коррозионной стойкости проводилось методом гальваностатической поляризации в 0,5 М растворе хлорида натрия при наложении постоянного и переменного токов, моделирующих условия возникновения автоколебательных либо граничных областей развития локальной точечной коррозии. При указанных условиях исследования ведущими процессами являлись процессы зарождения и пассивации точечной коррозии, сопровождаемые изменением распределения плотности поляризационного тока между питтингами.

Влияние различных режимов электролитического воздействия изучалось посредством анализа трансформации вольтамперных характеристик (ВАХ) и специфики амплитудно-частотных зависимостей потенциалов образцов при варьировании тока и частоты поляризации.

Возникает три варианта изменения потенциалов, включающие как собственные, так и вынужденные колебательные процессы, инициированные варьированием частот этих видов колебаний.

В первом случае (рис. 5.2а) наблюдали вариативность колебаний потенциала, вызванных непосредственно процессом образования питтингов, и колебаний потенциала, вызванных наложением частотной составляющей.

Во втором случае процесс модификации приобретал характер квазипериодического процесса (рис. 5.2б), сопровождающегося ростом потенциала питтингообразования. С целью модификации длительного времени прогнозирования наряду с постоянной составляющей тока J_{const} использовали введенную переменную составляющую тока $J_{\text{перем}}$.

В третьем случае отмечались значительные по амплитуде собственные отклонения параметра потенциала во время вынужденных колебаний потенциала вследствие переменного значения тока ($J_{\text{перем}}$), что обуславливает возврат системы к режиму автоколебательного процесса коррозии сплавов (рис. 5.2в).

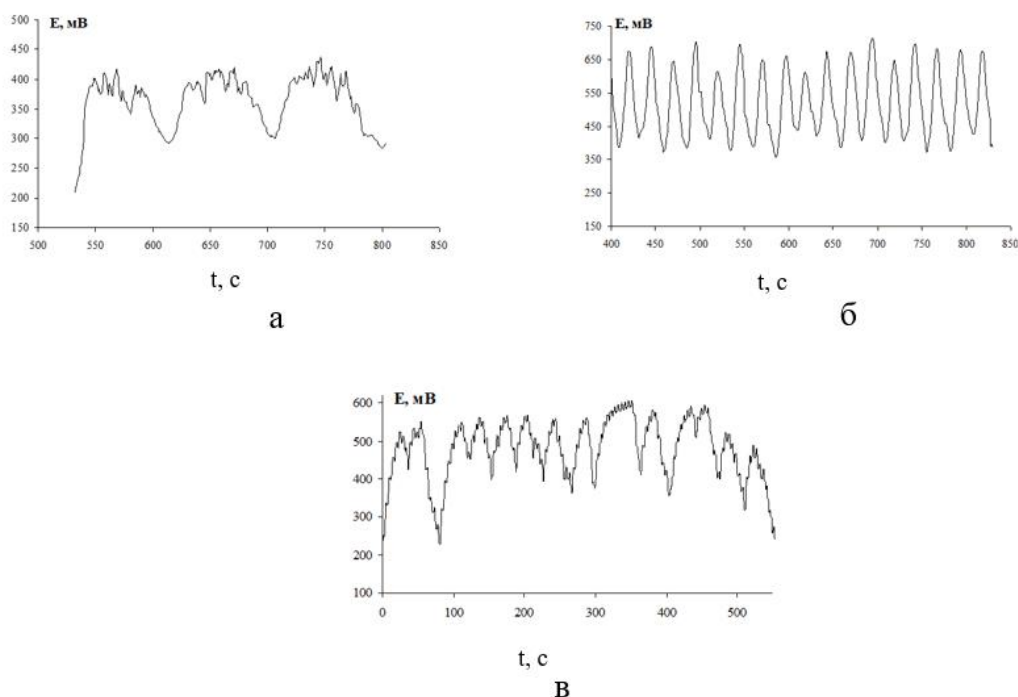


Рисунок 5.2 – Хронопотенциограммы стали 08X17H13M2T ($j = 1 \text{ мкА/см}^2$) при частоте: а – 0,01 Гц; б – 0,04 Гц; в – 0,2 Гц

Диапазон частот, в котором возникает квазипериодические колебания поляризационного потенциала, и окрестность максимумов на границах спектральной плотности при отсутствии переменного тока хронопотенциограмм гальваностатической поляризации практически идентичны (рис. 5.3).

Для нержавеющей стали 08X17H13M2T в режиме гальваностатической поляризации максимальное значение спектральной плотности (рис. 5.3б) наблюдали при частоте 0,038 Гц, тогда как в условиях наложения частотной составляющей процесс модификации становился квазипериодическим при частоте 0,04 Гц (рис. 5.3б). Аналогичная закономерность зафиксирована также применительно к другим маркам нержавеющей сталей.

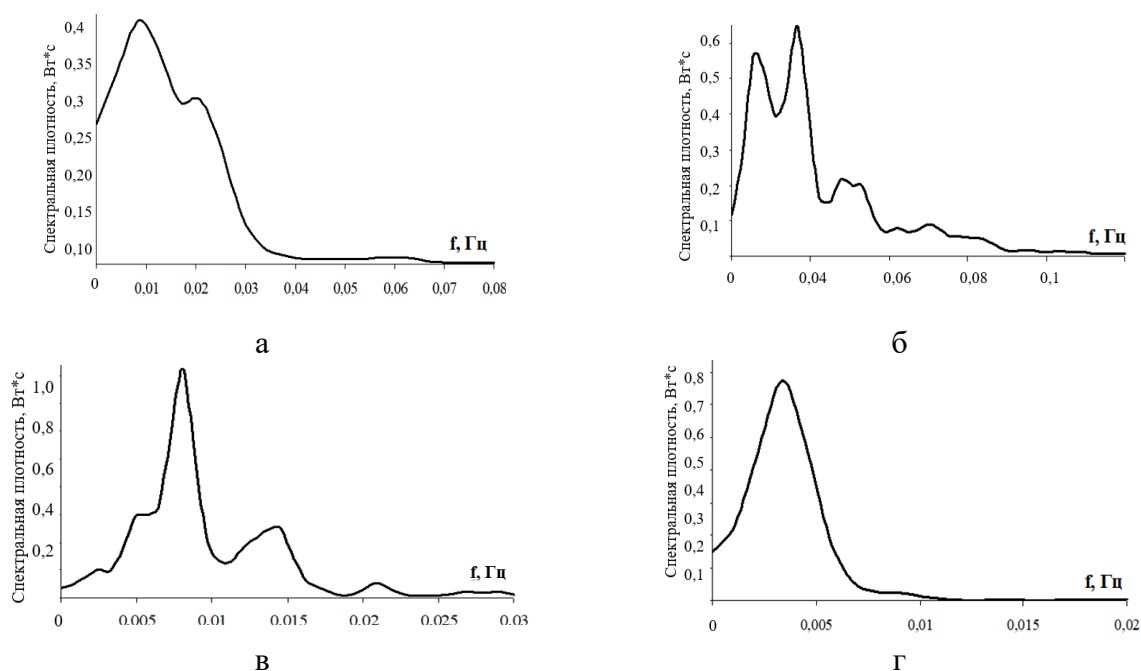


Рисунок 5.3 – Диапазоны частот при гальваностатической поляризации (1 мкА/см²) сталей: а – 12X18H10T; б – 08X17H13M2T; в – 08X22H6T; г – 08X21H6M2T

Область значений колебаний поляризационного потенциала E при характеристической частоте $f_{\text{хар}}$ охватывает предельные значения E , соответствующие моменту зарождения и репассивации состояния металла вследствие точечной коррозии. Экспериментальным путем изучены процессы, протекающие на поверхности сплавов в пограничном режиме их растворения, что позволило установить диапазон колебаний потенциала, характеризующий этап деградации поверхностного слоя. Для этого определены граничные частоты переходов из локально-активного в активно-пассивное состояние и обратно в области граничных потенциалов.

Установлено, что при стабилизации плотности тока $j_{\text{пол}}$ в пределах устойчивого диапазона частот f в условиях гальваностатической поляризации может происходить делокализация стадий питтинговой коррозии, обусловленная достижением стабильного динамического баланса между стадиями возникновения и пассивации питтингов.

При средних значениях потенциала $E_{\text{ср}}$ поляризуемого электрода (рис. 5.4) наблюдаются переходы из локально-активного в активно-пассивное состояние и из активно-пассивного в локально-активное состояние. Величины граничных частот $f_{\text{гран}}$ на этих стадиях разные. Они связаны с областями, где начинаются изменения f и $J_{\text{пер}}$. Зависимость $E_{\text{ср}}$ от частоты поляризующего переменного тока $J_{\text{пер}}$ при росте (рис. 5.4, кр.1) и понижении f (рис. 5.4, кр.2) частоты имеют разницу в значениях. При переходе поверхности из локально-активного в активно-пассивное состояние, наблюдаемые на границе А и В при $\overrightarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}}$, возможно сохранение активно-пассивного состояния в пределах $\overrightarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}} - \overrightarrow{f_{\text{А-П}}^{\text{Л-А}}}$. Снижение f (рис. 5.4, кр. 2) обуславливает переход поверхности из локально-активного в активно-пассивное состояние на границе областей А и В при $\overrightarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}}$. В этом случае сохранение активно-пассивного состояния достигается при $\overleftarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}} - \overleftarrow{f_{\text{А-П}}^{\text{Л-А}}}$.

Для обеспечения динамического равновесия в активно-пассивном состоянии к диапазону частот f в области А необходимо добавить диапазоны частот f из области В. В области А при $\overrightarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}} - \overleftarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}}$ поверхность сплава соответствует активно-пассивному состоянию. При $\overleftarrow{f_{\text{А-П}}^{\text{Л-А}}} - \overrightarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}}$ и $\overleftarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}} - \overrightarrow{f_{\text{А-П}}^{\text{Л-А}}}$ (диапазон В) поверхность сплава находится либо А-П (активно-пассивном), либо в локально-активном состоянии.

В области В поверхность хромоникелевых сталей может находиться или в активно-пассивном, или в локально-активном состоянии. Этап перехода состояния поверхности стали из локально-активного в активно-пассивное состояние

достигается от граничных частот $\overrightarrow{f_{Л-А}^{А-П}}$ (от меньших значений к большим) либо от частот $\overleftarrow{f_{Л-А}^{А-П}}$ (от больших значений к меньшим) и отмечается сдвигом колебаний E_{pit} в диапазоне положительных значений и возрастанием их амплитуды, что дает возможность по величинам граничных частот (f) разработать метод управления процессами формирования точечной коррозии.

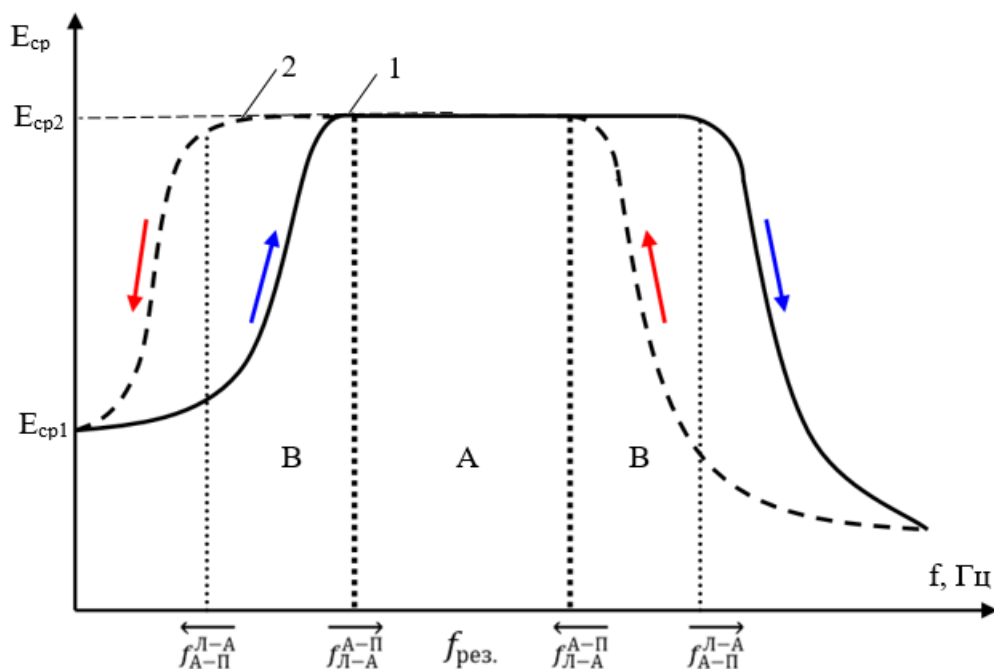


Рисунок 5.4 – Области различных вариантов нахождения поверхности в случае коррозионного воздействия при поляризации, включая $j_{пер}$ ($j_{пост} = j_{пер}$): 1 – частота возрастает; 2 – частота снижается; А – область АПС; В – переходные области

Для обоснования процесса перехода поверхности из состояния «совершенствования» в состояние «деградации» использовали теорию развития локальной коррозии [68]. При повышении частоты плотности переменного тока $j_{пер}$ наблюдалось уменьшение амплитуды колебания потенциала E . При этом достигнутое значение E соответствовало области роста стабильного питтинга. Переход к стадии стабильного питтингообразования вызывает новое перераспределение тока J в питтинге и увеличение площади его распространения S . При этом все количество электричества Q за период поляризации тратится на процесс коррозии в пассивном слое. Размеры возникающего питтинга зависят от Q , которое увеличивается с ростом J .

Размеры возникающего питтинга находятся в прямой зависимости от количества электричества Q , которое, в свою очередь, увеличивается с ростом поляризующего тока J .

Переходы поверхности электродов из локально-активного в активно-пассивное состояние, а также соответствующие им частоты перехода $\overrightarrow{f_{Л-А}^{А-П}}$ проиллюстрированы рис. 5.5.

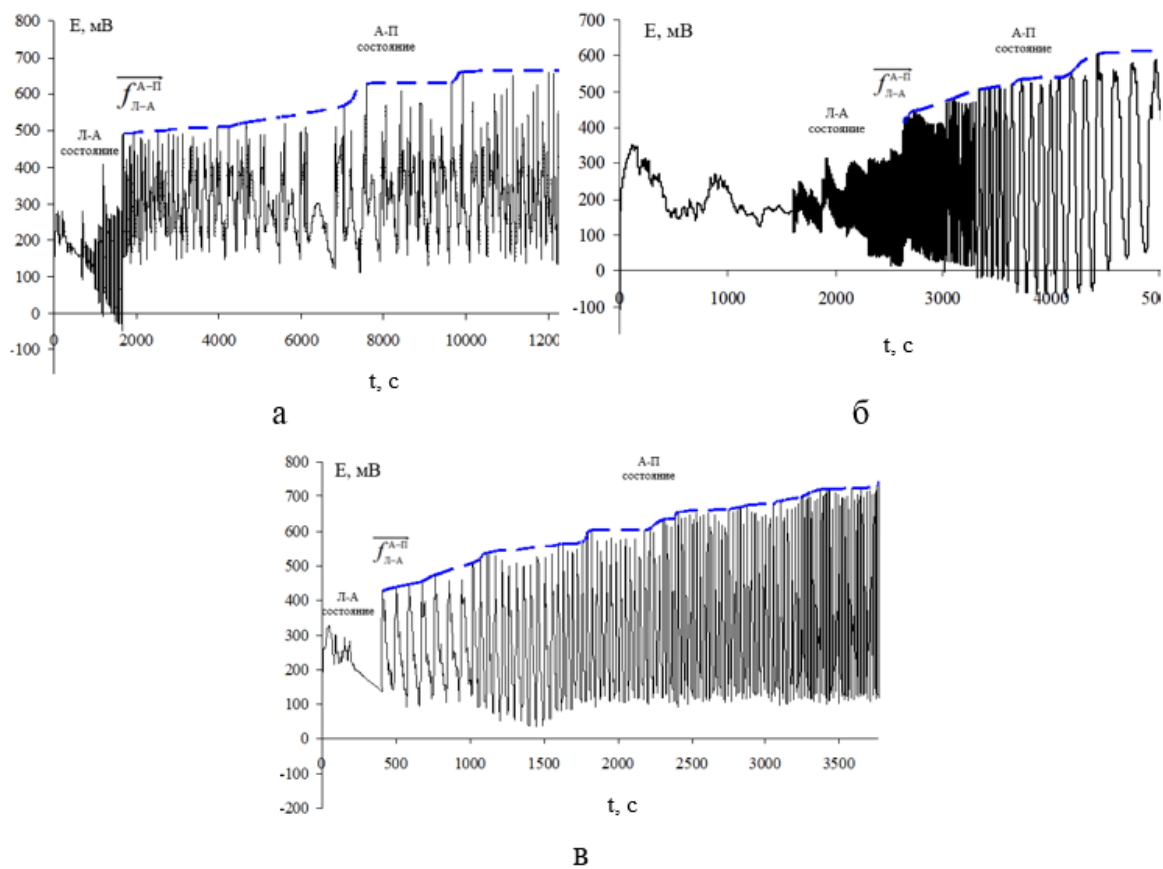


Рисунок 5.5 – Хронопотенциограммы сталей при $j=5$ мкА/см²(- - - - график совершенствования поверхности): а – 12X18H10Т, $\overrightarrow{f_{Л-А}^{А-П}}=0,06$ Гц; 08X21H6M2Т, $\overrightarrow{f_{Л-А}^{А-П}}=0,035$ Гц; 08X22H6Т, $\overrightarrow{f_{Л-А}^{А-П}}=0,01$ Гц

С помощью объективно-ориентированного языка C# в среде разработки Visual Studio 2010 на платформе .Net Framework (прил. Е) для разработанного алгоритма и программного обеспечения к нему определены характеристики процессов обработки и деградации поверхности (табл.5.1).

Таблица 5.1– Влияние j на область f перехода из ЛАС в АПС (область А – рис. 5.4) и значения потенциалов

Марка стали	j , мкА/ см ²	$\overrightarrow{f}_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}$	$\overleftarrow{f}_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}$	Области потенциалов, мВ	
				$E_{\text{сп}}$	E_{max}
12X18H10T	1	0,05	0,2	125–256	181–287
	5	0,06	0,3	179–225	385–505
	10	0,08	0,6	196–239	172–539
	15	0,1	0,6	214–273	276–550
08X17H13M2T	1	0,02	0,3	119–221	256–451
	2	0,03	0,3	144–163	189–259
	5	0,02	0,125	191–239	259–354
08X22H6T	1	0,03	0,2	121–215	256–398
	2	0,04	0,3	150–319	356–487
	5	0,05	0,4	165–320	354–498
	10	0,07	0,5	213–369	389–462
08X21H6M2T	1	0,025	0,25	130–143	165–268
	2	0,03	0,06	267–329	384–425
	5	0,035	0,6	297–336	175–505
	10	0,04	0,6	306–346	243–511

Значения гальваностатического потенциала питтингообразования $E_{\text{рс}}$ (табл. 3.6) свидетельствуют, что с наложением частотной составляющей значение потенциала смещается в область устойчивости ПК.

Для перехода электрода из локально-активного в активно-пассивное состояние достаточно единичного количества циклов колебаний поляризующего тока J при частотах перехода $\overleftarrow{f}_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}$ или $\overrightarrow{f}_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}$ (табл. 5.1). При этом резкое увеличение амплитуды колебаний поляризационного потенциала E при частотах перехода $\overleftarrow{f}_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}$, $\overrightarrow{f}_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}$ обусловлено возникновением резистивной области в питтинге, о чем свидетельствует линейный участок на вольтамперной характеристике (рис. 5.5). Это связано с падением поляризационного потенциала E на сопротивлении этого слоя. Увеличение амплитуды в данном диапазоне связано с возрастанием вероятности появления новых макропиттингов, что приводит к перераспределению поляризующего тока J , при этом в постоянно развивающемся макропиттинге отмечается снижение значения реального J . В связи с этим можно

более точно определять пассивацию МП, что даст возможность идентифицировать переход образца в активно-пассивное состояние. Этот переход появляется в каждый период поляризации. На стадиях повышения и понижения значения тока питтингообразования $J_{\text{пит}}$ возникают, растут и репассивируют МП.

В процессе трансформации в режиме поверхностной обработки вольтамперная характеристика (ВАХ) незамедлительно демонстрирует формирование линейного участка (рис. 5.6а), на котором ток прямого направления больше тока обратного направления (подробности – см. подразд. 4.3). С увеличением частоты наблюдается изменение траектории прохождения контура, приводящее к возникновению петли на ВАХ (рис. 5.6б).

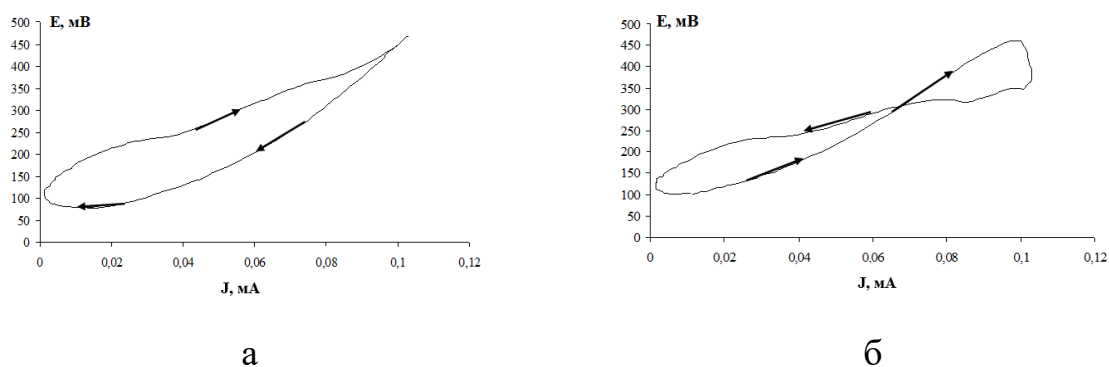


Рисунок 5.6 – ВАХ для АПС растворения стали 12Х18Н10Т при $j=5$ мкА/см² и f , Гц: а – 0,06; б – 0,1

Исследование диаграммы, представленной на рис. 5.6, свидетельствует о том, что одну часть цикла поляризации поверхность находится в локально-активном состоянии, а другую часть цикла – в пассивном. Иными словами, при расположении образца в области ЛАС наблюдается прямая зависимость между потенциалом E и поляризующим током J , а в пассивном состоянии – обратная корреляция.

Анализ показывает различие потенциалов при $J = \text{const}$ в ЛАС и пассивном состояниях. При рассмотрении поведения поверхности в ЛАС высокие значения потенциала E связаны с восходящей ветвью зависимости $J(E)$, а малые значения E соответствуют ниспадающей ветви зависимости $J(E)$. В первом случае возрастание E ведет к росту числа питтингов и расширению площади растворяющейся

поверхности, следствием чего является смещении положения кривой $J(E)$ на ниспадающую ветвь. Снижение параметра J влечет снижению значений E электрода. Напротив, увеличение значений потенциала E во втором случае обусловлено ростом J на начальном этапе пассивации электрода, а, следовательно, накопление количества электричества Q емкостного слоя происходит быстрее.

Определение частотных колебаний по изменению пакета по верхним $E_{\text{верх гр}}$ и нижним $E_{\text{ниж гр}}$ границам потенциалов в условиях импульсной гальваностатической поляризации и гальваностатической поляризации с наложенной частотной составляющей поляризации для исследуемых сталей позволило обосновать выбор частот, определяющих модификационные возможности поверхности изучаемых марок стали.

На основании выявленных особенностей обосновано, что изучение специфики динамики процессов пассивации-активации нержавеющей сталей в режиме нестационарной поляризации вносит значимый вклад в развитие фундаментальных основ и прикладных аспектов электрохимических технологий обработки материалов и методов предотвращения питтинговой коррозии, вызванной процессами делокализации коррозионных дефектов.

5.2.2 Определение степени коррозионных поражений поверхности нержавеющей сталей

При продолжительном воздействии поляризации пульсирующим током в диапазоне частот, относящихся к активно-пассивному состоянию металла, регистрируется периодическое развитие макропиттингов со смещением системы в пограничный режим. При этом наблюдается стабилизация процесса возникновения, роста и пассивации макропиттингов на протяжении ряда циклов поляризации (рис. 5.7а). В отсутствие устойчивых очагов локальной коррозии отмечается облагораживание бестокового потенциала. Смещение

электрохимического потенциала образца в область положительных значений свидетельствует о том, что сплав в питтинге может запассивироваться (рис. 5.7б).

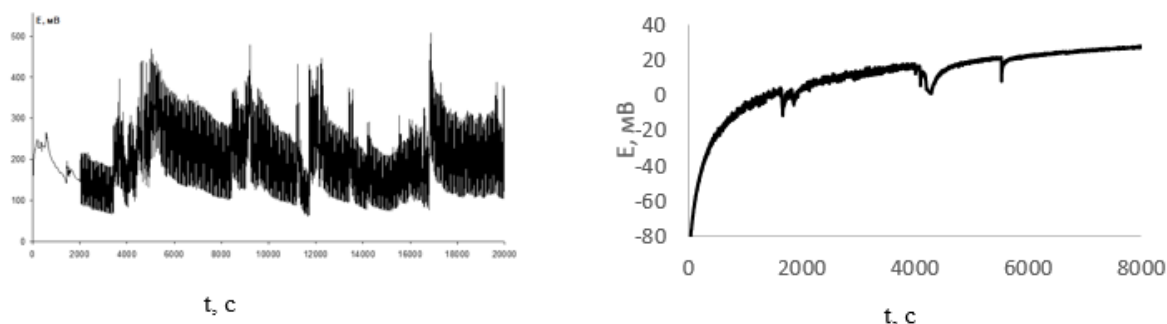
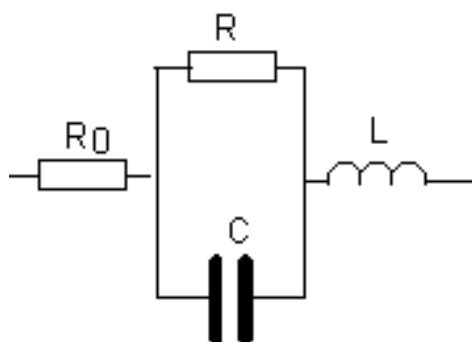


Рисунок 5.7 – Хронопотенциограмма стали 12X18H10T: а – при $j = 1$ мкА/см² и $f = 0,05$ Гц; б – бестоковый потенциал (после наложения $f = 0,05$ Гц)

На этапе обработки поверхности нержавеющей сталей при регламентированных временных интервалах в 15 мин осуществлялся замер импеданса поверхности с применением анализатора FRA, созданного на основе микропроцессора с Фурье-частотным откликом. Пассивирующую пленку на поверхности хромоникелевых сплавов моделировали эквивалентной электрической схемой (рис. 5.8), где R_0 и R – соответственно сопротивления электролита и поляризационное сопротивление пограничного пассивного слоя между металлом и электролитом; C и L – реактивные элементы в виде емкости пассивного слоя и самоиндукция подводящих элементов и самого образца. Основные параметры, составляющие эквивалентную электрическую схему, имитирующую пассивирующую пленку на поверхности рассматриваемых сплавов, даны в табл. на рис 5.8. Оценка результатов позволяет установить, что с увеличением частоты тока емкость двойного слоя снижается, а сопротивление переноса заряда возрастает.

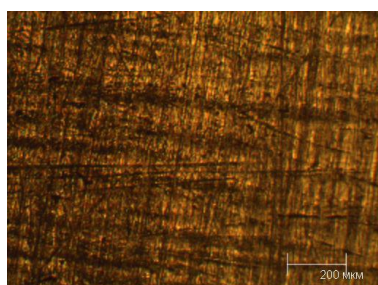
Значения основных параметров эквивалентной электрической схемы, имитирующей пассивирующую пленку на поверхности рассматриваемых сплавов, представлены в табличной форме на рис. 5.8. Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о закономерности уменьшения емкостных свойств двойного электрического слоя с увеличением частоты подаваемого сигнала, сопровождающимся ростом сопротивления переноса заряда.



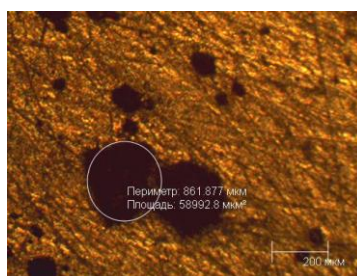
$f, \text{Гц}$	$R_0, \text{Ом}$	$R, \text{Ом}$	$C, \text{мкФ}$	$L, \text{нГ}$
0,01	4,2	7,6	19,5	0,06
0,02	5,3	11,2	7,6	0,05
0,04	5,1	16,7	4,7	0,07
0,06	5,7	19,6	3,9	0,08
0,08	5,4	22,0	2,8	0,08

Рисунок 5.8 – Модельная электрическая эквивалентная схема

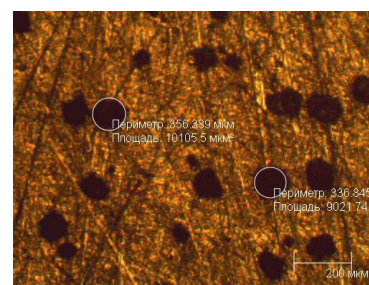
Исследование поверхности испытуемых образцов осуществлялось посредством металлографического микроскопа «Альтами МЕТ5» (рис. 5.9). Экспериментально подтверждено устойчивое развитие точечной коррозии при наложении внешнего электрического поля частотой с $f = 0,5 \text{ Гц}$ в области локального растворения материала (рис. 5.9б). Однако активно-пассивное состояние, обеспечиваемое током поляризации частотой $f = 0,05 \text{ Гц}$, фиксируется процесс травления слабых участков поверхности (табл. 5.1). В указанных условиях наблюдается выравнивание скоростей роста и пассивации питтингов малых размеров, вследствие чего происходит делокализация процесса точечной коррозии, т. е. отмечается равномерное пространственное распределение активных центров разрушения и областей пассивации (рис. 5.9б).



а



б



в

Рисунок 5.9 – Поверхность стали 12X18H10T (увеличение $\times 10$): а – в отсутствие питтингов; б – $j = 1 \text{ мкА/см}^2$; $f = 0,5 \text{ Гц}$; в – $j = 1 \text{ мкА/см}^2$; $f = 0,05 \text{ Гц}$

Полученные экспериментальные результаты убедительно свидетельствуют о положительном влиянии устранения зон с повышенными значениями энтропии на

электроде на процесс формирования пассивирующего слоя. Это обусловлено делокализацией очагов коррозии за счет снижения величины активной площади точечной коррозии, вследствие чего существенно повышается сопротивляемость хромоникелевых сталей коррозионному воздействию агрессивных сред.

Однако данного эффекта, достигаемого с помощью электрохимической обработки недостаточно, поэтому целесообразно использование плазменной модификации для повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей.

5.3 Разработка технологии плазмохимической модификации поверхностных слоев с применением высокочастотного индукционного разряда при пониженном давлении

Газонасыщение стальных материалов, в том числе азотом, применяется в промышленных масштабах для модификации поверхности с целью увеличения износостойкости и одновременно коррозионной стойкости изделий из стали. Традиционное азотирование нержавеющей сталей при температурах порядка 550 °С сопровождается образованием осадков нитридов хрома, что негативно влияет на антикоррозионные характеристики металлов. Со снижением температуры азотирования уменьшается тенденция к образованию нитридов. В интервале температур от 400 до 450 °С формируется пересыщенный раствор N₂S-фазы (YN), устойчивость которого определяется температурой и продолжительностью выдержки в атмосфере азота. При таком температурном режиме в приповерхностном слое также можно обнаружить небольшое количество нитридных осадков. Для достижения требуемого уровня коррозионной защиты целесообразно проведение процесса азотирования при низких температурах (ниже 450 °С), что достижимо только с помощью плазмохимической технологии обработки.

Модификация поверхности хромоникелевых сталей происходит путем внедрения ионов плазмообразующего газа в поверхностный слой хромоникелевой

стали. Последующее перемещение атомов азота подчиняется закономерностям, установленным теорией Викерса. Основным фактор, определяющий глубину проникновения молекулярного азота при фиксированных параметрах процесса плазменной обработки, – продолжительность воздействия плазмы, что обуславливает соответствующее распределение концентрации азота N_2 в объеме материала. За счет плазменной модификации формируются различные структурные слои. Верхний слой (Fe_2N_3) характеризуется максимальным содержанием внедренного азота. Далее следует слой (Fe_4N) со значительно более меньшей концентрацией N_2 . Завершающим является диффузионный слой. С целью повышения стойкости к точечной коррозии требуется формирование диффузионного слоя с большим процентом Fe_4N .

На первом этапе осуществляется предварительная подготовка поверхности путем обработки ее аргоном для выравнивания (рис. 5.10а, в).

Изучение образцов сталей методами микроскопии высокого разрешения выявило формирование характерных дефектов поверхности – механических повреждений в виде царапин, микронеровностей и следов пластической деформации с заусенцами и рваными краями, которые формируют микрорельеф и, следовательно, приводят к значительному увеличению шероховатости поверхности и формированию четко выраженных участков термического воздействия. Анализ поверхности образца, обработанной низкотемпературной плазмой, выявил однородность ее структуры (рис. 5.10б, г): края заусенцев оплавлены, все неровности сглажены, отсутствуют мелкие царапины. Исследование микроскопического облика свидетельствует о трансформации химического состава материала вследствие перераспределения легирующих элементов, из которых состоит карбидная фаза, в твердый раствор, что возможно только при условии его расплавления (известно, что это происходит при температуре поверхности 1050–1110 °С, что соответствует количеству тепла эквивалентно энергозатратам около 100 Дж.

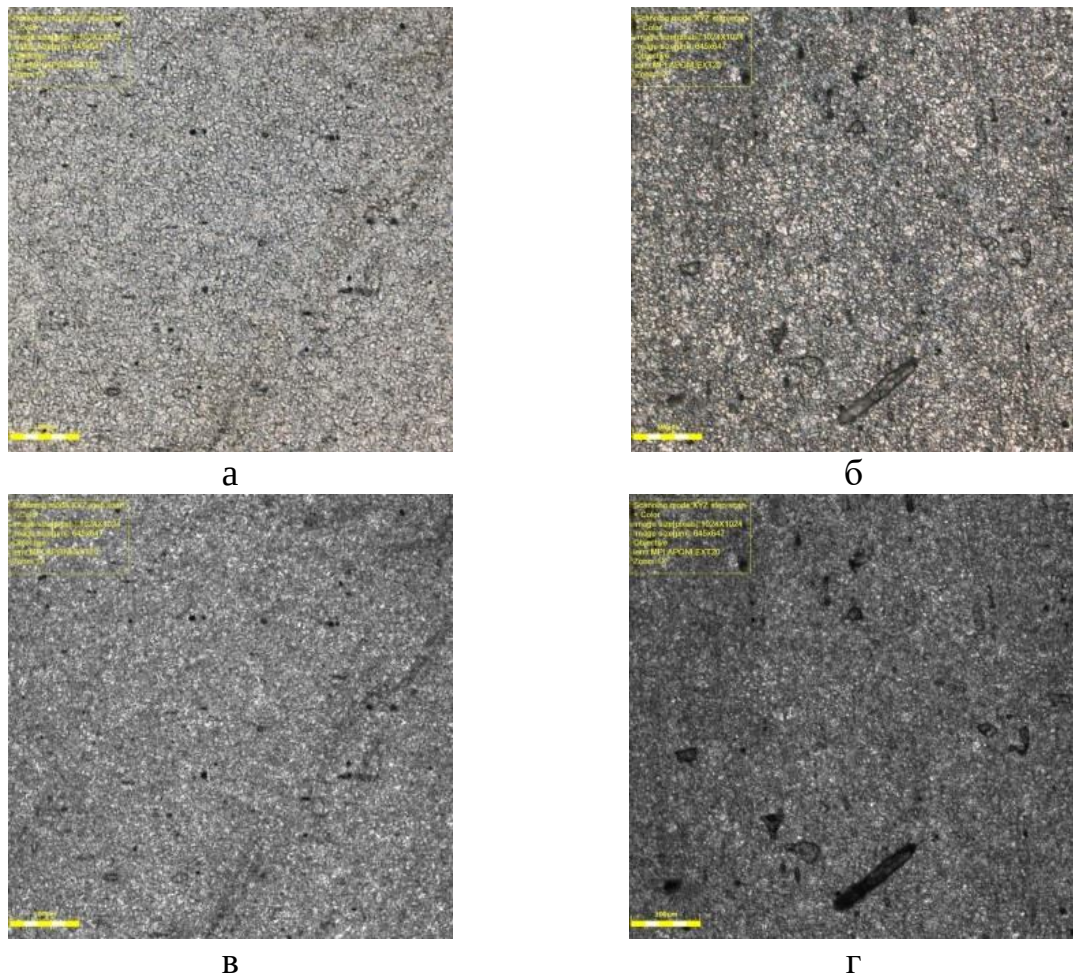


Рисунок 5.10 – Изображения поверхностей образцов перед испытанием на коррозию с оптическим и конфокальным (лазерным) разрешением (увеличение $\times 100$): а, в – контрольный образец; б, г – образец, обработанный низкотемпературной плазмой ($P = 1$ кВт)

Одновременно протекающее воздействие электростатического и электромагнитного полей в блоке обработки обусловило формирование мощного колеблющегося слоя положительного объемного заряда, характеризующегося наличием ускоренных ионов порядка 100 эВ. Анализ состояния поверхности исходных контрольных образцов и образцов, обработанных плазмой, выявил отсутствие статистически значимых изменений шероховатости вдоль координатных осей X и Y (табл. 5.2). Для образцов, обработанных отдельно плазмообразующими газами, таким как аргон (экспозиция 60 мин) и азот (экспозиция 30 мин), эффективность плазменной обработки не подтвердилась (табл. 5.3).

Таблица 5.2 – Диапазон шероховатости образцов по осям X и Y, мкм

Режим обработки	Перед обработкой		После обработки	
	Ось X	Ось Y	Ось X	Ось Y
Без обработки	0,414–0,538	0,409–0,525	–	–
1 кВт	0,460–0,545	0,453–0,518	0,380–0,622	0,418–0,483
1,5 кВт	0,423–0,690	0,451–0,525	0,396–0,591	0,451–0,508
2 кВт	0,405–0,567	0,444–0,546	0,392–0,550	0,435–0,515

На втором этапе осуществляли модификацию поверхностного слоя посредством воздействия газовой среды, представляющей собой смесь аргона и азота в соотношении 70:30 % (табл. 5.3). Установлено увеличение гальваностатического базиса питтингостойкости ΔE_{pc} (с 0,18 до 0,25 В) в случае плазменной обработки при мощности разряда 2 кВт продолжительностью 30 мин. В иных исследованных вариантах указанный показатель демонстрировал тенденцию к снижению.

Таблица 5.3 – Результаты коррозионных испытаний

Мощность, кВт	E_{cor} , В	ΔE_{pc} , В	j_{cor} , мкА/см ²	% РЕ
Контрольный образец	-0,17	0,18	1,08	–
Ar (60 мин)				
1	-0,08	0,06	4,25	–
1,5	-0,09	0,06	2,37	–
2	-0,21	0,25	1,14	–
N ₂ (60 мин)				
1,5	-0,03	-0,13	3,98	–
2	0,05	0,05	2,85	–
Ar + N ₂ (15 мин)– 70:30 %				
1,5	-0,05	0,03	1,25	–
2	-0,06	0,09	0,89	17,5
Ar + N ₂ (30 мин) – 70:30 %				
1,5	-0,04	0,05	0,98	9,25
2	-0,01	0,25	0,71	34,25
Ar (10 мин)+ N ₂ (20 мин)– 70:30 %				
0,75	-0,09	0,04	0,145	58,76
Ar (10 мин)+ N ₂ (30 мин)– 70:30 %				
0,75	-0,1	0,07	0,092	85,19
Ar (10 мин)+ N ₂ (60 мин) – 70:30 %				
0,75	-0,08	0,07	0,067	93,79

Коррозионный потенциал E_{cor} исследуемых образцов, модифицированных низкотемпературной плазмой в смеси газов аргона и азота, смещается в положительную область со значения $-0,17$ до значений $0,06-0,01$ В, плотность тока коррозии j_{cor} увеличивается при мощности разряда $1,5$ кВт (в условиях режима: $\text{Ar} + \text{N}_2 - 15$ мин) и уменьшается с увеличением мощности разряда до 2 кВт (в условиях режима: $\text{Ar} + \text{N}_2 - 15, 30$ мин) по сравнению с контрольным образцом. Максимальная эффективность плазменной обработки составила $34,25\%$ при $P_w = 2$ кВт.

Эффективность плазменной обработки ($\% \text{ PE}$) рассчитывали следующим образом:

$$\%IE = \left(1 - \frac{j_{\text{cor}}}{j_{\text{cor}}^0}\right) \times 100 \%, \quad (5.1)$$

где j_{cor}^0 — плотность тока коррозии для контрольного образца; j_{cor} — плотность тока коррозии для образца после плазменной обработки.

Выполнена гравиметрическая оценка показателей коррозионной стойкости исследуемых образцов в растворе $0,5 \text{ M NaCl}$. Потери массы вследствие электрохимической коррозии эталонного образца составили $0,0476 \text{ г/см}^3$, тогда как у образца, обработанного воздействием низкотемпературной плазмой при мощности разряда 2 кВт (режим: $\text{Ar} + \text{N}_2 - 30$ мин), этот показатель составил $0,015 \text{ г/см}^3$.

На третьем этапе экспериментальных исследований был изменен режим обработки поверхности следующим образом: Ar (10 мин) + N_2 ($20, 30, 60$ мин), где в качестве плазмообразующего газа использовался азот. В результате исследования кинетических закономерностей (Тафелевские участки) на анодной оси была выявлена устойчивая и продолжительная область пассивности для режима: Ar (10 мин) + N_2 (60 мин) — см. рис. 5.11.

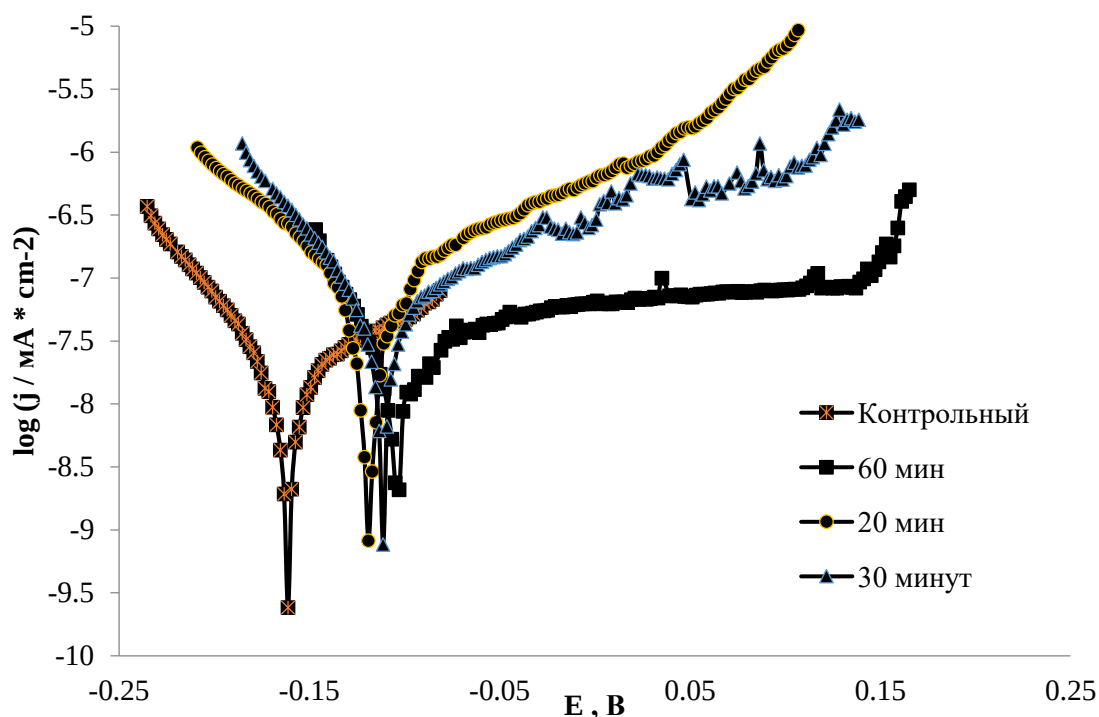


Рисунок 5.11 – Поляризационная диаграмма для образцов, обработанных в ВЧИ-плазме пониженного давления. Плазмообразующий газ – смесь $\text{Ar} + \text{N}_2$, продолжительность обработки: 20; 30; 60 мин

Также наблюдалось смещение стационарного потенциала E до 0,11 В. После азотирования в технологическом режиме: Ar (10 мин) + N_2 (60 мин) в образцах присутствовал нитридный слой соединений размером до 5,8 мкм. Образовалась линия раздела между диффузионным слоем и основой изделия.

Наблюдаемое распределение микротвердости выходит на плато, при этом микротвердость возросла вдвое. Ее повышение обусловлено формированием мелких однородных элементов, а именно нитридов хрома и железа, что подтверждается результатами, представленными на дифрактограммах (рис. 5.12). Проведенный анализ дифрактограмм свидетельствует о наличии стабильной концентрации азота внутри покрытия, которая претерпевает резкое снижение на самой поверхности исследуемого образца. Базовый металл характеризуется отсутствием N_2 .

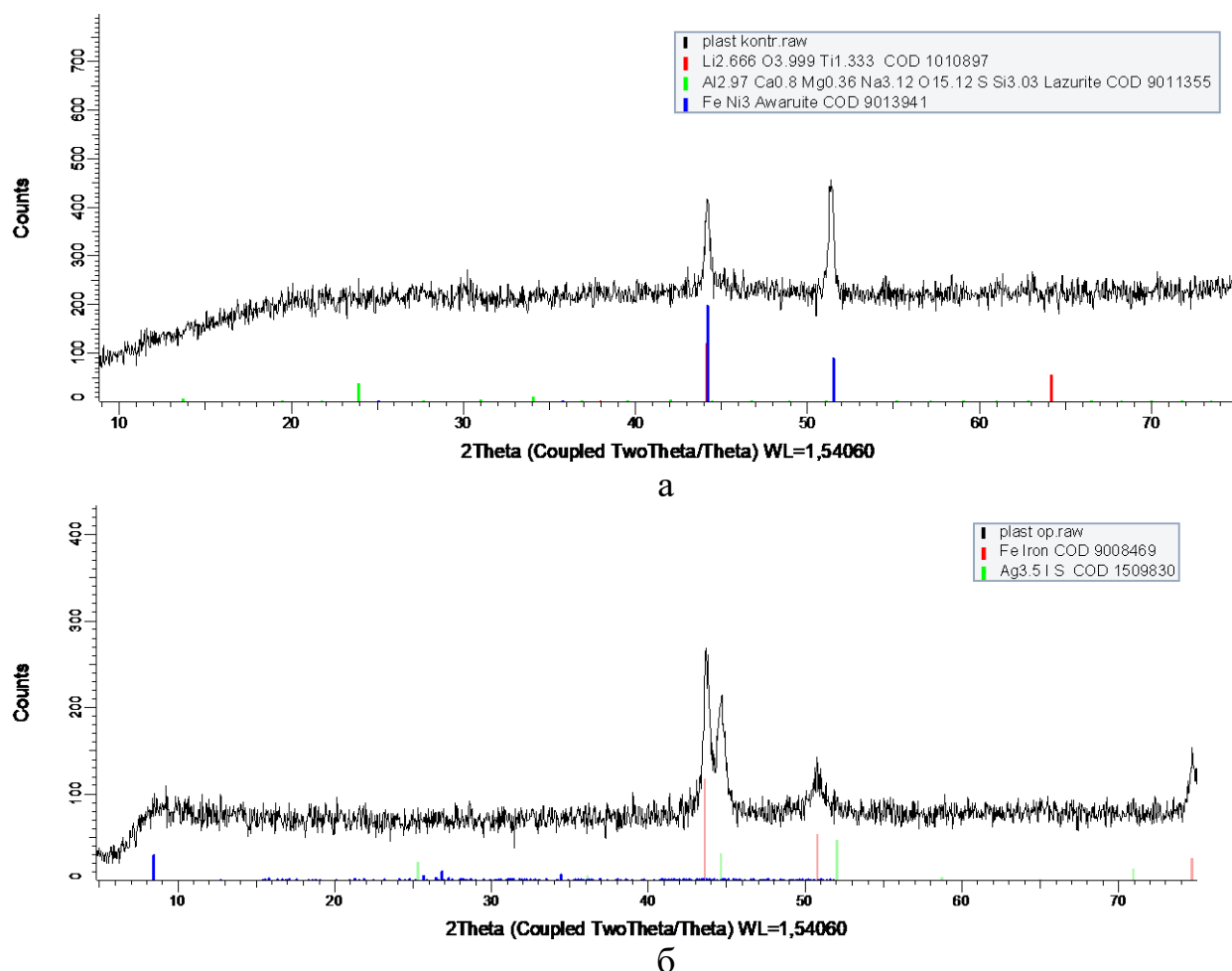


Рисунок 5.12 – Рентгеновская дифрактограмма поверхности образцов стали 12Х18Н10Т, обработанных азотом: а — контрольная пластина; б —режим Ag⁺ (10 мин) + N₂ (60 мин)

Выбор зон для проведения элементного оже-анализа на поверхности осуществлялся по растровым электронно-микроскопическим изображениям (рис. 5.13).

Наличие соединений CrN₂ и Fe₄N подтверждено результатами оже-спектроскопии (рис. 5.14). Исходный элементный состав поверхностного слоя исследуемого образца перед проведением процесса ионного травления ионами Ag⁺ (энергия 3 Кв) в зоне анализа № 1: O, Fe, Ca, Cr, N, C, S, K, Zn и, Mg, где N – адсорбированные молекулы атмосферного азота и «азотированная»/«нитридная» пленка на поверхности образца; O и C – результат адсорбции из атмосферы, а также формирования оксидов и карбидов на изделии; O, C, S, N, K, Ca – органические

загрязнения на поверхности образца; Zn, Mg – возможно, органические загрязнения на изделии; Fe, Cr – элементы, входящие в состав стали 12X18H10T.

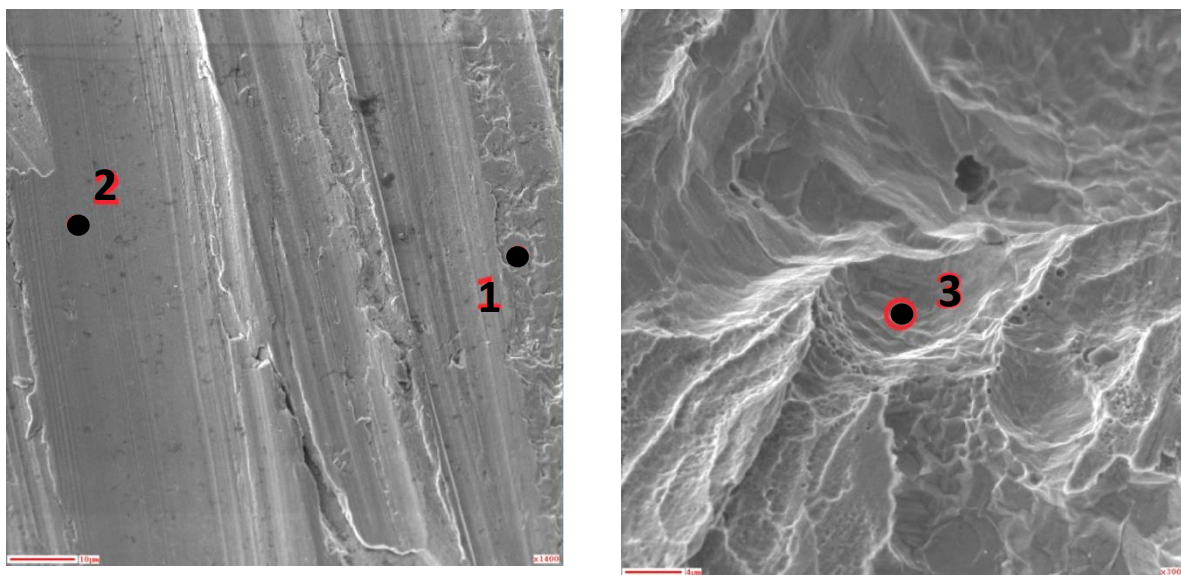


Рисунок 5.13 – Зоны проведения анализа на поверхности (увеличение $\times 100$): зона анализа № 1 – контрольный образец, $\varnothing \approx 2$ мкм (расфокусированный пучок); зона анализа № 2 – поверхность образца после абразивной обработки, $\varnothing \approx 2$ мкм (расфокусированный пучок); зона анализа № 3 – поверхность внутри питтинга (точечно), $\varnothing \approx 2$ мкм (расфокусированный пучок)

Элементный состав поверхности в зонах анализа № 1 и 2, характеризующий состояние неповрежденной поверхности образца после трехминутной бомбардировки аргоном Ar^+ (напряжение 3 кВ) представлен следующими элементами (в порядке убывания амплитуды оже-пиков): Fe, Cr, Ni и Ti, элементы, соответствующие составу стали 12X18H10T. Азот N исчез на третьей минуте ионного травления Ar^+ (3 кВ), что соответствует глубине проникновения N (оценочно) примерно 15 нм.

Результаты исследований показали целесообразность использования плазменной модификации стальных поверхностей для повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей.

В табл. 5.4 представлены режимы обработки ВЧИ-плазмой стали 12X18H9T. Для проведения исследований были отобраны как предварительно подготовленные, так и контрольные образцы материалов.

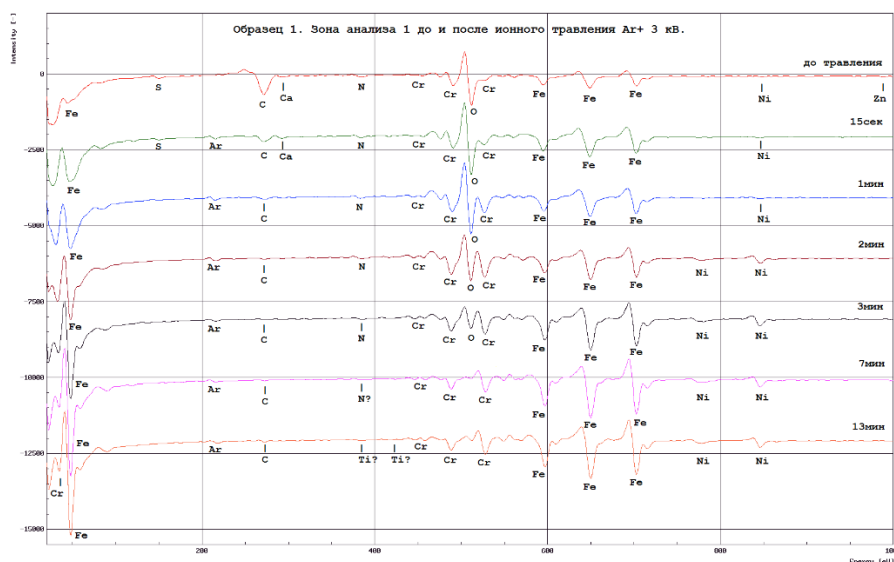


Рисунок 5.14 – Оже-электронные спектры, полученные на поверхности образца до и после ионного травления

Таблица 5.4 – Режимы обработки ВЧИ-плазмой стали 12Х18Н9Т

№	Расход плазмообр-го газа G, г/с	Расстояние от среза плазматрона до образца l, мм	Скорость плазмообр-го потока V, л/с	Температура образца T °C	Мощность разряда W _p , кВт
1	0,03	100	70	390	2,3
2	0,03	100	70	390	2,3
3	0,03	100	70	390	2,3
4	0,03	100	70	390	2,3
5	0,03	100	70	390	2,3
6	0,12	100	70	490	2,8
7	0,04	100	70	210	1,75
8	0,03	100	70	420	2,5
9	0,12	100	20	370	2,0
10	0,12	20	50	490	2,8
11	0,12	20	20	490	2,8
12	0,03	20	50	420	2,5
13	0,03	20	70	420	2,5
14	0,12	20	50	420	2,8
15	0,04	20	70	210	1,25
16	0,04	20	70	300	1,1
17	0,12	20	50	300	1,5
18	0,12	20	50	370	2,0
19	Исходный образец				
20	Исходный образец				

В ходе экспериментальных исследований определены следующие параметры (табл. 5.5): микротвердость H_μ с поверхности (нагрузка 50 г, микротвердомер ПМТ-3), шероховатость R_a (профилограф-профилометр) по радиусу от центра к периферии на расстоянии $\frac{1}{2}R$ от центра; электрохимические характеристики – в 0,5М растворе NaCl снимали потенциодинамические кривые, по этим кривым определяли стационарный потенциал $E_{ст}$ ($E_{ст} \sim 0,01$ мВ).

Таблица 5.5 – Свойства стали 12Х18Н9Т после обработки ВЧИ-плазмой

№	H_μ , МПа	R_a , мкм	$E_{ст}$, В
1	1640	0,23	-0,2
2	1600	0,36	-0,035
3	1930	0,22	-0,215
4	1850	0,33	-0,22
5	1720	0,23	-0,195
6	1630	0,28	-0,1
7	1660	0,37	-0,25
8	1680	0,51	-0,26
9	1600	0,43	-0,265
10	2170	0,44	-0,25
11	2000	0,4	-0,27
12	1860	0,64	-0,17
13	1640	0,45	-0,27
14	1930	0,44	-0,24
15	1720	0,46	-0,245
16	1730	0,4	-0,14
17	1760	0,33	-0,22
18	1770	0,64	-0,16
19	1800	0,34	-0,21
20	1640	0,34	-0,23

Анализ образцов стали 12Х18Н9Т в исходном состоянии выявил значительную вариабельность показателей шероховатости их поверхностей. Наблюдаемые изменения указанной характеристики может быть связано с наличием растягивающих напряжений и обезуглероживанием поверхностного слоя в результате термообработки в среде вакуума.

Разница в твердости исходных образцов находится в пределах стандартной ошибки измерения H_μ на ПМТ-3 – $\Delta H_\mu = 500$ МПа. Однако следует отметить тенденцию увеличения H_μ у образцов с большей шириной линий. Это позволяет предположить, что в данном случае уширение связано с большим остаточным поверхностным упрочнением. При неизменном химическом составе отмечается уменьшение α -растягивающего напряжения в поверхностном слое после механической обработки (на токарном станке и механической полировке) – такой эффект возможен.

Сопоставление образцов № 1–5, обработанных по одному и тому же режиму, указывает на нестабильность этого режима. Образцы отличаются по шероховатости, правда, это различие может быть наследственным. Установлено снижение шероховатости при плазменной модификации, а также повышение стойкости к точечной коррозии, о чем свидетельствует смещение стационарного потенциала E в положительную область до 0,35 В. При этом потенциодинамические кривые до и после обработки примерно одинаковы, что связано с формированием на поверхности чрезвычайно тонкой защитной пленки. В стационарных условиях (при установившемся равновесии между образцом и электролитом, при этом $i_n = 0$) эта пленка тормозит растворение стали. С увеличением потенциала (ужесточение условий коррозии) происходит разрушение пленки, и находящаяся под ней сталь начинает взаимодействовать с электролитом аналогично исходным образцам из этой стали. Исключением по коррозионной стойкости из этой серии образцов является образец № 3, потенциодинамическая кривая которого характеризуется значительно более низким током коррозии во всем исследованном интервале потенциалов (рис. 5.15).

Есть основания полагать, что образующаяся защитная пленка в этом случае обладает значительно большей толщиной, обеспечивая защиту поверхности стального материала не исключительно при фиксированном значении потенциала, а во всей исследованной области $E_{ст}$. Косвенным подтверждением образования более толстой пленки может служить увеличение ширины дифракционных пиков

данного образца по сравнению с линиями остальных образцов этой же серии, которые по ширине аналогичны линиям исходных образцов.

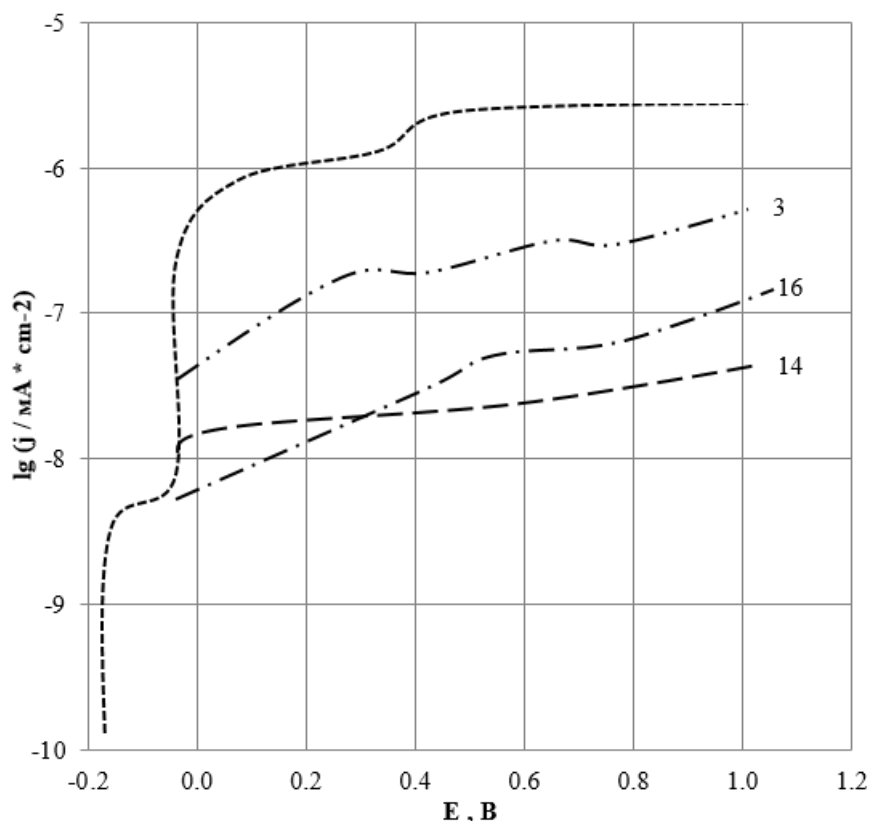


Рисунок 5.15 – Потенциодинамические кривые стали 12Х18Н9Т после ВЧИ-плазменной обработки при пониженном давлении

Расширение указанных полос может быть обусловлено эффектом рассеяния вторичных рентгеновских лучей вследствие прохождения их сквозь слой пленки. Повышенная микротвердость поверхностного слоя стали также коррелирует с уширением максимумов на дифрактограмме и одновременно свидетельствует об увеличении микроискажений кристаллической решетки в зоне диффузионного покрытия. В ходе проведенных исследований наличия макронапряжений после плазменной обработки не обнаружено ни по одному из технологических режимов, поскольку величина деформации параметра элементарной ячейки остается в пределах погрешностей измерений исходных материалов.

В результате анализа физико-химического состояния исследуемых образцов, подвергнутых различным режимам модификации поверхностного слоя, выявлены закономерности изменения антикоррозионных свойств, механических

характеристик и структурных особенностей материала. Из образцов, обработанных по остальным режимам, более высокую коррозионную стойкость, чем остальные, демонстрируют, кроме уже рассмотренного образца № 3, также образцы № 14 и 16. Помимо улучшения сопротивляемости коррозии, образцы № 14 и 3 характеризуются увеличением значений твердости и ширины дифракционных максимумов. У образца № 18 увеличения значений H_{μ} и B_1 , B_2 не обнаружено. Кроме того, после обработки он характеризуется более высокими значениями шероховатости по сравнению с образцами № 3 и 14. Сопоставление образцов № 18 и 12 показало, что последний также отличается большой шероховатостью и проявляет аналогичную картину узких дифракционных максимумов, характерных как для образца № 18, так и для исходного № 20. Кроме того, у образца № 16 отмечено меньшее значение стационарного потенциала $E_{ст}$, что обусловлено, возможно, иным характером воздействия плазмы в этом случае. В отличие от предыдущих серий экспериментов, где имел место процесс выглаживания поверхности с одновременным повышением уровня макроискажений, здесь (образцы № 18 и 12) реализуется механизм плазменного распыления материала с последующим образованием тонкой пассивной пленки.

Судя по ширине линий и твердости поверхности можно классифицировать ряд опробованных режимов как разупрочняющие (умягчающие). Так, тенденция к уменьшению твердости и ширины дифракционных максимумов по сравнению с исходным состоянием наблюдается у образцов № 6, 8, 9. Температурные параметры обработки этих образцов составляли - 490, 420 и 370 °C соответственно, демонстрируя четкую зависимость уменьшения ширины линий с повышением температуры. Таким образом, наблюдаемый эффект термического происхождения, а температурный диапазон 350–500 °C – это температуры так называемого среднего отпуска, т. е. термообработки, обеспечивающей снятие как макро-, так и микронапряжений.

Анализ экспериментальных результатов позволил установить ряд закономерностей, характерных для высокочастотной индукционной плазменной (ВЧИ) модификации поверхности сталей:

- во всех случаях после ВЧИ-плазменной обработки стали 12Х18Н10Т плазмообразующим газом N_2 на ее поверхности наблюдается образование диффузионного слоя, характеризуемого повышенными значениями микротвердости и существенным искажением кристаллической решетки поверхностного слоя;
- установлено оптимальное время обработки $t_{\max} = 60$ мин, после которого дальнейшая обработка не приводит к дополнительному повышению микротвердости (среднее повышение – до 5000 МПа);
- толщина диффузионного слоя во всех случаях увеличивается с увеличением времени обработки;
- ВЧИ-плазменная обработка в режиме, применяемом по отношению к образцам № 16, продемонстрировала значительное улучшение их коррозионной стойкости, проявляющееся в снижении плотности тока пассивации по отношению к исходному образцу и смещению стационарного потенциала в сторону положительных значений.

5.4 Разработка комбинированной технологии модификации медицинских инструментов

Электрохимическая модификация поверхности в сочетании с низкотемпературным плазменным азотированием усиливает диффузию азота в поверхностный слой и является эффективным способом повышения износостойкости и коррозионной стойкости.

Перед подачей переменного тока $J_{\text{перем}}$ (табл. 5.1) происходит стабилизация пограничного режима питтинговой коррозии и переход к стадии возникновения и пассивации макропиттингов. При этом автоколебания уступают пограничному

режиму растворения, где пакет Е меняется по верхней и нижней границам, что обусловлено последовательностью процессов формирования, роста и последующей пассивации макропиттингов, протекающих в течение нескольких повторяющихся циклов электрохимической поляризации.

Изменение состояния поверхности под действием наложенного переменного тока приводит к изменению свойств поверхностного слоя, и, как показали результаты исследования, поверхность нержавеющей стали становится более восприимчивой к плазменному воздействию, что не только ускоряет процесс диффузии азота при пониженных температурах, но и позволяет увеличить толщину диффузионного покрытия с более высокими показателями коррозионной стойкости.

Обработку в ВЧИ-разряде проводили в оптимальных режимах № 14, 16, рассмотренных в подразд. 5.2 (табл. 5.6), после предварительной электрохимической модификации при наложении переменной составляющей тока.

Схема экспериментальной установки представлена в подразд. 2.6, а схема режима обработки – на рис. 5.16. Испытания на коррозионную стойкость проведены на образцах из стали 12Х18Н10Т с шероховатостью поверхности 3,2 мкм по шкале Ra: контрольный образец и образцы, обработанные в различных режимах в низкотемпературной плазме. Образцы поместили в технологическую камеру (рис. 5.16, поз. 1), после чего ее закрыли и вакуумировали до достижения давления 10 Па (поз. 2). Затем в камеру пустили технологический газ (N_2 , поз. 3). При достижении показателей давления 2 Па была включена подача напряжения на образец через фильтр ВЧ-токов переменной составляющей тока от потенциостата (поз. 8). Осуществлена плавная регулировка тока анода генераторной лампы и напряжения на аноде генераторной лампы (поз. 5). Обработка, позволяющая варьировать мощность разряда от 0,5 до 3 кВт, длилась 60 мин (поз. 6). После обработки образец охладили в защитной среде. После разгерметизации рабочей камеры его удалили из держателя.

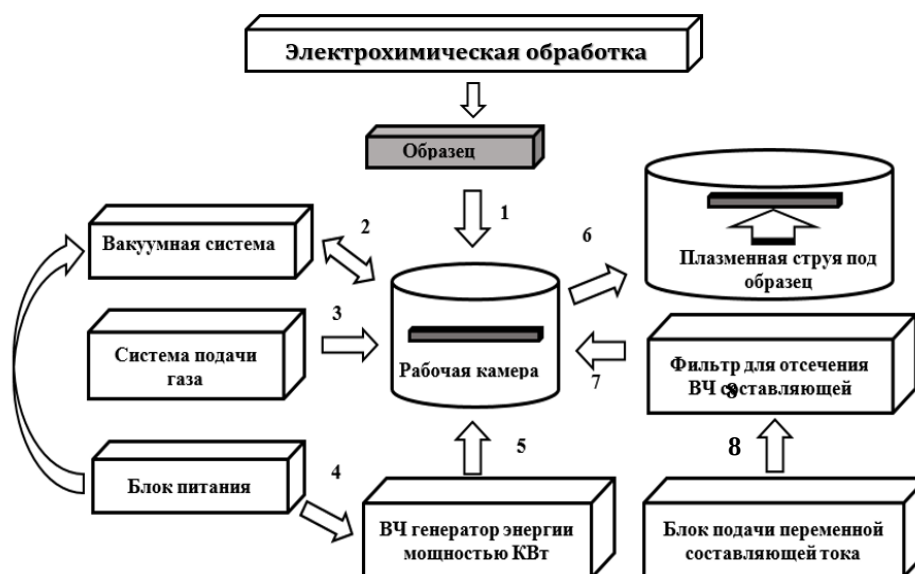


Рисунок 5.16 – Общая схема комбинированного метода электрохимической модификации и низкотемпературной плазменной обработки

Исследование поверхности контрольного образца показало, что поверхность образца, обработанная в условиях воздействия низкотемпературной плазмы с наложением переменного тока, выглядит однородной (рис. 5.17).

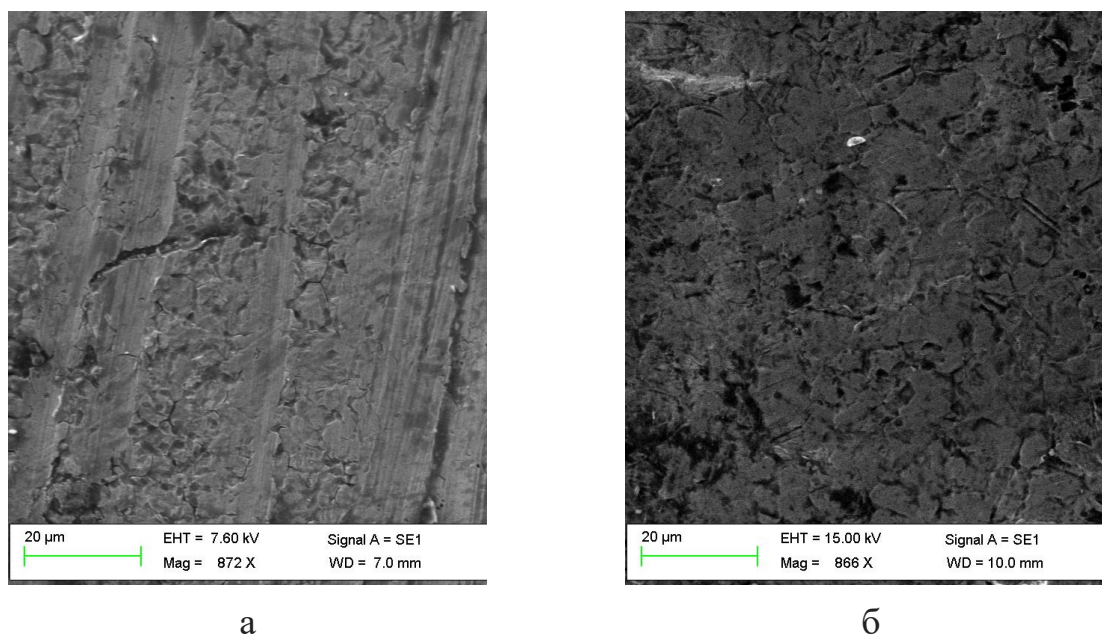


Рисунок 5.17 – СЭМ-изображения поверхностей образцов до коррозионных испытаний: а – контрольный образец; б – образец, обработанный в низкотемпературной плазме с наложением переменной составляющей тока

Ионная бомбардировка приводит к распылению микрошероховатостей и скрытых дефектов по границам зерен и сглаживанию микротрещин, т. е. к их «заживлению», что улучшает шероховатость поверхности. Края заусенцев на ней распыляются, все неровности сглаживаются, мелких царапин не наблюдается. Осаждение карбидной фазы практически не происходит.

Испытания на микротвердость образца, обработанного в низкотемпературной плазме с наложением переменного тока, показали следующие результаты: микротвердость в слое на глубине до 2 мкм удвоилась (от 3,8 до 7,6 ГПа); поверхностный слой стал более плотным по сравнению с поверхностным слоем необработанного образца, так как при той же нагрузке индентор проник на меньшую глубину (рис. 5.18); наибольшая консолидация произошла в слое на глубине до 100 мкм.

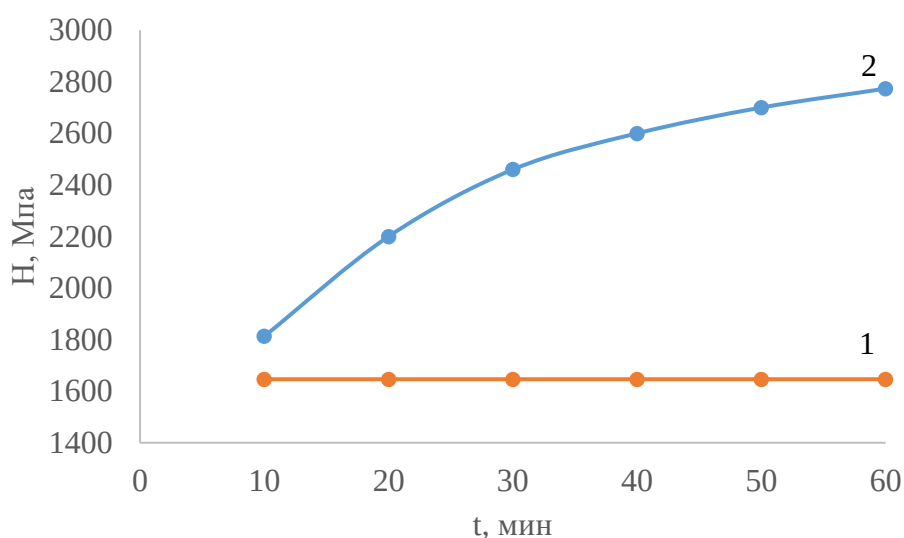


Рисунок 5.18 – Изменения поверхности образцов при испытаниях их на микротвердость: 1 – исходный образец; 2 – образец, обработанный в низкотемпературной плазме с наложением переменной составляющей тока

Изучение морфологии и химического состава поверхностного слоя образца показало, что коррозионные процессы в контрольном образце происходят на границы зерен (рис. 5.19а, в), тогда как в образце, обработанном в низкотемпературной плазме с наложением переменного тока, они протекали на границах зажившего дефекта и аморфной связи (рис. 5.19б, г). При анализе

изменения количественного содержания основных элементов отмечено снижение количества железа и хрома и увеличение количества углерода и особенно кислорода (табл. 5.6).

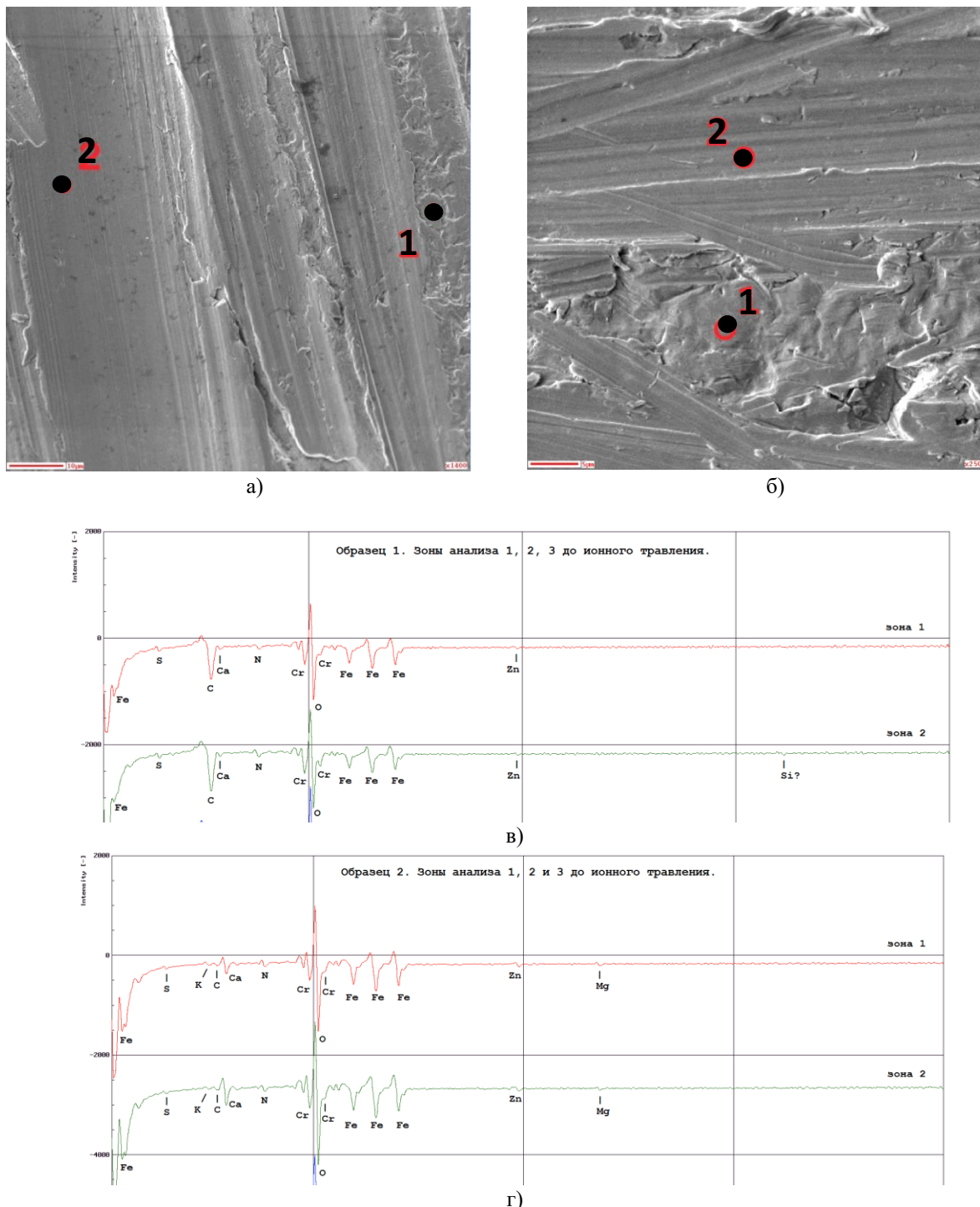


Рисунок 5.19 – Элементный анализ. РЭМ-изображения во вторичных электронах (SEI): а – контрольный образец; б – образец, обработанный в низкотемпературной плазме; в, г – оже-электронные спектры, полученные на поверхности в зонах анализа № 1, 2 на контрольном и обработанном образцах

Элементный состав поверхностного слоя образца № 1 без ионной бомбардировки $Ar^+(3 \text{ кВ})$ (в порядке убывания амплитуды оже-пиков): O, C, Fe, Cr, S, N, Ca, Ni и Zn, где N_2 – молекулы из атмосферы, обеспечивающие формирование диффузионного покрытия с нитридной пленкой на поверхности, O и C – молекулы из атмосферы, находящиеся на поверхности (образца и их оксидные и карбидные соединения; Zn – возможно, органические загрязнения на изделии; Fe, Cr, Ni – основные составляющие нержавеющей стали 12X18H10T.

Исследование элементного состава поверхности образцов в зоне анализа № 1 и 2, (неповреждённая поверхность образца после 13-минутной ионной бомбардировки) выявило наличие следующих элементов в порядке убывания амплитуды оже-пиков $Ar^+(3 \text{ кВ})$: Fe, Cr, Ni и Ti. Как видим, наблюдаемый химический состав согласуется с составом нержавеющей стали 12X18H10T. Азот N исчез на 13-й минуте ионного травления аргоном $Ar^+ (3 \text{ кВ})$, что соответствует глубине проникновения N (оценочно) $\sim 65 \text{ нм}$.

В анодной области происходит растворение железа, хрома, никеля, титана. В условиях высокой пассивации указанных компонентов на поверхности легирующих элементов образуются оксидные и гидроксидные слои (или в поверхностном слое), препятствуют развитию коррозионных процессов.

Таблица 5.6 – Содержание основных элементов в поверхностном слое до и после обработки поверхности

Вещество	Контрольный образец, %	Обработанный плазмой образец, %	Изменение содержания относительно контрольного, %
C	6,86	7,16	4,37
O	1,18	1,64	38,98
Ti	0,33	0,42	27,27
Cr	16,34	17,43	6,67
Ni	6,68	9,26	38,62
Fe	64,00	64,43	0,67

Увеличение стойкости к питтинговой коррозии базируется на нейтрализации деполяризации кислорода O_2 за счет формирования новых фаз с диффузионными

барьерными характеристиками. Это позволяет применить допустимые стадии образования оксидов и гидроксидов, что приводит к снижению скорости их образования.

Актуальной задачей современной медицинской техники является повышение коррозионной стойкости хирургических инструментов, изготовленных из нержавеющей сталей. Широко используемый метод традиционной химической пассивации с целью повышения коррозионной стойкости изделий из нержавеющей сталей, таких как зажимы, пинцеты, иглодержатели, ножницы и т. д., демонстрирует недостаточную эффективность, что подтверждено производственным опытом ООО «ПТО «Медтехника»» и ООО «НПФ «Хэлп»», которые являются одними из ведущих производителей медицинских инструментов в РФ.

Для решения данной проблемы разработана и предложена для промышленного внедрения комбинированная технология повышения коррозионной стойкости сталей с помощью электрохимической модификации в сочетании с низкотемпературным плазменным азотированием. На основании экспериментальных результатов, полученных в подразд. 5.2–5.4 настоящего исследования, разработаны технологические процессы обработки поверхности медицинских инструментов (рис. 5.20 и 5.21).

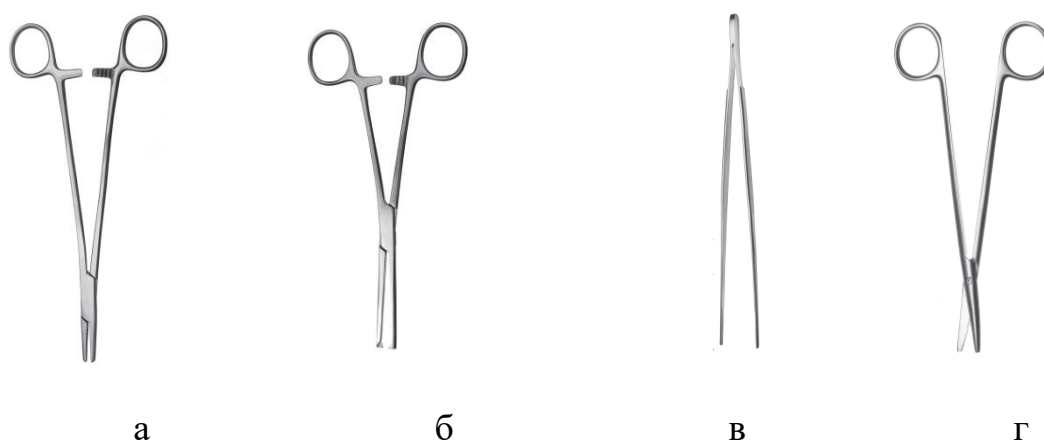


Рисунок 5.20 – Медицинские инструменты, производимые на ООО «ПТО «Медтехника»»: а – МТ-И-10-2, иглодержатель общехирургический, 200 мм; б – МТ-З-31, зажим кровоостанавливающий 1×2 зубчатый прямой №3, 205 мм; в – МТ-П-225, пинцет анатомический общего назначения 250×2,5 мм; г – МТ-Н-25, ножницы с узкими закругленными лезвиями вертикально изогнутые, 175 мм



Рисунок 5.21 – Медицинские инструменты, производимые на ООО «НПФ “Хэлп”»: а –элеватор надкостницы Joseph. 180мм; б –трубка, отсасывающая с отверстием регулировки потока, с оливой, 195мм; в – ретрактор Aufricht, 165мм; г –канюля промывающая, изогнутая под углом 90°, 125 мм.

В процессе оптимизации технологических режимов обработки с целью обеспечения высокой степени воспроизводимости результатов на всех стадиях изготовления выбирались образцы единой партии литья, подвергнутые последующей обработке на одном и том же оборудовании. В целях увеличения точности измерений путем усреднения величин были выполнены измерения по 10 образцам. С помощью статистической обработка с доверительной вероятностью 0,95 определялась погрешность эксперимента. Анализ показал, что значение экспериментальной погрешности существенно ниже приборной погрешности (систематической), поэтому при обработке данных экспериментальной погрешностью будем пренебрегать.

Обработка образцов изделий проводилась согласно рис. 5.15. С целью обезвреживания и удаления органических загрязнений перед плазменной обработкой образцы изделий протирались спиртом. Запрещалось касаться изделий без перчаток. Для определения срока хранения изделий после плазменной обработки, подвергающихся последующим технологическим операциями, изделия размещались в эксикаторах и выдержались в них заданное время. Обработку в ВЧИ-разряде проводили в оптимальном режиме № 16, установленных в подразд. 5.2 (табл. 5.4) и совместном наложении переменного тока $J_{\text{перем}}$. По габаритным размерам медицинские инструменты были объединены в три группы (табл. 5.7).

Внешний осмотр медицинских инструментов осуществляли с помощью металлографического микроскопа «Альтами МЕТ 5» до и после плазменной обработки совместно с электрохимической обработкой. Произведены сравнительные испытания модифицированных медицинских инструментов, прошедших плазменную обработку, с действующими на сегодня аналогами (табл. 5.8).

Таблица 5.7 – Режимы комбинированного метода обработки медицинских инструментов из 1 стали 2Х18Н10Т

№	Инструменты	Электрохимическая обработка			Обработка ВЧИ-плазмой				
		j , мкА/см ²	f , Гц	τ , мин	G , г/с	l , мм	V , м/с	T °С	W_p , кВт
1	МТ-П-225, трубка отсасывающая	15	0,3	30	0,12	20	50	420	2,8
2	МТ-И-10-2, МТ-3-31, элеватор надкостницы	15	0,3	30	0,10	20	50	400	2,8
3	МТ-Н-25, канюля промывающая, ретрактор	15	0,3	30	0,08	60	60	320	2,5

Таблица 5.8 – Сравнительные испытания модифицированного медицинского инструмента

№	Инструменты, режим обработки	Препарат для предстерилизационной очистки	Время выдержки, мин	Число циклов	Результат
1	МТ-П-225, Трубка отсасывающая МТ-И-10-2, МТ-3-31, Элеватор надкостницы	Оптимакс	20	15	+*
		Амиксан	30	15	+
		ГОСТ 191126-2007	60	10	+
2	МТ-П-225, Трубка отсасывающая МТ-И-10-2, МТ-3-31, Элеватор надкостницы	Оптимакс	20	15	+
		Амиксан	30	15	+
		ГОСТ 191126-2007	60	10	+
3	МТ-П-225, трубка отсасывающая	Оптимакс	20	15	+
		Амиксан	30	15	+
		ГОСТ 191126-2007	60	10	+

*Следов коррозии нет

При плазменной обработке стали 12Х18Н10Т наблюдается снижение шероховатости, т. е. происходит плазменная полировка, а также повышение стойкости к питтинговой коррозии, что фиксируется смещением стационарного потенциала E до уровня 0,085 В. При этом потенциодинамические характеристики до и после обработки практически совпадают, что обусловлено формированием на поверхности сталей, обработанных с помощью плазменной модификации, чрезвычайно тонкой защитной пленки.

В стационарных условиях (при установившемся равновесии между образцом и электролитом при $j_p = 0$) пленка препятствует растворению стали, при увеличении потенциала (при ужесточении условий коррозии) происходит разрушение пленки, и находящаяся под ней сталь взаимодействует с электролитом. Существует диапазон режимов (табл. 5.4), которые характеризуются значительно более

низкими значениями анодных токов во всем исследованном интервале принудительных потенциалов. Можно предположить, что защитная пленка в этом случае была толще и защищала сталь не только при стационарном потенциале, а во всей исследуемой области потенциалов. Подтверждением тому являются результаты исследования, свидетельствующие о том, что уширение линий вызвано рассеянием вторичного рентгеновского излучения при прохождении лучей через пленку. Более высокая твердость поверхности этого образца также согласуется с большей шириной дифракционных максимумов и указывает на повышение уровня микроискажений решетки в поверхностном слое.

При плазменной модификации в ВЧИ-плазме пониженного давления в смеси $\text{Ar} + \text{N}_2$ начиная с пятой минуты обработки наблюдалось повышение концентрации Ar и N_2 в поверхностном слое сталей, что приводило к образованию пассивирующей пленки. С целью увеличения толщины азотирования покрытия, повышения твердости поверхности проведена длительная обработка стали 12X18H10T в ВЧИ-плазме при вышеуказанных параметрах. При обработке образцы находились в камере в вертикальном положении. Данные в результате обработки стали 12X18H10T представлены в табл. 5.9. Анализ этих данных позволяет утверждать, что во всех исследованных режимах новых фаз не образуется. Экспериментально установлено, что после плазменной обработки стали 12X18H10T возникают сжимающие напряжения, кроме того, происходит изменение химического состава поверхности. Более высоким значениям микроискажений решетки в поверхностном слое соответствует повышение ширины линий на рентгенограммах, в результате поверхность имеет более высокую прочность, т. е. происходит наклеп за счет плазменной модификации. Одновременно при плазменном упрочнении стали 12X18H10T происходит уменьшение шероховатости, повышение стойкости к питтинговой коррозии и, как следствие, улучшение качества поверхностного слоя. Доказательством упрочнения поверхностного слоя является увеличение ширины линий и микротвердости (табл. 5.9).

Таблица 5.9 – Характеристики медицинских инструментов из стали 12Х18Н9Т после обработки ВЧИ-плазмой ($G_r = 0,08$ г/с)

№	H_μ , МПа	R_a , мкм	$E_{ст}$, В
1	1980	0,34	-0,112
2	1930	0,44	-0,124
3	1920	0,22	-0,115
4*	1641	0,93	-0,252
*Исходный образец			

Анализ полученных результатов заключается в следующем: при плазменной модификации с использованием плазмы пониженного давления происходит внедрение атомов Ag в поверхностный слой стали на глубину 200 Å; плазменная модификация позволяет повысить стойкость стали 12Х18Н10Т к точечной коррозии; установлено, что газонасыщение, включая азотирование, происходит в следующих режимах: энергия потока низкоэнергетических ионов, поступающих на поверхность, обрабатываемого тела $W_i = 40\text{--}130$ эВ ($W_p = 0,6\text{--}3,5$ кВт); плотность ионного тока, поступающего на поверхность обрабатываемого тела $j_i = 1,5\text{--}2,5$ А/м²; отношение температуры электронного газа (T_e) к температуре тяжелых частиц (атомов и ионов) и возбужденных частиц (T) в ВЧИ-разряде пониженного давления - $T_e/T = 60\text{--}100$.

Технологический процесс и установка ВЧ-плазменной обработки внедрены на ПТО «Медтехника» и ООО «НПФ “Хэлп”».

5.5 Технико-экономическое обоснование эффективности электрохимической модификация поверхности в сочетании с низкотемпературным азотированием

В результате применения нового комбинированного метода модифицирования поверхности, сочетающего электрохимическую модификацию с низкотемпературным плазменным азотированием, на стали 12Х18Н10Т, позволило повысить коррозионную стойкость поверхности не менее чем в два раза.

Технико-экономическое обоснование эффективности электрохимической модификация поверхности в сочетании с низкотемпературным азотированием

базируется на расчете экономического эффекта, полученного при увеличении коррозионной стойкости медицинских инструментов из нержавеющей стали в медико-инструментальной промышленности.

ООО «ПТО "Медтехника"». Полученные в диссертационной работе экспериментальные и теоретические результаты предложены для решения задач, стоящих перед медико-инструментальной промышленностью. Данные, полученные в работе, переданы ООО «ПТО "Медтехника"» в виде отчетов, технологических процессов модификации поверхностных слоев и способов повышения износостойкости и коррозионной стойкости. В период с 2022 по 2024 гг. результаты выполненной автором работы внедрены на ООО «ПТО "Медтехника"». Технологические процессы повышения износостойкости и коррозионной стойкости зажимов, иглодержателей, ножниц и пинцетов внедрены в серийное производство. В результате внедрения данной технологии в производство увеличен в 2,5 раза срок службы зажимов и иглодержателей, в два раза – срок службы ножниц и пинцетов за счет повышения коррозионной стойкости. Суммарный экономический эффект от внедрения данных разработок составил 6,37 млн руб. (прил. Ж. 1).

Массив данных для определения экономического эффекта представлен в табл. 5.10 и 5.11. Учет затрат на разработку и изготовление ВЧ-плазменного оборудования и технологии повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сталей отражены в табл. 5.10. В табл. 5.11 представлен расчет заработной платы (з/п) операторов, работающих на ВЧ-плазменной установке.

При внедрении комбинированного метода обработки медицинских инструментов дополнительные затраты включают в себя:

а) расходы на потребляемую электрическую энергию при $T_{рд} = 245$ рабочих днях: $Зэ = W \times T_{уст} \times T_{рд} \times C_{кч} = 122 \times 16 \times 245 \times 2,11 = 1\,009\,086,4$ руб/год.

б) расходы на оплату труда (РОТ в расчёте на 12 месяцев): $РОТ = З_3 = (З + C_{ц}) \times K \times 12 = (70\,000 + 21\,000) \times 2 \times 12 = 2\,184\,000$ руб/год.

г) суммарные затраты на годовую программу:

$$З = А_{\text{м}} + О_{\text{об}} + З_3 + \text{РОТ} = 20100 + 150\,000 + 1\,009\,086,4 + 2\,184\,000 = 3\,544\,086 \text{ руб/год.}$$

Таблицы 5.10 – Затраты на внедрение комбинированного метода модифицирования поверхности

Характеристики	Единицы измерения	Расчет
Оборудование для электрохимической модификации	руб.	200000
ВЧИ-плазменное оборудование Р	руб.	2800000
Длительность функционирования оборудования в день $T_{\text{уст}}$	ч	$8 \times 2 = 16$
Стоимость киловатт-часа $C_{\text{кч}}$	руб.	2,11*
Энергопотребление установки W	кВт·ч	122
Обслуживание оборудования $O_{\text{об}}$, (5 % * Р)	руб.	150000
Амортизация установок** $A_{\text{м}}$	руб.	201000

*Тариф на электроэнергию на ООО «ПТО "Медтехника»;

**Амортизационные отчисления рассчитаны исходя из срока полезного использования установки 15 лет ($T_{\text{экс.}} = 15$ лет), норма амортизации составила 6,7% ($N_{\text{экс.}} = 1/15 = 0,067$).

Таблица 5.11 – Расчет з/п операторов, работающих на ВЧ-плазменной установке

Затраты	Единицы измерения	Показатель
З/п оператора З	руб.	70000
Численность операторов К	чел.	2
Отчисления на соцстрах (30 %) $C_{\text{ц}}$	руб.	21000

В табл. 5.12 представлены итоговые значения экономического эффекта в сравнении до и после применения комбинированного метода модифицирования поверхности.

С учетом дополнительных вложений, связанных с приобретением ВЧИ-плазменного оборудования, рассчитан годовой эффект в виде разности прибыли от проданных медицинских инструментов, обработанных с применением комбинированного метода обработки поверхности, и медицинских инструментов, изготовленных по типовым технологиям: Годовой эк. эффект = $\Delta_{\text{пв}} - \Delta_{\text{дв}} - З = 28177,644 - 18260,356 - 3\,544,086 = 6\,373,20$ тыс. руб.

Таблица 5.12 – Данные определения экономического эффекта

Характеристики	Ед. изм.	До внедрения метода модифицирования поверхности Э _{дв}	После внедрения метода модифицирования поверхности Э _{пв}
Годовой выпуск			
Зажимы	шт.	2000	2800
Иглодержатели		1800	2500
Ножницы		6400	9000
Пинцеты		5300	7500
Средняя цена инструмента			
Зажимы	руб.	1057,21	1162,93
Иглодержатели		2599,61	2859,71
Ножницы		1233,92	1357,31
Пинцеты		673,5	740,85
Прибыль от реализации			
Зажимы	тыс. руб.	2114,42	3256,21
Иглодержатели		4679,29	7149,28
Ножницы		7897,09	12215,79
Пинцеты		3569,55	5556,38
Итого	тыс. руб.	18260,36	28177,64

*Увеличение цены на 10 % связано с увеличением срока службы инструментов: в 2,5 раза для зажимов и иглодержателей, в два раза – для ножниц и пинцетов

Таким образом, годовой экономический эффект от внедрения комбинированного метода модифицирования поверхности на ООО «ПТО "Медтехника"» составляет 6,37 млн руб. в год.

ООО «НПФ "Хэлп"». Полученные в диссертационной работе экспериментальные и теоретические результаты предложены для решения задач, стоящих перед медико-инструментальной промышленностью. Данные полученные в работе переданы ООО «НПФ "Хэлп"» в виде отчетов, технологических процессов модификации поверхностных слоев и способов повышения износостойкости и коррозионной стойкости. В период с 2022 по 2024 гг. результаты выполненной автором работы внедрены на ООО "НПФ "Хэлп". Технологические процессы повышения износостойкости и коррозионной стойкости кюреток аденоидных,

крючков ретракторов, элеваторов надкостницы, отсоса-диссектора и канюлей промывающих, внедрены в серийное производство. В результате внедрения увеличен в 2,5 раза срок службы кюреток аденоидных и крючков ретракторов, в два раза – срок службы элеваторов надкостницы, отсоса-диссектора и канюлей промывающих за счет повышения коррозионной стойкости. Суммарный экономический эффект от внедрения данных разработок составил 1,15 млн руб. (прил. Ж. 2). Расчет экономической эффективности прилагается. Исходные данные для расчета экономической эффективности сведены в табл. 5.13 и 5.14.

В табл. 5.14 представлен расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку. Дополнительные затраты при внедрении комбинированного метода модифицирования поверхности составляют:

а) затраты на электроэнергию при $T_{рд} = 245$ рабочих днях:

$$Зэ = W \times T_{уст} \times T_{рд} \times C_{кч} = 122 \times 8 \times 245 \times 2,11 = 504543,2 \text{ руб/год.}$$

б) расходы на оплату труда (РОТ в расчёте на 12 месяцев):

$$РОТ = З_3 = (З + C_{ц}) \times K \times 12 = (70000 + 21000) \times 1 \times 12 = 1\,092\,000 \text{ руб/год.}$$

г) суммарные затраты на годовую программу:

$$\begin{aligned} З &= А_{м} + О_{об} + З_3 + РОТ = 167500 + 125\,000 + 504543,2 + 1\,092\,000 \\ &= 1\,889\,043 \text{ руб/год.} \end{aligned}$$

Таблица 5.13 – Затраты на внедрение комбинированного метода модифицирования поверхности

Затраты	Ед-ы изм.	Показатели
Оборудование для электрохимической модификации	руб.	200 000
Плазменная установка Р	руб.	2 300 000
Время работы установки в день $T_{уст}$	час.	$8 \times 1 = 8$
Стоимость киловатт-часа $C_{кч}$	руб.	2,11*
Энергопотребление установки W	кВт·ч	122
Обслуживание оборудования $O_{об}$, (5 % * Р)	руб.	125 000
Амортизация установки** A_m	руб.	167500

*Тариф на электроэнергию на ООО "НПФ "Хэлп";

**Амортизационные отчисления рассчитаны исходя из срока полезного использования установки 15 лет ($T_{экс.} = 15$ лет), норма амортизации составила 6,7 % ($N_{экс.} = 1/15 = 0,067$).

Таблица 5.14 – Расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку

Затраты	Единицы измерения	Показатель
Заработная плата оператора З	руб.	70 000
Количество человек обслуживающих плазменную установку К	чел.	1
Отчисления на соцстрахование (30%) С _ц	руб.	21000

В табл. 5.15 представлены результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения комбинированного метода модифицирования поверхности.

Годовой экономический эффект определяется как разница прибыли от реализации продукции, полученной с применением комбинированного метода модифицирования поверхности, и реализации продукции, обработанной по типовой технологии, при этом учитываются дополнительные расходы, связанные с внедрением и обслуживанием плазменной установки: Годовой эк. эффект = $\mathcal{E}_{ПВ} - \mathcal{E}_{ДВ} - З = 5\,242,6 - 1\,889,04 - 2\,180 = 1\,174$ тыс. руб.

Таким образом, годовой экономический эффект от внедрения комбинированного метода модифицирования поверхности на ООО «НПФ "Хэлп"» составляет 1,174 млн руб. в год.

Таблица 5.15 – Результаты расчета экономической эффективности

Наименование показателя	Единицы измерения	До внедрения метода модифицирования поверхности, Э _{ДВ}	После внедрения метода модифицирования поверхности, Э _{ПВ}
Годовой выпуск			
Элеваторы	шт.	100	200
Крючки		100	220
Ретракторы		100	240
Трубки отсасывающие		100	220
Канюли		100	240
промывающие			
Средняя цена инструмента			
Элеваторы	руб.	7500	8250
Крючки		4500	4950
Ретракторы		800	880
Трубки отсасывающие		3800	4180
Канюли		5200	5720
промывающие			
Прибыль от реализации			
Элеваторы	тыс. руб.	750	1650
Крючки		450	1089
Ретракторы		80	211.2
Трубки отсасывающие		380	919.6
Канюли промывающие		520	1372.8
Итого	тыс. руб.	2180	5242.6

*Увеличение цены на 10 % связано с увеличением срока службы инструментов: в 2,5 раза для зажимов и иглодержателей, в два раза – для ножниц и пинцетов

Выводы по 5 главе

1. Экспериментально установлены режимы электрохимической модификации поверхности нержавеющей сталей марок 12X18H10T, 08X17H13M2T, 08X22H6T,

08Х21Н6М2Т с наложением переменной составляющей тока, обеспечивающие переход поверхности в активно-пассивное состояние, сопровождающийся делокализацией процесса питтинговой коррозии: 12Х18Н10Т ($j = 15 \text{ мкА/см}^2$, $f = 0,1\text{--}0,6 \text{ Гц}$); 08Х17Н13М2Т ($j = 5 \text{ мкА/см}^2$, $f = 0,02\text{--}0,125 \text{ Гц}$); 08Х22Н6Т ($j = 10 \text{ мкА/см}^2$, $f = 0,07\text{--}0,5 \text{ Гц}$); 08Х21Н6М2Т ($j = 10 \text{ мкА/см}^2$, $f = 0,04\text{--}0,6 \text{ Гц}$).

2. Установлены режимы плазмохимической модификации поверхности стали 12Х18Н10Т, повышающие одновременно износостойкость и коррозионную стойкость поверхности: состав газа $\text{Ar} + \text{N}_2$ в массовом соотношении 70:30 %); расход плазмообразующего газа – 0,03–0,12 г/с; скорость плазмообразующего потока – 50–70 л/с; мощность разряда – 1,1–2,8 кВт; температура обработки – 300–450 °С, время обработки – 60 мин.

3. Разработана комбинированная технология модифицирования поверхности, сочетающая электрохимическую модификацию поверхности с низкотемпературным плазменным азотированием. Данная комбинированная технология позволяет существенно увеличить микротвердость обработанного слоя на глубину до 2 мкм (от 3,8 до 7,6 ГПа), что соответствует двукратному повышению этого показателя. Также отмечено значительное улучшение (в два раза) коррозионной стойкости сталей вследствие оптимизации физико-химического состояния поверхности материала.

4. Разработанная технология была апробирована на медицинских инструментах из стали марки 12Х18Н10Т ООО, производимых «ПТО “Медтехника”» и ООО «НПФ “Хэлп”». Проведен комплекс сравнительных испытаний образцов указанных изделий после проведения специальной комбинированной обработки и аналогов, подвергшихся традиционным методикам подготовки поверхностей. В результате проведенных исследований установлено отсутствие признаков коррозионного повреждения материалов опытных партий инструментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны научные основы прогнозирования коррозионной стойкости нержавеющей сталей с учетом введенной интегральной характеристики развития метастабильного состояния – «макропиттинг». Выявлены основные закономерности и критические условия развития макропиттинга для исследуемых сталей 12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T, 08X21H6M2T. На основе полученных данных разработан паспорт макропиттинга, содержащий перечень его ключевых количественных характеристик и процедуры диагностики и обследования макропиттингов, а также инженерную методику прогнозирования времени формирования стабильного макропиттинга. Сопоставление результатов расчетов времени жизни стабильного макропиттинга с учетом состояния “неустойчивая пассивация макропиттинга” для исследуемых сталей раствора 0,5 моль/л NaCl с результатами натурных экспериментов дало погрешность 5,85 – 6,88 %, в сравнение - учет состояния единичный питтинг дало погрешность 9,73-39,27 %.
2. Разработан периодический потенциостатический метод коррозионного мониторинга, характеризующийся циклическим смещением электродного потенциала $E_{\min b}$ ($30 \text{ мВ} \leq E_{\min b} \leq E_b$) и фиксированным временем поляризации t ($t \leq t_{\text{инд}}^{\text{по}}$), обеспечивающим мгновенный отклик электрохимической системы при изменении условий эксплуатации в исследуемых средах. Экспериментально установлены значения смещения потенциала и времени поляризации для исследуемых сталей: для сталей 12X18H10T и 08X22H6T – соответственно 100–200 мВ и 1000–1140 с, для сталей 10X17H13M2T – соответственно 200–300 мВ и 1650–2330 с, для сталей 08X21H6M2T – соответственно 150–250 мВ и 1150–1600 с. Экспериментально полученные величины критерия Кохрена не превосходят табличных данных ($G_{\text{табл}} = 0,042$ для $\alpha = 0,97$, $n = 120$ в каждой серии), что подтверждает предположение об однородности дисперсий и высокой воспроизводимости экспериментальных данных.
3. Введены дополнительные критерии оценки потенциальной коррозионной

опасности, позволяющие осуществлять коррозионный мониторинг с учетом состояния макропиттингов: кулонометрический (в активно-пассивном состоянии $Q = 50\text{--}200$ мкКл, в локально-активном состоянии $Q > 1000$ мкКл), вольтамперометрический (для активно-пассивного состояния характерно наличие петли на вольтамперной кривой, для локально-активного состояния характерен обратный обход контура вольтамперной кривой) и спектрально-частотный (активно-пассивное состояние определяется в диапазоне $0,05 < k < 0,5$; локально-активное состояние – в диапазоне $k > 0,5$).

4. Впервые установлены режимы динамического равновесия процессов зарождения ($f_{\text{зар}}$), развития ($f_{\text{дом}}$) и пассивации макропиттингов в растворе 0,1 М NaCl, характеризующиеся наличием низкочастотных флуктуаций на хронопотенциограммах, которые определили необходимость введения в модель процесса питтинговой коррозии дополнительного состояния «неустойчивая пассивация МП». В условиях нестационарной гальваностатической поляризации ($1\text{--}10$ мкА/см²) для сталей 12Х18Н10Т это $t_{\text{им}} = 10\text{--}25$ с, $t_{\text{п}} = 25\text{--}50$ с, $f_{\text{зар}} = 0,001\text{--}0,009$ Гц; для сталей 08Х22Н6Т $t_{\text{им}} = 10\text{--}50$ с, $t_{\text{п}} = 10\text{--}25$ с, $f_{\text{зар}} = 0,0009\text{--}0,0017$ Гц; для сталей 0Х17Н13М2Т $t_{\text{им}} = 10,50$ с, $t_{\text{п}} = 10$ с, $f_{\text{зар}} = 0,0006\text{--}0,0008$ Гц. В условиях стационарной гальваностатической поляризации ($0,35\text{--}1,5$ мкА/см²) для сталей 12Х18Н10Т $f_{\text{дом}} = 0,001\text{--}0,0026$ Гц; для сталей 08Х22Н6Т $f_{\text{дом}} = 0,0031\text{--}0,0071$ Гц; для сталей 10Х17Н13М2Т $f_{\text{дом}} = 0,0011\text{--}0,0065$ Гц.

5. Разработаны аналитическая и имитационная модели динамики локального растворения сталей в гальваностатических условиях, позволившие рассчитать продолжительность развития процесса до момента появления стабильного питтинга ($\tau_{\text{ст пит}}$) с учетом состояния неустойчивой пассивации макропиттингов по результатам: а) аналитической модели: для стали 08Х22Н6Т $\tau_{\text{ст пит}} = 1659$ с, для стали 12Х18Н10Т $\tau_{\text{ст пит}} = 4958$ с, для стали 10Х17Н13М2Т $\tau_{\text{ст пит}} = 6271$ с; б) по результатам имитационной модели: для стали 08Х22Н6Т $\tau_{\text{ст пит}} = 807$ с, для стали 12Х18Н10Т $\tau_{\text{ст пит}} = 3476$ с, для стали 10Х17Н13М2Т $\tau_{\text{ст пит}} = 4346$ с. Показатель адекватности модели R^2 при $n = 3$ для имитационной модели – 77 %, для

аналитической модели – 80 %. Усреднение результатов АМ и ИМ увеличивают коэффициент достоверности аппроксимации до 97 %. Создано программное обеспечение для реализации алгоритмов, заложенных в основу моделей локального растворения. Впервые установлен коэффициент масштабирования $k_{\text{ст}} = 324,95$ [с/сут], позволивший использовать результаты расчетов по имитационной модели в качестве начальных условий для построения математической модели роста стабильного питтинга.

6. Разработана двумерная математическая модель роста стабильного питтинга включающая образование осадков и солевой пленки с уточнёнными начальными условиями, установленными с применением расчетов и с учетом понятия «макропиттинг». Проведено моделирование процесса питтинговой коррозии в пакете COMSOL Multiphysics (модуль «Коррозия»). Полученные данные количественно согласуются с экспериментальными результатами и данными других авторов, максимальная погрешность расчетов не превышает 10 %. Разработана трехмерная модель развития макропиттинга на основе метода Монте–Карло, когда на фоне развития основного питтинга от устья до дна происходит развитие боковых отростков у его стенок.

7. В результате комплекса проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны научно-технологические основы разработки процесса увеличения стойкости к локальной коррозии нержавеющей сталей за счет электрохимической модификации и плазменного азотирования. Разработана и внедрена в производство комбинированная технология модификации медицинских инструментов, позволяющая интенсифицировать процесс проникновения азота в поверхностный слой и повысить износостойкость и коррозионную стойкость не менее чем в два раза. Газонасыщение, включая азотирование, которое происходит в следующих режимах: $W_i = 40\text{--}130$ эВ, $T_e/T = 60\text{--}100$, $j_i = 1,5\text{--}2,5$ А/м². Получен экономический эффект в размере 7,89 млн руб. от внедрения разработанной технологии на двух предприятиях медико-инструментальной отрасли.

Дальнейшие исследования данной диссертационной работы будут посвящены внедрению и апробации разработанной технологии на изделия медицинского назначения из мартенситных нержавеющей сталей 20Х13, 30Х13, 40Х13, 05Х18, 95Х18, 100Х13М, а также апробация в других отраслях промышленности – химической и машиностроительной.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АМ-аналитическая модель

АПС-активно-пассивное состояние

АР-автоколебательный режим растворения

ВАХ-вольтамперная характеристика

в.э.-вспомогательный электроды

ВЧ-высокочастотный

ВЧИ-высокочастотный индукционный

ГСП-гальваностатическая поляризация

д.э.-дополнительный электрод

ЕП-единичный питтинг

ИМ-имитационная модель

ЛАС-локально-активное состояние

МП-макропиттинг

МУВП-матрица условных вероятностей перехода

НС-нержавеющие стали

НП МП-неустойчивая пассивация МП

ПК-питтинговая коррозия

ПО - программное обеспечение,

ПР-пограничный режим

ПСП-потенциостатическая поляризация

ПС-пассивное состояние

р.э.-рабочий электрод

СА - модель коррозии клеточных автоматов

СЧА-спектрально-частотный анализ

СПМ-спектральная плотность мощности

СП-стабильное питтингообразование

х.с.э.-хлорид серебряный электрод сравнения

ЦПММПС-циклический потенциостатический метод мониторинга пассивного состояния

ZRA-режим амперометрии с нулевым сопротивлением

E -поляризационный потенциал, В

$E_{\text{ок-восс}}$ -окислительно- восстановительный потенциал, В

E_{pit} -потенциалы питтингообразования, В

E_{rr} -потенциал репассивации, В

$E_{\text{рс}}$ и $E_{\text{б}}$ — минимальные гальваностатический и потенциодинамический потенциалы коррозии, В

$\Delta E_{\text{рс}}$ -основной базис питтингостойкости, В

$\Delta E_{\text{гр}}$ и $\Delta E_{\text{б}}$ -дополнительные базисы питтингостойкости, В

$E_{\text{сп}}$ -потенциал образования солевой пленки, В

$E_{\text{ст}}$ -стационарный потенциал, В

$E_{\text{восстFe}}$ -потенциал восстановления железа, В

$E_{\text{порог}}$ -порогового значения потенциала, В

$E_{\text{сog}}$ -потенциал свободной коррозии, В

$E_{\text{min b}}$ -потенциал в ЦПММПС, В

$\Delta E_{\text{min b}}$ -минимальный запас питтингостойкости, В

$E_{\text{рэ}}$ -потенциал рабочего электрода, В

$E_{\text{ср}}$ -среднее значение потенциала, В

$E_{\text{верх гр}}$ и $E_{\text{ниж гр}}$ -потенциалы по верхней и нижней огибающей границы, В

f -частота, Гц

$f_{\text{гран}}$ -граничная частота, Гц

$f_{\text{дом}}$ -доминирующая частота образования макропиттингов, Гц

$f_{\text{зар}}$ и $f_{\text{пас}}$ -частоты зарождения и пассивации макропиттинга, Гц

$f_{\text{хар}}$ -характеристическая частота, Гц

$\overrightarrow{f_{\text{А-П}}^{\text{Л-А}}}$ и $\overleftarrow{f_{\text{А-П}}^{\text{Л-А}}}$ - частоты перехода из ЛАС в АПС от более низких к более высоким частотам и обратно, Гц

$\overleftarrow{f}_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}$ и $\overrightarrow{f}_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}$ - частота перехода из АПС в ЛАС от более высоких к более низким частотам и обратно, Гц

$j_{\text{пасс}}$ - плотность пассивационного тока, А/см²

j_{min} - минимальная плотность тока, А/см²

j_{O_2} - предельная диффузионная плотность тока, А/см²

$j_{\text{пр}}$ - плотность тока, при котором поверхность переходит в ПР, А/см²

$j_{\text{пер}}$ - плотность переменного тока, А/см²

J - поляризующий ток (А) и его плотность j (А/см²)

J_{cor} - ток коррозии (А) и его плотность j_{cor} (А/см²)

$J_{\text{пр}}$ и $J_{\text{обр}}$ - ток прямого и обратного направлений, А

$J_{\text{ср}}$ - среднее значение тока, А

J_{const} и $J_{\text{перем}}$ - постоянный и переменный токи, А

$J_{\text{пит}}$ - ток образования питтингов, А

k - угол кривой спектральной плотности

p - давление, мм.рт.ст

P - вероятность, %

P_{ij} - условная вероятность перехода из i в j -состояние

P_w - мощность, кВт

R_a - среднеарифметическая шероховатость, мкм

t - время, с

$t_{\text{ин}}$ и $t_{\text{пол}}$ - время индукции и поляризации, с

$t_{\text{им}}$ и $t_{\text{паузы}}$ - время импульса и паузы, с

Δt - шаг по времени, с

$t_{\text{ин}}^{\text{по}}$ - индукционный период питтингообразования, с

$t_{\text{ст МП}}$ и $t_{\text{СП}}$ - время формирования стабильного МП и стабильного питтинга, с

Q - количество электричества, Кл

S - площадь поверхности, м²

$S_{\text{акт пит}}$ - площадь поверхности активного питтинга, мкм²

T - температура, С

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сахабиева, Э.В. Медицинские зажимные инструменты / Э. В. Сахабиева, Л. Р. Ахмадишина, А. А. Зайнутдинов [и др.] // Аллея науки. – 2019. – Т. 2, № 5(32). – С. 9 – 18.
2. Добровская, Н.А. Современное состояние развития медико – инструментальной промышленности / Н. А. Добровская // Евразийский юридический журнал. – 2019. – № 3(130). – С. 429 – 432.
3. Воробьев, А. А. Прошлое, настоящее и будущее производства хирургических инструментов в России / А. А. Воробьев, Е. Е. Писарева, Т. Г. Лешина // Вопросы реконструктивной и пластической хирургии. – 2009. – № 4(31). – С. 56 – 58.
4. Костин, К.Б. Исследование поверхности и состава стали марки 12Х18Н10Т с разными типами обработки / К. Б. Костин, Н. В. Горшков, М. А. Викулова, В. О. Лукьянова // Тенденции развития науки и образования. – 2017. – № 28 – 3. – С. 15 – 16. <https://doi.org/10.18411/lj-31-07-2017-37>
5. Сабитов, В. Х. Медицинские инструменты / В.Х. Сабитов // М.: Медицина. – 1985. – С. 175.
6. Muto, I. Microelectrochemical investigation of anodic polarization behavior of CrS inclusions in stainless steels / I. Muto, S. Kurokawa, N. Hara // Journal of the Electrochemical Society. – 2009. – 156(11). – P. 395 – 399. <https://doi.org/10.1149/1.3223997>
7. Williams, D. E. Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion / D. E. Williams, M. R. Kilburn, J. B. Cliff, G. I. N. Waterhouse // Corrosion Science. – 2010. – 52(11). – P. 3702 – 3716. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.021>
8. Yu, X. Micromechanics modeling of skin panel with pitting corrosion for aircraft structural health monitoring / X. Yu, F. Wan and Y. Guo // 2016 IEEE International Conference on Prognostics and Health Management (ICPHM). – 2016. – P. 1 – 8. <https://doi.org/10.1109/ICPHM.2016.7542831>

9. Maureen, W. Corrosion – Related Accidents in Petroleum Refineries: Lessons learned from accidents in EU and OECD countries / W. Maureen, V. A. Lisa, V. W. Lorenzo // Publications Office of the European Union. – 2013. – P. 254. <https://doi.org/10.2788/37964>
10. Seifert, M. New Developments in Martensitic Stainless Steels Containing C + N /M. Seifert, S. Siebert, S. Huth, W. Theisen, H. Berns // Steel Research International. – 2015. – 86. – P. 1508 – 1516. <https://doi.org/10.1002/srin.201400503>
11. Kant, R. Corrosion Monitoring and Control in Aircraft: A Review / R. Kant, P. S. Chauhan, G. Bhatt, S. Bhattacharya // Springer, Singapore. – 2019. – P.39 – 53. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3290-6_3
12. ГОСТ 5632 – 2014 Нержавеющие стали и сплавы коррозионно – стойкие, жаростойкие и жаропрочные. – М.: Стандартинформ, 2014. – 10 с.
13. Bhadeshia, H. Steels: Microstructure and Properties / H. Bhadeshia, R. Honeycombe // Microstructure and Properties. Butterworth – Heinemann – 2017. – P. 124 – 129. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8084-4.X5000-6>
14. Латыпова, Д. Р. Защита от питтинговой коррозии колонны гидроочистки дизельного топлива/ Д. Р. Латыпова, К. Н. Дайрова // Нефтегазопереработка – 2017. – 2017. – С. 209 – 210.
15. Щербаков, А. И. Питтинговая коррозия дуплексной стали 08X21H6M2T в нейтральной хлоридной среде при производстве калийных удобрений / А. И. Щербаков, И. В. Касаткина, А. С. Паличева [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – № 9. – С. 31 – 36
16. Roth, I. Crack initiation and short crack growth in metastable austenitic stainless steel in the high cycle fatigue regime / I. Roth, M. Kübbeler, U. Krupp, C – P. Fritzen// Procedia Engineering. – 2010. – 2(1). – P. 941 – 948. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.03.102>
17. Niederhofer, P. Influence of conventional and powder – metallurgical manufacturing on the cavitation erosion and corrosion of high interstitial CrMnCN austenitic stainless

- steels / P. Niederhofer, L. Richrath, S. Huth, W. Theisen // *Wear*. – 2016. – V. 360 – 361. P. 67 – 76. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.04.017>
18. Wijesinghe, T .L. S. L. Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions / T. L. S. L. Wijesinghe, D. J. Blackwood // *Corrosion Science*. – 2007. – 49(4). – P. 1755 – 1764. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.025>
19. Stewart, J. The Initiation of Pitting Corrosion on Austenitic Stainless Steel – on the Role and Importance of Sulfide Inclusions / J. Stewart, D. E. Williams // *Corrosion Science*. – 1992. – 33(3). – P. 457 – 463. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(92\)90074-D](https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90074-D)
20. Park, J.O. Local pH measurements during pitting corrosion at MnS inclusions on stainless steel / J. O. Park, H. Bohni // *Electrochemical and Solid State Letters*. – 2000. – 3(9). P. 416417. <https://doi.org/10.1149/1.1391164>
21. Williams, D. E. Elucidation of a trigger mechanism for pitting corrosion of stainless steels using submicron resolution scanning electrochemical and photoelectrochemical microscopy / D. E. Williams, T. F. Mohiuddin, Y. Y. Zhu // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – 145(8). – P. 2664 – 2672. <https://doi.org/10.1149/1.1838697>
22. Lott, S.E. The Role of Sulfide Inclusions on Initiation of Crevice Corrosion of Stainless Steel / S. E. Lott, R. C. Alkire // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1988. – 135(8). – P. 355 – 355. <https://doi.org/10.1149/1.2096896>
23. Muto, I. Microelectrochemical measurements of dissolution of MnS inclusions and morphological observation of metastable and stable pitting on stainless steel / I. Muto, Y. Izumiyama, N. Hara // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2007. – 154(8). – P. 439 – 444. . <https://doi.org/10.1149/1.2745639>
24. Krawiec, H. Dissolution of chromium – enriched inclusions and pitting corrosion of resulfurized stainless steels / H. Krawiec, et al. // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2006. – 37. – P. 1541 – 1549. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0098-7>

25. Krawiec, H. Influence of the dissolution of MnS inclusions under free corrosion and potentiostatic conditions on the composition of passive films and the electrochemical behaviour of stainless steels / H. Krawiec, et al. // *Electrochimica Acta*. – 2006. – 51(16). – P. 3235 – 3243. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.015>
26. Chiba, A. A Microelectrochemical System for In Situ High – Resolution Optical Microscopy: Morphological Characteristics of Pitting at MnS Inclusion in Stainless Steel / A. Chiba, et al. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – 159(8). – P. 341 – 350. . <https://doi.org/10.1149/2.054208jes>
27. Alaba, P. A. Unveiling corrosion behavior of pipeline steels in CO₂ – containing oilfield produced water: towards combating the corrosion curse / P. A. Alaba // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2020. – V. 45. – №. 3. – P.239 – 260. <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1588706>
28. Muto, I. Microelectrochemical investigation on pit initiation at sulfide and oxide inclusions in type 304 stainless steel / I. Muto, D. Ito, N. Hara // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2009. 156 (2). – P. 55 – 61. <https://doi.org/10.1149/1.3033498>
29. Schmuki, P. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion / P. Schmuki, et al. // *Corrosion Science*. – 2005. – 47(5). – P. 1239 – 1250. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.023>
30. Zheng, S. Mechanism of (Mg, Al, Ca) – oxide inclusion – induced pitting corrosion in 316L stainless steel exposed to sulphur environments containing chloride ion / S. Zheng, et al. // *Corrosion Science*. – 2013. – 67(0). – P. 20 – 31. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.044>
31. Ernst, P. Explanation of the effect of high chloride concentration on the critical pitting temperature of stainless steel / P. Ernst, R. C. Newman // *Corrosion Science*. – 2007. – 49(9). – P. 3705 – 3715. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.026>
32. Cuevas – Arteaga, C. Pitting Corrosion Damage for Prediction Useful Life of Geothermal Turbine Blade / C. Cuevas – Arteaga, J. A. Rodriguez, C. M. Clemente, J.M. Rodríguez // *American Journal of Mechanical Engineering*. – 2014. – 2(6). – P. 164 – 168. <https://doi.org/10.12691/ajme-2-6-3>

33. Loto, R. T. Pitting corrosion evaluation and inhibition of stainless steels: A review. / R. T. Loto // *Journal of Materials and Environmental Science*. – 2015. – 6(10). – P. 2750 – 2762. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/2/022088>
34. Kashani, F. R. Improving the localized corrosion resistance of 304 stainless steel in Hall solution by adsorption of molybdate ions: Interaction mechanisms at the interface using molecular dynamics simulation and electrochemical noise analysis / F. R. Kashan, M. Rezaian, F. R. Kashan, M. Rezaian // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – V. 647. – P. 129085 – 129095. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129085>
35. Kant, R., Corrosion Monitoring and Control in Aircraft: A Review / R. Kant, P. S. Chauhan, G. Bhatt, S. Bhattacharya // Springer, Singapore. – 2019. – P.39 – 53. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3290-6_3
36. Caine's, S. Analysis of pitting corrosion on steel under insulation in marine environments / S. Caine's, F. Khan, J. Shirokoff // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2013. – V.26. – P. 1466 – 1483. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2013.09.010>
37. Колотыркин, Я. М. Основы теории развития питтингов / Я. М. Колотыркин, Ю. А. Попов, Ю. В. Алексеев // *Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии*. – 1982. – Т.9. – С.88 – 138.
38. Томашов, Н. Д. Питтинговая коррозия / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова // *Коррозия и коррозионностойкие сплавы*. – Металлургия. – 1973. – С.72 – 97.
39. Кеше, Г. Питтинговая коррозия / Г. Кеше // *Коррозия металлов: Пер. с нем.* – Металлургия. – 1984. – 282 с.
40. Розенфельд, И. Л. Коррозия и защита металлов: (Локальные коррозионные процессы) / И. Л. Розенфельд // Металлургия. – 1970. – 248 с.
41. Замалетдинов, И. И. О питтингообразовании на пассивных металлах/ И. И. Замалетдинов // *Защита металлов*. – 2007. – Т.43. – №5. – С. 40 – 46.

42. Таранцева, К. Р. К вопросу выбора критерия питтингостойкости нержавеющей сталей / К. Р. Таранцева, В. С. Пахомов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 301-307.
43. Рыбалка, К. В. Влияние растворенного кислорода на скорость коррозии нержавеющей стали в растворе хлорида натрия / К. В. Рыбалка, Л. А. Бекетаева, А. Д. Давыдов // Электрохимия. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 245 – 249.
<https://doi.org/10.1134/S0424857018130479>
44. Soltis, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials / J. Soltis // Corrosion Science. – 2015. – 90. – P. 5 – 22.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.006>
45. Bhandari, J. Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures – a technical review/ J. Bhandari, F. Khan, R. Abbassi, V. Garanniya, R. Ojeda //Journal of Loss Presevention in the process industries . – 2015. – 37, P. 39 – 62.
<https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.06.008>
46. Baroux, B. The kinetics of pit generation on stainless steels/ B. Baroux // Corros. Sci. – 1988. – V.28. – N.10. – P.969 – 986.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.8.91>
47. Jinlong, L. Electrochemical investigation of passive film in predeformation AISI 304 stainless steels/ L. Jinlong, L. Hongyun // Applied Surface Scienceю. – 2012 – 263(0). – P. 29 – 37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.058>
48. Saadawy, M. Kinetics of Pitting Dissolution of Austenitic Stainless Steel 304 in Sodium Chloride Solution/ M. Saadawy // ISRN Corrosion. – 2012. – P.332.
<https://doi.org/10.5402/2012/916367>
49. Szklarska – Smialkowska, Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film / Z. Szklarska – Smialowska // Corrosion Science. – 2002. – 44(5). – P. 1143 – 1149. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00113-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00113-5)
50. Burstein, G. T. Understanding Localized Corrosion through Electrochemical Measurements/ G. T. Burstein //ECS Transactions. – 2007. – 3(31). – P. 193 – 204.
<https://doi.org/10.1149/1.2789227>

51. González – García, Y. Imaging metastable pits on austenitic stainless steel in situ at the open – circuit corrosion potential/ Y. González – García, et al. // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – 6(7). – P. 637 – 642. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.04.018>
52. Tang, Y. The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions/ Y. Tang, et al., // *Corrosion Science*. – 2014. – 80(0). – P. 111 – 119. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.015>
53. Moayed, M. H. Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature/ M. H. Moayed and R.C. Newman // *Corrosion Science*. – 2006. – 48 (4). – P. 1004 – 1018. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.03.002>
54. Ameri, M. Critical conditions for pit initiation and growth of austenitic stainless steels/ M. Ameri, et al., // *Corrosion Science*. – 2015. – 92(0). – P. 209 – 216. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.12.006>
55. Ernst, P. Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics / P. Ernst, R. C. Newman // *Corrosion Science*. – 2002. – 44(5). – P. 927 – 941. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00133-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00133-0)
56. Laycock, N. J. Metastable pitting and the critical pitting temperature/ N. J. Laycock, M. H. Moayed and R. C. Newman // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – 145(8). – P. 262 – 268.
57. Tian, W. Metastable pitting corrosion of 304 stainless steel in 3.5 % NaCl solution/ W. Tian, et al. // *Corrosion Science*. – 2014. – 85. – P.372 – 379. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.033>
58. Zuo, Y. The aspect ratio of surface grooves and metastable pitting of stainless steel / Y. Zuo, H. T. Wang, and J. P. Xiong // *Corrosion Science*. – 2002. – 44(1). – P. 25 – 35. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00039-7)
59. Grachev, V. A. Mechanism of pitting corrosion protection of metals and alloys/ V. A. Grachev, A. Y. Rozen, G. V. Kozlov, A. A. Rozen // *Orient. J. Chem*. – 2016. – 32(2). – P.845 – 850. <https://doi.org/10.13005/ojc/320209>

60. Hoar, T. P. Breakdown of Passivity of Stainless Steel by Halide Ions/ T. P. Hoar and W. R. Jacob// Nature. – 1967. – 216 (5122). – P. 1299. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0861512jes>
61. Pickering, Hw .Mechanism of Localized Corrosion of Iron and Stainless – Steel I / Hw. Pickering and Rp .Frankenthal // Electrochemical Studies .Journal of the Electrochemical Society. – 1972. – 119 (10). – P. 1297 – 1305. <https://doi.org/10.1149/1.2403982>
62. Isaacs, H. S. Behavior of Resistive Layers in Localized Corrosion of Stainless Steel/ H. S. Isaacs// Journal of the Electrochemical Society. – 1973. – 120(11). – P. 1456 – 1462. <https://doi.org/10.1149/1.2403283>
63. Rao, K. S. Pitting corrosion of heat – treatable aluminium alloys and welds a review/ K. S. Rao and K. P. Rao//Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2004. – 57 (6). – P. 593 – 610.
64. Luo, W. Pitting corrosion prediction based on electromechanical impedance and convolutional neural networks / W. Luo et al. // Structural Health Monitoring. – 2023. – V. 22. – №. 3. – P. 1647 – 1664. <http://dx.doi.org/10.1177/14759217221109944>
65. Harb, J. N. The effect of fluid flow on growth of single corrosion pits / J. N. Harb, R. C. Alkire // Corros. Sci. – 1989. – V.29. – N.1. – P.31 – 43. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90078-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90078-4)
66. Rayment, T. Characterisation of salt films on dissolving metal surfaces in artificial corrosion pits via in situ synchrotron X – ray diffraction / T. Rayment, et al. // Electrochemistry Communications. – 2008. – 10(6). – P. 855 – 858. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.03.018>
67. Reiser, D. B. The measurement of shape change during early stages of corrosion pit growth/ D. B. Reiser and R. C. Alkire // Corrosion Science. – 1984. – 24(7). – P. 579 – 589. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90076-3](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(84)90076-3)
68. Sato, N. The Stability of Localized Corrosion/ N. Sato//Corrosion Science. – 1995. – 37(12). – P. 1947 – 1967. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00076-V](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00076-V)

69. Лихачев, В. А. Исследование влияния нитрат – ионов на питтинговую коррозию нержавеющей сталей в 3 % – м растворе NaCl / В. А. Лихачев, М. С. Бобро // Общество. Наука. Инновация (НПК – 2020). – 2020. – С. 119 – 125.
70. Яровчук, А. В. Питтинговая коррозия холоднодеформированной нержавеющей стали 12Х18Н10Т/ А. В. Яровчук, О. П. Максимкин, К. В. Цай, С. В. Рубан // Вестник НЯЦ РК выпуск. – 2014. – 1. – С.38 – 44.
71. Замалетдинов, И. И. О характеристических потенциалах питтинговой коррозии компактных и порошковых сталей / И. И. Замалетдинов, И. Н. Барышников // Коррозия: материалы, защита. – 2016. – № 5. – С. 7 – 14.
72. Frankel, G. S., Pitting corrosion of metals a review of the critical factors / G. S. Frankel // Journal of the Electrochemical Society. – 1998. – 145(6). – P. 2186 – 2198.
<https://doi.org/10.1002/chin.199832307>
73. Ergun, M. Mathematical model for pitting potential of Fe 16 % chromium steel / M. Ergun, M. Balbasi // Corrosion Science. – 1994. – V. 36, N.9. – P. 1569 – 1574.
[https://doi.org/10.1016/0010-938x\(94\)90053-1](https://doi.org/10.1016/0010-938x(94)90053-1)
74. Чеховский, А. В. Влияние скорости движения среды, концентрации ионов активаторов и температуры на питтингообразование / А. В. Чеховский, Е. Я. Буриан // Электрохимия. – 1990. – Т.26. – С.1621 – 1626.
75. Таранцева, К. Р. Модели и методы прогноза питтинговой коррозии / К. Р. Таранцева // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 1. – С. 98 – 106.
76. Рейнгеверц, М. Д. Распределение коррозионного процесса в узком металлическом канале конечной длины / М. Д. Рейцгеверц, И. В. Парпуц, А. М. Сухотин // Электрохимия. – 1980. – Т. 16. С. 41 – 45.
77. Сухотин, А. М. О кинетике роста питтингов / А. М. Сухотин, М.Д. Рейцгеверц // Защита металлов. – 1984. – Т.20. – №4. – С.426 – 429.
78. Рейнгеверц, М. Д. Закономерности неравномерного анодного растворения металлов в зазорах и каналах. Учет изменения концентрации раствора / М. Д. Рейцгеверц, А. М. Сухотин // Электрохимия. – 1981. – Т. 20. С. 1543 – 1547.

79. Sharland, S. M. A mathematical model of crevice and pitting corrosion / S. M. Sharland // Corrosion Science. – 1988. – V. 28, No. 6. – P. 621 – 630. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90027-3)
80. Walton, J. A numerical model of crevice corrosion for passive and active metals / J. Walton, G. Cragolino, S. Kalandros // Corros Sci. – 1996. – 38. P. 1 – 18. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00107-2](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00107-2)
81. Sharland, S. M. A Finite – element model of the propagation of corrosion crevices and pits / S. M. Sharland, C. P. Jackson, A. J. Diver // Corrosion Science. – 1989. – 29(9). – P. 1149 – 1166. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90051-6)
82. Turnbull, A. A model of crack electrochemistry for steels in the active state based on mass transport by diffusion and ion migration / A. Turnbull, J. G. N. Thomas // Journal of Electrochemical Society. – 1982. – 129(7). – P. 1412 – 1422. <https://doi.org/10.1149/1.2124176>
83. Scheiner, S. Finite volume model for diffusion – and activation – controlled pitting corrosion of stainless steel / S. Scheiner, C. Hellmich // Comput Methods Appl Mech Eng 2009. – 198. – P. 2898 – 2910. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cma.2009.04.012>
84. Ernst, P. Pit growth studies in stainless steel foils. II. Effect of temperature, chloride concentration and sulphate addition / P. Ernst, R. Newman // Corros. Sci. – 2002. – 44. – P. 943 – 954. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00134-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00134-2)
85. Cui, J. Numerical study of stainless steel pitting process based on the lattice Boltzmann method. / J. Cui, F. Yang, T – H. Yang, G – F. Yang // Int J Electrochem Sci. – 2019. – 14. – P. 1529 – 1545. <http://dx.doi.org/10.20964/2019.02.47>
86. Rahmati, AR. Entropic lattice Boltzmann method for microflow simulation / AR. Rahmati, S. Niazi // Nanosci Technol. – 2014. – 5. – P. 153 – 167. <https://doi.org/10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v5.i2.60>
87. Bignold, G. J. Electrochemical Aspects of Stress Corrosion of Steels in Alkaline Solutions/ G. J. Bignold // Corrosion. – 1972. – V. 28. – P. 307 – 309. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-28.8.307>

88. Попов, Ю. А. Гидродинамический аспект теории процессов переноса в питтинге / Ю. А. Попов, Ю. В. Алексеев, Я. М. Колотыркин // Электрохимия, 1979. – Т. 15. № 6. – С. 898 – 903.
89. Gartland, P. O. Modeling of crevice corrosion in proceedings of Corrosion / P. O. Gartland // Denver. – 1996. – P.33 – 36.
90. Szklarska – Smialowska, Z. Pitting Corrosion of Metals / Z. Szklarska – Smialowska // NACE (National Association of Corrosion Engineers). – 1986. – P.221 – 223.
91. Mousson, J. L. Use of a general purpose finite element package for modeling of crevice corrosion / J. L. Mousson, B. Vuillemin, R. Oltra, R. A. Cottis // Corrosion. – 2004. – P. 40 – 66.
92. Perez, N. Electrochemistry and Corrosion Science / N. Perez // Kluwer Academic Publisher. – 2004. – P.233 – 235. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-24847-9>
93. Sharland, S. M. A mathematical model of crevice and pitting corrosion – I. The physical model / S. M. Sharland, P. W. Tasker // Corrosion Science. – 1988. – 28(6). – P. 603 – 620. [https://doi.org/10.1016/0010-938x\(88\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0010-938x(88)90027-3)
94. Krouse, D. Modelling pitting corrosion of stainless steel in atmospheric exposures to chloride containing environments / D. Krouse, N. Laycock, C. Padovani // Corros Eng Sci Techn. – 2014. – 49. – P. 521 – 528. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000221>
95. Laycock, NJ. Computer simulation of pitting corrosion of stainless steels / NJ Laycock, D. P. Krouse, S. C. Hendy, D. E. Williams // Electrochem Soc Interface. – 2014. – 23. – P. 65 – 71. <https://doi.org/10.1149/2.F05144IF>
96. Ghahari, M. Synchrotron X – ray radiography studies of pitting corrosion of stainless steel: extraction of pit propagation parameters / M. Ghahari, D. Krouse, N. Laycock, T. Rayment, C. Padovani, M. Stampanoni, F. Marone, R. Mokso, AJ. Davenport // Corros Sci. – 2015. – 100. – P. 23 – 35. <https://doi.org/10.5167/uzh-120689>
97. Malki, B. Study of the metastable pitting of stainless steels by computer simulations. in COMSOL Multiphysics User's Conference / B. Malki, B. Baroux // Grenoble. France: COMSOL Multiphysics. – 2005. P. 325 – 329.

98. Blondel, P. Introduction to the modelling of crevice corrosion with Femlab / P. Blondel, G. Girardin // COMSOL's Multiphysics User's Conference. – Paris. – 2005. – P.125 – 129.
99. Stroe, M. Propagation of localised corrosion: FEM Approach / M. Stroe, R. Oltra, B. Vuillemin, G. Girardin // COMSOL Multiphysics Users Conference. Grenoble. France: COMSOL Multiphysics. – 2007. – P.156 – 159.
100. Krawiec, H. Numerical modelling of the electrochemical behaviour of metallic alloys based upon experimental measurements at the macro – and microscale / H. Krawiec, V. Vignal, R. Akid // COMSOL User's Conference. – Grenoble. – 2007. – P.234 – 239. <https://doi.org/10.1002/sia.2753>
101. Amri, J. Numerical simulation of a single corrosion pit in CO₂ and acetic acid environments / J. Amri, E. Gulbrandsen, R. P. Nogueira // Corrosion Science. – 2010. – 52. – P. 1728 – 1737. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.010>
102. Zhao, J, Construction of a peridynamic model for transient advection – diffusion problems / J Zhao, Z Chen, J Mehrmashhadi, F. Bobaru // Int J Heat Mass Transfer. – 2018. – 126. – P. 1253 – 1266. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.06.075>
103. Marzban, B. A multiphysics computational framework for understanding cell and microtissue morphogenesis / B. Marzban // PhD thesis. – University of Rhode Island. – 2018. – P.124 – 126. <https://doi.org/10.23860/diss-marzban-bahador-2018>
104. Vagbharathi, A. An extended finite – element model coupled with level set method for analysis of growth of corrosion pits in metallic structures / A Vagbharathi, S. Gopalakrishnan // Proc. R. Soc. A. – 2014. – 470. – P.201 – 204. [https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.891 – 892.254](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.891-892.254)
105. Stafiej, J. Corrosion – passivation processes in a cellular automata based simulation study / J. Stafiej, D. di Caprio, Ł. Bartosik // J. Supercomput. – 2013. – 65. – P. 697 – 709. <https://doi.org/10.1007/s11227-013-0933-8>
106. Di Caprio, D. Morphology of corroded surfaces: contribution of cellular automaton modelling // J. Stafiej, D. Di Caprio, Ł. Bartosik // Corros Sci. – 2011. – 53. – P. 418 – 425. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.052>

107. Di Caprio, D. 3D cellular automata simulations of intra and intergranular corrosion / D. Di Caprio, J. Stafiej, G. Luciano, L. Arurault // Corros Sci. – 2016. – 112. – P. 438 – 450. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.028>
108. Chen, Z. Peridynamic modeling of pitting corrosion damage / Z. Chen, F. Bobaru // J. Mech. Phys. Solids. – 2015. – 78. – P.352 – 381. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2015.02.015>
109. Liu, R. Cellular automata study of the combined effects of passive film breakdown and repassivation on metastable pits on sputtered nanocrystalline stainless steel / R. Liu, T. Li, L. Liu, Y. Cui, EE. Oguzie, Y. Li, F. Wang // J Electrochem Soc. – 2019. – 166. – P.91 – 100. <https://doi.org/10.1149/2.0921904jes>
110. Rusyn, B. Modeling of the evolution of corrosion pitting with the use of cellular automata / B. Rusyn, R. Tors’Ka, AY. Pokhmurs’kyi // Mater Sci. – 2015. – 50. – P.706 – 713. <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9775-2>
111. Yavas, D. Nanoindentation study of corrosion – induced grain boundary degradation in a pipeline steel / D Yavas, P. Mishra, A. Alshehri, P. Shrotriya, KR. Hebert, AF. Bastawros // Electrochem Commun. – 2018. – 88. – P. 88 – 92. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.02.001>
112. Jafarzadeh, S. Peridynamic modeling of intergranular corrosion damage / S. Jafarzadeh, Z. Chen, F. Bobaru // J Electrochem Soc. – 2018. – 165. – P.362 – C374. <https://doi.org/10.1149/2.0821807jes>
113. Jafarzadeh, S. Predictive peridynamic 3D models of pitting corrosion in stainless steel with formation of lacy covers / S. Jafarzadeh, Z. Chen, F. Bobaru // CORROSION 2019. NACE International. – 2019. – P. 133 – 174. <https://doi.org/10.1149/MA2019-01/16/999>
114. Chen, Z. Peridynamic mechano – chemical modeling of stress corrosion cracking / Z. Chen, S. Jafarzadeh, S. Li, F. Bobaru, Q. Qian // Proceedings IRF2018: 6th International Conference Integrity – Reliability Failure. Lisbon. Portugal. – INEGI/FEUP. – 2018. – P. 299 – 300.

115. Le, Q. Surface corrections for peridynamic models in elasticity and fracture / Q. Le, F. Bobaru // *Comput Mech.* – 2018. – 61. – P. 499 – 518. <https://doi.org/10.1007/s00466-017-1469-1>
116. Chadwick, AF. Numerical modeling of localized corrosion using phase – field and smoothed boundary methods / AF Chadwick, JA Stewart, RA Enrique, S Du, K. Thornton // *J Electrochem Soc.* – 2018. – 165. – P. 633 – 646. <https://doi.org/10.1149/2.0701810jes>
117. Tsuyuki, C. Phase – field modeling for pH – dependent general and pitting corrosion of iron / C. Tsuyuki, A. Yamanaka, Y. Ogimoto // *Sci Rep.* – 2018. – 8. – P.127 – 129. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31145-7>
118. Ansari, TQ. Phase – field model of pitting corrosion kinetics in metallic materials / TQ Ansari, Z Xiao, S Hu, Y Li, J – L Luo, S – Q. Shi // *Comp Mater.* – 2018. – 4. – P. 38 – 45. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0089-4>
119. Xu, Z. Elastic vortices and thermally – driven cracks in brittle materials with peridynamics / Z Xu, G Zhang, Z Chen, F. Bobaru // *Int J Fracture.* – 2018. – 209. – P. 203 – 222. <https://doi.org/10.1007/s10704-017-0256-5>
120. Geelen, RJ. A phase – field formulation for dynamic cohesive fracture / RJ Geelen, Y Liu, T Hu, MR Tupek, JE. Dolbow // *Comput Methods Appl Mech Eng.* – 2019. – 348 – P. 680 – 711. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1809.09691>
121. Shibata, T. Death and birth stochastic process in pitting corrosion of 17Cr ferritic stainless steels/ T. Shibata , T. Takeyma // *Metal. Corros.* – 1981. – V.1. – P.146 – 151. <https://doi.org/10.1149/05031.0013ecst>
122. Provan, J.W. Development of a Markov description of pitting corrosion/ J.W. Provan, E.S. Rodrigues // *Corrosion (USA).* – 1989. – V.45, N.3. – P.173 – 192. <https://doi.org/10.5006/1.3292074>
123. Valor, A. Stochastic modeling of pitting corrosion: A new model for initiation and growth of multiple corrosion pits / A. Valor, F. Caleyó, L. Alfonso, D. Rivas, J. Hallen // *Corrosion Science.* – 2007. – V.49. – P. 559 – 579. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.049>

124. Macdonald, D. D. The point defect model for the passive state/ D. D. Macdonald // Journal of the Electrochemical Society. – 1992. – T. 139. – №. 12. – P. 34 – 36. <https://doi.org/10.1149/1.2069096>
125. Williams, D. E. Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels. Modeling of the initiation and growth of pits at constant potential / D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann // J. Electro – chem. Soc. – 1985. – V.132, № 8. – P. 1804 – 1811. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.034>
126. Mola, E. E. Stochastic approach for pitting corrosion modeling. I. The case of quasi – hemispherical pits / E. E. Mola, B.Mellein, E. M. Rodriguez, J. I. Vicenta, R. C. Salvarezza // J. Electrochem. Soc. – 1990. – V.137. – 5. – P. 1384 – 1391. <https://doi.org/10.1149/1.2086678>
127. Zhang, G. Supershear damage propagation and sub – Rayleigh crack growth from edge – on impact: a peridynamic analysis / G. Zhang, GA. Gazonas, F. Bobaru // Int J Impact Eng. – 2018. – 113. – P.73 – 87. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2017.11.010>
128. Vuillemin, B. Consideration of the formation of solids and gases in steady state modelling of crevice corrosion propagation / B. Vuillemin, R. Oltra, R. Cottis, D. Crusset // Electrochimica Acta. – 2007. – V.52. – P. 7570 – 7576. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.036>
129. Turnbull, A. Mathematical modelling of the electrochemistry in corrosion fatigue cracks in steel corroding in marine environments / A. Turnbull // Corrosion Science. – 1987. – 27(V.12). – P. 1323 – 1350. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90027-2)
130. Chen, Z. Peridynamic functionally graded and porous materials: modeling fracture and damage / Z. Chen, S. Niazi, G. Zhang, F. Bobaru // Voyiadjis GZ, editor. Handbook of Nonlocal Continuum Mechanics for Materials and Structures. – Springer. – 2019. – P. 1353 – 1387. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58729-5_36
131. Mehrmashhadi, J. The effect of solder joint microstructure on the drop test failure – a peridynamic analysis / J. Mehrmashhadi, Y. Tang, X. Zhao, Z. Xu, JJ. Pan, Q. Van Le, F.Bobaru // IEEE Trans Compon Packaging Manuf Technol. – 2019. – 9. – P. 58 – 71. <https://doi.org/0.1109/TCPMT.2018.2862898>

132. Turnbull, A. A theoretical evaluation of the influence of mechanical variables on the concentration of oxygen in a corrosion fatigue crack / A. Turnbull // *Corrosion Science*. – 1982. – 22(V.9). – P. 877 – 893. [https://doi.org/10.1016/0010-938x\(82\)90083-x](https://doi.org/10.1016/0010-938x(82)90083-x)
133. Bažant, ZP. Nonlocal integral formulations of plasticity and damage: survey of progress / ZP. Bažant, M. Jirásek // *J Eng Mech*. – 2002. – 128. – P. 1119 – 1149. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9399\(2002\)128:11\(1119\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(2002)128:11(1119))
134. Маннапов, Р.Г. Оценка надежности химического и нефтяного оборудования при поверхностном разрушении / Р. Г. Маннапов / М.: Циитихимтемаш. – 1988. – 41 с.
135. Розенфельд, И. Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн, К. А. Жигалова // – М.: Химия. – 1987. – 224 с.
136. ГОСТ 9.912 – 89. Стали и сплавы коррозионно – стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. Сб. ГОСТов. – М.: Издательство стандартов. – 1993. – 18 с.
137. Бурлов, В. В. Оценка стойкости стали 12Х18Н10Т к питтинговой коррозии в растворах, моделирующих конденсаты пропаривания установок НПЗ / В. В. Бурлов, Т. П. Парпуц, А. И. Алцыбеева [и др.] // *Коррозия: материалы, защита*. – 2009. – № 6. – С. 18 – 26.
138. Gudić, S. Corrosion behavior of different types of stainless steel in PBS solution / S. Gudić, A. Nagode, K. Simic, L. Vrsalovic. // *Sustainability*. – 2022. – Т. 14. – №. 14. – С. 8935. <https://doi.org/10.3390/su14148935>
139. Быков, А. В. Физические методы исследования: учеб. пособие / А. В. Быков, Г. Н. Демиденко, В. Ю. Долуда, Э. М. Сульман. – 1 – е изд. Тверь: ТГТУ, 2010. – 160 с.
140. Маттссон, Э. Электрохимическая коррозия. Пер. со шведск. / Под ред. Колотыркина Я.М. – М.: Металлургия. 1991. – С. 150.

141. Leiva – García, R. Role of Modern Localised Electrochemical Techniques to Evaluate the Corrosion on Heterogeneous Surfaces / R. Leiva – García, R. Sánchez – Tovar, C. Escrivà – Cerdán, J. García – Antón // *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*. – 2014. – Т. 2. – №. 39. – P. 12 – 21.
<https://doi.org/10.5772/57204>
142. Таранцева, К. Р. К вопросу выбора критерия питтингостойкости нержавеющей сталей / К. Р. Таранцева, В. С. Пахомов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2010. – Т. 46. – №. 3. – С. 301 – 307.
<https://doi.org/110.1134/S2070205110030123>
143. Латыпова, Д. Р. Влияние электродного потенциала на глубину проникновения питтинговой коррозии в поверхностные структуры плакированной стали / Д. Р. Латыпова, О. Р. Латыпов, Д. Е. Бугай // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2018. – Том 10, № 3. – С. 167 – 178.
144. Baboian, R. Corrosion test and standards: application and interpretation / R. Baboian // *ASTM international*. – 2005. – P. 211 – 220.
<https://doi.org/10.1002/maco.200690120>
145. Lasia, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications / Luo J.L., Hileman Jr., Ives M.B. // *New York: Springer*. – 2014. – P. 365 – 367.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>
146. Давыдов, А. Д. Закономерности процесса питтингообразования на стали 20Х13 в хлоридных растворах / А. Д. Давыдов, В. С. Шалдаев // *Электрохимия*. – 2006. – Т. 42. – №. 2. – С. 142 – 150.
147. Лихачев, В. А. Исследование питтинговой коррозии нержавеющей сталей в растворе NaCl / В. А. Лихачев, М. В. Сметанина, М. А. Тупицин // *Общество. Наука. Инновации (НПК – 2018)*. – 2018. – С. 345 – 350.
148. Mansfeld F. Analysis and interpretation of EIS data for metals and alloys / F. Mansfeld // *Technical Report 26*. – Solartron Ltd. – 1999. – P. 25 – 35.

149. Mansfeld, F. Detection of pitting with electrochemical impedance spectroscopy / F. Mansfeld, H. Shih // J. Electrochem. Soc. – 1988. – V.135. – No 5. – P.1171 – 1172. <https://doi.org/10.1149/1.2095910>
150. Macdonald, D. D. Some personal adventures in passivity—a review of the point defect model for film growth / D. D. Macdonald // Russian Journal of Electrochemistry. – 2012. – 48(3). – P. 235 – 258. <https://doi.org/10.1134/S1023193512030068>
151. Valor, A. Markov chain models for the stochastic modeling of pitting corrosion / A. Valor, F. Caleyó, L. Alfonso, J. C. Velázquez, J. M. Hallen, // Mathematical Problems in Engineering. – 2013. – 13. – P.112 – 118. <https://doi.org/10.1155/2013/108386>
152. Рудюк, М. Ю. Об анализе колебаний потенциала при питтинговой коррозии стали 12X18H10T / М. Ю. Рудюк, А. П. Григорьева, З. Р. Дасаева // Современные методы и средства обработки пространственно – временных сигналов. – 2020. – С. 100 – 105.
153. Klapper, H. S. Environmental factors affecting pitting corrosion of type 304 stainless steel investigated by electrochemical noise measurements under potentiostatic control / H. S. Klapper, J. Goellner, A. Burkert, A. Heyn // Corrosion science. – 2013. – T. 75. – P. 239 – 247. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.005>
154. Kuang, F. Electrochemical Methods for Corrosion Monitoring: A Survey of Recent Patents / Fei Kuang, Jinna Zhang, Changjun Zou, Taihe Shi, Yang Wang, Shihong Zhang , Haiying Xu // Recent Patents on Corrosion Science. – 2010. – V.2. – P. 34 – 39. <https://doi.org/10.2174/1877610801002010034>
155. Jian, Li Determination of Corrosion Types from Electrochemical Noise by Artificial Neural Networks / Li Jian, Kong Weikang, Shi Jiangbo, Wang Ke, Wang Weikui, Zhao Weipu, Zeng Zhoumo // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – № 8. – P. 2365 – 2377. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14315-X](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14315-X)
156. Muniandy, S. V. Multifractal modelling of electrochemical noise in corrosion of carbon steel / S. V. Muniandy, W. X. Chew, C. S. Kan // Corrosion Science. – 2011. – V.53. – P.188 – 200. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.005>

157. Xu, J. L. Potentiostatic Electrochemical Noise Analysis of 2101 Lean Duplex Stainless Steel in 1 mol/L NaCl / J. L. Xu // J. Mater. Sci. Technol. – 2012. – V.28(5). – P. 474 – 480. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60085-1](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60085-1)
158. Loto, C. A. Electrochemical Noise Measurement Technique in Corrosion Research / C. A. Loto // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – V. 7. – P. 9248 – 9270. 10.1016/S1452-3981(23)16195-5
159. Реформатская, И. И. Электрохимический шум как характеристика склонности углеродистых сталей к питтинговой и язвенной коррозии / И. И. Реформатская, А. Н. Подобаев, О. Ю. Артамонов, В. Д. Чибышева // Вестник российских университетов. Математика. – 2013. – Т. 18. – №. 5. – С. 2317 – 2318.
160. 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. – 53(1). – P. 513 – 522. 10.1016/j.corsci.2010.08.008
161. Круткина, Т. Г. Электрохимические исследования локальной коррозии стали 40X13 в условиях различного анионного состава среды / Т. Г. Круткина, Е.Г. Клешина // Вестник Удмуртского университета физика. Химия. – 2011. – № 1. – С.77 – 84.
162. Yang, Z. A Statistical Study on the Effect of Hydrostatic Pressure on Metastable Pitting Corrosion of X70 Pipeline Steel / Z. Yang, B. Kan, J. Li, L. Qiao, A. A. Volinsky, Y. Su, // Materials. – 2017. – 10(11). – P.1307. <https://doi.org/10.3390/ma10111307>
163. Baroux, B. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice / B. Baroux, P. Marcus // CRC Press. – 2012. – P. 422 (Chapter 9).
164. Шалдаев, В. С. Питтингообразование на углеродистой стали в насыщенных растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащих хлорид / В. С. Шалдаев, А. Н. Малофеева, А. Д. Давыдов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2019. – Т. 55. – №. 1. – С. 86 – 92. <https://doi.org/10.1134/S0044185619010200>
165. Трофимов, А. А. Потенциостатическое исследование питтингообразования низколегированных сталей / А. А. Трофимов, О. В. Ярославцева, В. М. Рудой, Н. И.

Останин // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 42. – №. 6. – С. 41 – 48.

166. Рыбалка, К. В. Развитие питтинговой коррозии нержавеющей стали 403 в растворах хлорида натрия / К. В. Рыбалка, В. С. Шалдаев, Л. А. Бекетаева, А. Н. Малофеева, А. Д. Давыдов // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – №. 2. – С. 204 – 212.

167. Томашов, Н. Д. Пассивность и защита металлов от коррозии / Н. Д. Томашов // Наука. – 1965. – 208 с.

168. Yi, Y. Potentiodynamic Polarization Behaviour of AISI Type 316 Stainless Steel in NaCl Solution. / Y. Yi, P. Cho, A. Al Zaabi, Y. Addad, C. Jang, // Corrosion Science. – 2013. – 74. – P. 92 – 97. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.028>

169. Amin, M.A. AC and DC studies of the pitting corrosion of Al in perchlorate solutions / M.A. Amin, S.S. Abd El Rehin, E. F. El Sherbini // Electrochim. Acta. – 2006. – V. 51. – No.22. – P.4754. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.015>

170. Jia, Z. Study on pitting process of 316L stainless steel by means of staircase potential electrochemical impedance spectroscopy / Z. Jia, C. Du, C. Li, Z. Yi, X. Li // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2011. – V. 18. – № 1. – P. 48 – 54. <https://doi.org/10.1007/s12613-011-0398-9>

171. Garcia, C. Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell / C. Garcia, F. Martin, P. de Tiedra // Corros. Sci. – 2008. – 50. – No.4. – P. 1184 – 1191. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.028>

172. Гнеденков, С. В. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда / С. В. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С.6 – 16.

173. Sanatkumar, B. S Corrosion behavior of 18 % Ni M250 grade maraging steel under weld aged condition in hydrochloric acid medium / B. S. Sanatkumar, J. Nayak, AN. Shetty// Chemical Sciences Journal. – 2011. – V.37. – P. 1 – 12. <https://doi.org/10.4152/pea.201301021>

174. Васильев, Р. Б. Метод спектроскопии импеданса для исследования электрофизических свойств материалов / Р. Б. Васильев // Метод. указ. – М. – 2011. – 49 с.

175. Замалетдинов, И. И. О новейших методах изучения процессов питтинговой коррозии / И. И. Замалетдинов, Е. А. Колобова. // Техника. Технологии. Инженерия. — 2017. — № 1 (3). — С. 36 – 45.
176. Большаков, В. И. Разработка методики испытаний коррозионностойких сталей и сплавов на стойкость к питтинговой коррозии / В. И. Большаков, Т. А. Дергач, С.А. Панченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 2013. — №. 1. — С. 69 – 72.
177. Bardin, I. V. Measurement of weak magnetic field of corrosion current of isolated corrosion center / I. V. Bardin, V. A. Bautin, S. A. Gudoshnikov, B. Ya. Ljubimov, N. A. Usov // AIP Advances. – 2015. – Vol. 5. – P. 43 – 45. <https://doi.org/10.1063/1.4907044>
178. Mok, W. Y. Potentiostatic Electrochemical Noise for Corrosion Monitoring: General and Localized Corrosion / W. Y. Mok, J. Dougherty, V. Jovancicevic // CORROSION/2002. – Houston, TX: NACE. – 2002. – P. 23 – 35. <https://doi.org/10.5006/C2002-02335>
179. Menendez, C. M. Quantitative Analysis of Localized Corrosion in the Presence of Corrosion Inhibitors / C. M. Menendez, V. Jovancicevic, W. Y. Mok // CORROSION/2007. – Houston, TX: NACE. – 2007. – P. 07619. [10.5006/C2007-07619](https://doi.org/10.5006/C2007-07619)
180. Saldaña – Robles, Alberto. Influence of ball – burnishing on roughness, hardness and corrosion resistance of AISI 1045 steel / A. Saldaña – Robles, H. Plascencia – Mora, E. Aguilera – Gómez, A. Saldaña – Robles, A. Marquez – Herrera, J. Diosdado – De la Peña // Surface and Coatings Technology. – V. 339. – 2018. – P. 191 – 198. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.013>
181. Rius – Ayra, O. Surface Modification of Metals and Alloys / Rius – Ayra, O.; Llorca – Isern, N. // Coatings. – 2021. – 11. – P. 260. <https://doi.org/10.3390/coatings11020260>
182. Tóth, L. Surface roughness effect in the case of welded stainless steel corrosion resistance / L. Tóth, F. Haraszti, T. Kovács // Acta Materialia Transylvanica – 2018. – V. 1. – №. 1. – P. 53 – 56. <https://doi.org/10.2478/amt-2018-0018>

183. Kovačina, J. Influence of microstructure and roughness level on corrosion resistance of the austenitic stainless steel welded joint / J. Kovačina // *Materials and Corrosion*. – 2021. – V. 72. – №. 7. – P. 1215 – 1231.: [10.1002/maco.202012241](https://doi.org/10.1002/maco.202012241)
184. Ma, F. Y. Corrosive effects of chlorides on metals / F. Y. Ma // *Pitting corrosion*. – 2012. – V. 294. – P. 139 – 78. <https://doi.org/10.5772/32333>
185. Lage, R. The effect of surface treatment and topography on corrosion behavior of EN 1.4404 stainless steel / R. Lage, P. Møller, H. E. Fallesen // *Materials and Corrosion*. – 2015. – 66 (10). – P. 1060 – 1067. <https://doi.org/10.1002/maco.201407854>
186. Ghanavati, S. Effects of surface treatment on corrosion resistance of 304L and 316L stainless steel implants in Hank's solution / S. Ghanavati, M. R. Shishesaz, M Farzam, I. Danaee // *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*. – 2016. – 5 (1). – P. 65 – 72.
187. Bell, T. Surface engineering: past, present, and future / T. Bell // *Surface Engineering*. – 1990. – V. 6. – №. 1. – P. 31 – 40. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/25/1A/045>
188. Bulnes, A. G. Understanding the influence of high velocity thermal spray techniques on the properties of different anti – wear WC – Based Coatings / A. G. Bulnes, V. A. Fuentes, I. G Cano, S. Dosta // *Coatings*. – 2020. – 10. – P.1157. [10.3390/coatings10121157](https://doi.org/10.3390/coatings10121157)
189. Sendino, S. The effect of the laser incidence angle in the surface of L – PDF processed parts / S. Sendino, M Gardon, F. Lartategui, S. Martinez, A. Lamikiz // *Coatings*. – 2020. – 10. – P. 1024. [10.3390/coatings10111024](https://doi.org/10.3390/coatings10111024)
190. Li, Y. Fabrication of zinc substrate encapsulated by Fluoropolyurethane and its drag – reduction enhancement by chemical etching / Y. Li, Z. Cui, Q. Zhu, S. Narasimalu, Z. Dong // *Coatings*. – 2020. – 10. – P. 377. <https://doi.org/10.3390/coatings10040377>
191. Rius – Ayra, O. Non – fluorinated, sustainable, and durable superhydrophobic microarrayed surface for water – harvesting / O. Rius – Ayra, S. Fiestas – Paradela, N. Llorca – Isern // *Coatings*. – 2020. – 10. – P. 314. <https://doi.org/10.3390/coatings10040314>

192. Чигарев, В. В. Способы электроконтактного упрочнения деталей / Чигарев В. В., Цыс Е. А. // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2012. – №. 24. – С. 174 – 178.
193. Исмаилов, А. Г. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов в производстве / А. Г. Исмаилов, О. Назаров, Г. Хасанов // Современные исследования. – 2018. – №. 4. – С. 122 – 125.
194. Назаров, О. К. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов в производстве / О. К. Назаров, О. У. Усупов // Современные технологии в нефтегазовом деле. – 2018. – С. 178 – 182.
195. Никифоров, В. И. Электрофизические и электрохимические методы обработки и технологии в машиностроении. Кн. 1. Электроэрозионные, химические, электрохимические, ультразвуковые методы обработки и методы обработки потоками высокоэнергетических микрочастиц / В. И. Никифоров и др. // Санкт – Петербург. – 2017. – 235 с.
196. Прибытков, Г. А. Синтез композиционных порошков" TiC – связка из сплава NiCrBSi" для наплавки и напыления износостойких покрытий / Г. А. Прибытков и др. // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2018. – №. 2. – С. 43 – 53. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-43-53>
197. Нефедьев, С. П. Порошковый сплав на основе железа для износостойкой наплавки и напыления / С. П. Нефедьев и др. // Москва – 2017. – 214 с.
198. Мантуров, Д. С. Методы повышения износостойкости металлополимерных и металлических трибосистем / Д. С. Мантуров // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. – 2020. – №. 2. – С. 15 – 24.
199. Соснин, Н. А. Плазменные технологии / Н. А. Соснин, С. А. Ермаков, П.А. Тополянский // Москва. – 2013. – 365 с.
200. Pezzato, L. Microstructural and corrosion properties of PEO coated zinc – aluminized (ZA) steel. / L. Pezzato, A. G. Settimi, P. Cerchier, C. Gennari, M. Dabalà,

- K. Brunelli // Coatings. – 2020. – 10. – P. 448.
<https://doi.org/110.3390/coatings10050448>
201. Григорьянц, А. Методы поверхностной лазерной обработки / Григорьянц А. и др. // М.: Высш. шк. – 2021. – 213 с.
202. Moradi, S. Effect of extreme wettability on platelet adhesion on metallic implants: from superhydrophilicity to superhydrophobicity / S. Moradi, N. Hadjesfandiari, S. F. Toosi, J. N. Kizhakkedathu, S. G. Hatzikiriakos // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – 8 (27). – P. 17631 – 17641. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03644>
203. Гладуш, Г. Г. Физические основы лазерной обработки материалов / Г. Г. Гладуш, И. Ю. Смуров // М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2017. – Т. 592. – С. 588
204. Гадалов, В. Н. Описание процесса электроискрового легирования (Обобщенная модель) / Гадалов В. Н. и др. // Известия Юго – Западного государственного университета. – 2016. – №. 4 (21). – С. 58.
205. Кудрявцев, А. Л. Электроискровое легирование металлических поверхностей / А. Л. Кудрявцев, Д. И. Еськов // Научное обеспечение агропромышленного производства. – 2012. – С. 157 – 164.
206. Хисамутдинов, Н. Ф. Электроискровое легирование / Н. Ф. Хисамутдинов // Компьютерная интеграция производства и ИПИ – технологии. – 2021. – С. 522 – 526.
207. Манойло, Е. Д. Газопламенное напыление порошковых покрытий – новые возможности / Е. Д. Манойло, Ф. Е. Онащенко // Порошковая металлургия. – 2017. – С. 213 – 224.
208. Toshioka, N. Surface – modified layer by plasma nitriding using chromium screen / N. Toshioka, A. Nishimoto // Materials Transactions. – 2020. – P. 202 – 208. <https://doi.org/10.2320/matertrans.h-m2020815>
209. Zhu, T. VOCs decomposition via modified ferroelectric packed bed dielectric barrier discharge plasma / T. Zhu et al. // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2011. – V. 39. – №. 8. – P. 1695 – 1700. <https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2158328>

210. Areyiguli, L. Numerical simulation study of NTP on mercury flue gas / L. Areyiguli // Institute of High Energy Physics. – Chinese Academy of Sciences. – 2014. – P.156 – 159. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/615/1/012076>
211. Wei, S. Study on the removal of elemental mercury by activated carbon loaded with sulfur and chlorine compounds / Sun Wei, Yan Naiqiang, Jia Jinping // Environmental Science and Technology. – 2006. – 29(12). – P. 84 – 86. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124229>
212. Yuhan,Y. Bibliometric analysis of mercury pollution prevention and control based on SCI papers / Yang Yuhan; Jin Wei; Liu Liyuan // Journal of Environmental Engineering. – 2019. – 6. – P. 1487 – 1501. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2972030/v1>
213. Xiaomei, Zh. Bibliometric analysis of mercury pollution prevention and control technology based on Chinese journal articles / Zheng Xiaomei; Gu Xinsheng; Qu Na // Journal of Environmental Engineering. – 2019. – 6. – P. 1502 – 1512. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2972030/v1>
214. Haruman, E. et al. Low temperature fluidized bed nitriding of austenitic stainless steel / E. Haruman et al. // Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd. – 2006. – T. 118. – P. 125 – 130. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.118.125>
215. Cheng, Zh. Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel / Zhao Cheng, C.X. Li, H. Dong, T. Bell // Surface and Coatings Technology. – V. 191. – 2 – 3. – 2005. – P. 195 – 200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.004>
216. Anjos, A. D. Low – temperature plasma nitrocarburizing of the AISI 420 martensitic stainless steel: Microstructure and process kinetics / A. D. Anjos, C. J. Scheuer, S. F. Brunatto, R. P. Cardoso // Surface and Coatings Technology. – V. 275. – 2015. – P. 51 – 57. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.039>
217. Scheuer, C. J. AISI 420 martensitic stainless steel low – temperature plasma assisted carburizing kinetics / C. J. Scheuer, R. P. Cardoso, M. Mafra, S. F. Brunatto // Surface and Coatings Technology. – V. 214. – 2013. – P. 30 – 37. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.060>

218. Li, X. Y. Low temperature plasma surface alloying and characterisation of a superduplex stainless steel / X.Y. Li et al. // *International Heat Treatment and Surface Engineering*. – 2014. – V. 8. – №. 2. – P. 61 – 64. <https://doi.org/10.1179/1749514813Z.000000000090>
219. Borgioli, F. Glow – discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature / F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – P. 2474 – 2480. <https://doi.org/110.1016/j.surfcoat.2004.07.110>
220. Li, L. – F. Mechanism of single and multiple step pickling of 304 stainless steel in acid electrolytes / L. – F. Li, P. Caenen, M. Daerden, D. Vaes, G. Meers, C. Dhondt, J. – P. Celis // *Corrosion Science*. – 2005. – 47 (5). – P. 1307 – 1324. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.025>
221. Park, B. A facile fabrication method for corrosion – resistant micro/nanostructures on stainless steel surfaces with tunable wettability / B. Park, W. Hwang // *Scripta Materialia*. – 2016. – 113. – P. 118 – 121. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.10.018>
222. Li, L. Creation of superhydrophobic stainless steel surfaces by acid treatments and hydrophobic film deposition / L. Li, V. Breedveld, D. W. Hess // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2012. – 4 (9). – P. 4549 – 4556. <https://doi.org/10.1021/am301666c>
223. Choi, W. T. Wettability control of stainless steel surfaces via evolution of intrinsic grain structures / W. T. Choi, K Oh, P. M. Singh, V. Breedveld, D. W Hess // *Journal of Materials Science*. – 2016. – 51 (11). – P. 5196 – 5206. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9821-y>
224. Zhao, B. The effects of stabilizing treatment on microstructure and corrosion resistance of 316Ti stainless steel / B. Zhao, W. Zhao, H. Shi, G. Li, Yi Ding // *Engineering Failure Analysis*. – V. 105. – 2019. – P. 961 – 969. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.07.047>
225. Breslin, C.B. The electrochemical behaviour of stainless steels following surface modification in cerium containing solutions / C. B. Breslin, C. Chen, F. Mansfeld //

Corrosion Science. – V. 39. 6. – 1997. – P. 1061 – 1073. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00007-3)

226. Speidel, A. Surface modification of mild steel using a combination of laser and electrochemical processes / A. Speidel, A. Hugh, A. Lutey, J. Mitchell – Smith, G. A. Rance, E. Liverani, A. Ascari, A. Fortunato, A. Clare // Surface and Coatings Technology. – V. 307. – 2016. – P. 849 – 860. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.077>

227. Kim, D. On the question of nitrate formation by N – containing austenitic stainless steels / D. Kim, C. R. Clayton, M. Oversluizen // Materials Science and Engineering: A. – 1994. – V. 186. – №. 1 – 2. – P. 163 – 169. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90316-6](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90316-6)

228. Wang, H. Modifying a stainless steel for PEMFC bipolar plates via electrochemical nitridation / H. Wang, J. A. Turner // Fuel Cells. – 2013. – V. 13. – №. 5. – P. 917 – 921. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.045>

229. Дресвянников, А. Ф. Повышение устойчивости к коррозии пассивирующихся металлов путем электрохимического нанесения локального покрытия в виде наноразмерных субиндивидов / А. Ф. Дресвянников., А. Н. Ахметова, Д. Т. Т. Хоа // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2021. – Т.57. – № 6. – С. 624 – 630. <https://doi.org/10.31857/S0044185621060073>

230. Виноградова, С. С. Модификация поверхности хромоникелевых сталей в условиях гальваностатической поляризации / И. О. Исхакова, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков, Б. Л. Журавлев // Вестник Казан. технол. ун. – та. – 2012. – Т.15. – №18. – С.83 – 85.

231. Виноградова, С. С. Модификация поверхности хромоникелевых сталей в условиях импульсной гальваностатической поляризации / И. О. Исхакова, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков, Б. Л. Журавлев // Вестник Казан. технол. ун. – та. – 2012. – Т.15. – №19. – С.67 – 69.

232. Виноградова, С. С. Совершенствование и деградация поверхности хромоникелевых сталей в гальваностатических условиях / И. О. Исхакова, Р. Ф.

Тазиева, С. С. Виноградова // Вестник Казан. технол. ун. – та. – 2013. – Т.16. – №5. – С.265 – 267.

233. Пат. 2549556 РФ, МПК7 G01N 17/02 Способ диагностирования аварийного состояния резервуаров / Р. А. Кайдриков, Б. Л. Журавлев, С. С. Виноградова, А. Н. Макарова (А. Н. Ахметова), патентообладатель ФГБОУ ВПО "КНИТУ". – №2013157884; заявл. 25.12.2013; опубл. 27.04.2015, Бюл. №12. – 6 с.

234. Виноградова, С. С. Выбор электрохимических критериев при мониторинге питтинговой коррозии хромоникелевых сталей / С. С Виноградова, В. Э. Ткачева, Р. А. Кайдриков, Б. Л. Журавлев // III Всероссийская конференция: Актуальные проблемы электрохимической технологии. – Саратов. гос. технич. ун – т. – Саратов, 2008. – С. 117 – 119.

235. Пат. 2382352 РФ, МПК 7 G01N17/02 Способ диагностирования аварийного состояния резервуаров/ Журавлев Б.Л., Ткачева В.Э., Кайдриков Р.А. Виноградова С.С.; заявитель и патентообладатель: ФБГОУ ВПО КНИТУ (RU). - № 2008151242; заявл. 26.02.2008; опубл. 23.12.2008. Бюл.№.2. – 5 с.

236. Виноградова, С. С. Режим мониторинга питтинговой коррозии хромоникелевых сталей / С. С Виноградова, В. Э. Ткачева, Р. А. Кайдриков, Б. Л. Журавлев // Вестник Казанского технологического университета, №3. 2008. С. 81 – 84.

237. Виноградова, С.С. Использование метода спектрального анализа электрических сигналов для оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей в процессе коррозионного мониторинга / Ахметова А.Н., Тазиева Р.Ф., Березин Н.Б., Сысоев В.А. // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 48. - №10. – С. 150-155

238. Виноградова, С.С. Мониторинг питтинговой коррозии хромоникелевых сталей / А.Н. Ахметова, Р.Ф. Тазиева // Сборник тезисов докладов. III Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» (14-16 ноября 2016 г) – СПб.: 2016. – С. 168.

239. Виноградова, С.С. Мониторинг состояния поверхности хромоникелевых сталей с помощью метода спектрального анализа электрических сигналов / А.Н. Ахметова, С.С. Виноградова // III Международная научной конференция «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (25-28 апреля 2017 г) – Саратов.: 2017
240. Виноградова, С.С. Динамика локального растворения хромоникелевой стали 12Х18Н10Т при гальваностатической поляризации при низких плотностях тока / Плешкова Е.В., Ражабов Ш. // III Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» (4-6 декабря 2018 г) – СПб.: 2018. – С. 168
241. Кайдриков, Р. А. Питтинговая коррозия металлов и многослойных систем (исследование, моделирование, прогнозирование, мониторинг) / Р. А. Кайдриков, С. С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2010. – №4. – С. 212 – 217.
242. Vinogradova, S. S. Prognostic Modeling for evolution of pitting corrosion of metals under galvanostatic and galvanodynamic conditions/ R. F. Tazieva, S. S. Vinogradova // ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry: Book of abstracts. – Kazan, 2011. – P.10.
243. Виноградова, С. С. Циклический потенциостатический метод мониторинга пассивного состояния хромоникелевых сталей / В. Э. Ткачева, С. С. Виноградова, А. Н. Макарова (А. Н. Ахметова) // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 23. – С. 71 – 73.
244. Виноградова, С. С. Параметры математических моделей питтинговой коррозии / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2012. – №20. – С. 66 – 69.
245. Кайдриков, Р. А. Электрохимические методы исследования локальной коррозии пассивирующихся сплавов и многослойных систем. Монография / Р. А. Кайдриков, Б. Л. Журавлев, И. О. Исхакова, С. С. Виноградова, Л. Р. Назмиева. – Казань: КНИТУ. – 2013. – 145 с.

246. Виноградова, С. С. Определение параметров имитационной модели локального растворения хромоникелевых сталей в гальваностатических условиях / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, И. О. Исхакова // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2013. – №4. – С. 265 – 267.
247. Виноградова, С. С. Анализ взаимосвязи параметров стохастической модели питтинговой коррозии/ Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2013. – №22. – С. 297 – 300.
248. Виноградова, С. С. Моделирование питтинговой коррозии в условиях гальваностатической поляризации на основе теории цепей Маркова / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Б. Л. Журавлев // Вестник Казанского технологического университета, Т16, №9. 2013. С. 199 – 202.
249. Виноградова, С.С. Коррозионно-электрохимическое поведение сталей 08Х21Н6М2Т и 12Х18Н10Т в условиях гальванодинамической поляризации / И.О. Исхакова, С.С. Виноградова, В.И. Харламов // Вестник Казан. технол. ун. –та. – 2012. – Т.15. - №23. - С.69-70
250. Виноградова, С. С. Применение теории ансамбля случайных процессов к анализу результатов имитационного моделирования питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Б. Л. Журавлев // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – № 5. – С. 254 – 256.
251. Виноградова, С. С. Алгоритм определения параметров режима циклического потенциостатического метода / А. Н. Ахметова, Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – №14. – С. 466 – 469.
252. Виноградова, С. С. Исследование электрохимических характеристик поверхности хромоникелевых сталей при переходе из области пассивности в область питтингообразования / А. Н. Ахметова, С. С. Виноградова, Б. Л. Журавлев

// Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 2. – С. 295 – 297.

253. Виноградова, С. С. Расчет частотных характеристик процесса питтинговой коррозии на основе спектрального анализа / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, А. Н. Ахметова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – № 5. – С. 295 – 297.

254. Виноградова, С. С. Системный анализ функциональных зависимостей математических моделей питтинговой коррозии: учебное пособие / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков; М – во образования и науки России, Казан.нац. исслед. технол. ун – т. Казань: Изд – во Книту, 2014. – 136 с.

255. Виноградова, С. С. Моделирование динамики питтинговой коррозии с учетом повторной активации пассивного питтинга/ Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Б. Л. Журавлев // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2014. – Т.17. – №7. – С. 274 – 279.

256. Виноградова, С. С. Имитационное моделирование питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях/ Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Б. Л. Журавлёв // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2014. – Т. 17. – №1. – С. 274 – 277.

257. Виноградова, С. С. Моделирование развития метастабильных и стабильных питтингов на хромоникелевых сталях в потенциостатических условия / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков// Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2014. – Т. 17. – №2. – С. 301 – 306.

258. Виноградова, С. С. Взаимосвязи характеристик питтинговой коррозии при имитационном моделировании / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков, Б. Л. Журавлев // Альманах современной науки и образования 2014. № 5 – 6. – С. 39 – 41.

259. Виноградова, С. С. Применение спектрального анализа для оценки результатов имитационного моделирования питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях/ Р. Ф. Тазиева, С. С.

Виноградова, Р. А. Кайдриков // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2014. – Т.17. – №4. – С. 254 – 256.

260. Виноградова, С. С. Выбор параметров режима опережающего мониторинга промышленного оборудования / С. С. Виноградова, А. Н. Ахметова, Р. Ф. Тазиева // Сборник тезисов докладов. III Международная научно – практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» – СПб.: 2014. – С. 172 – 173.

261. Виноградова, С. С. Модифицированный способ диагностирования питтинговой коррозии / А. Н. Ахметова, С. С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18. – №11. – С. 101 – 105.

262. Виноградова, С. С. Опережающий мониторинг питтинговой коррозии стали 12Х18Н10Т в модельном растворе томатной пасты / А. Н. Ахметова, Е.В. Плешкова, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18. – №20. – С. 91 – 94.

263. Виноградова, С. С. Исследование характеристик питтингостойкости хромоникелевых сталей в гальваностатических условиях на основе моделирования процесса / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова // Фундаментальные исследования Издательство Издательский Дом «Академия Естествознания». 2015. С. 3013 – 3018.

264. Виноградова, С. С. Оценка состояния поверхности хромоникелевых сталей в условиях питтинговой коррозии / А. Н. Ахметова, С. С. Виноградова // Конференции памяти чл. – корр. РАН Ю.М. Полукарова. 2017. С. 113.

265. Виноградова, С. С. Оценка состояния поверхности при коррозионном мониторинге оборудования / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, А. Н. Ахметова // 2 – ая международная научно – техническая конференция “Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства “, 26 – 28 февраля 2019 . – Омск. С 183 – 184

266. Виноградова, С. С. Коррозионный мониторинг состояния поверхности нержавеющей сталей в хлоридных растворах / С. С. Виноградова, А. Н. Ахметова // Коррозия: материалы и защита. – 2019. – №8. <https://doi.org/10.31044/1813-7016>

– 2019 – 0 – 8 – 42 – 48

267. Виноградова, С. С. Модифицированная стохастическая модель питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова // Тенденции формирования науки нового времени: сборник статей Международной научно–практической конференции. 27–28 декабря 2013 г.: в 4 ч. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – С. 36–39.

268. Виноградова, С. С. Электрохимический метод сканирования коррозионного состояния поверхности хромоникелевых сталей / А. Н. Ахметова // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 2а: тез. докл. – Санкт – Петербург, 2019. – С. 153

269. Программа для оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей при коррозионном мониторинге оборудования на основе метода спектрального анализа. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, №2019619171, 11.06.2019. Тазиева Р. Ф., Виноградова С. С.

270. Виноградова, С. С. Методика расчета модуля импеданса для коррозионного мониторинга состояния поверхности хромоникелевых сталей / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, А. Н. Ахметова // Известия высших учебных заведений. Серия «химия и химическая технология», 63(3), 60 – 66. 2020 <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206303.6092>

271. Vinogradova, S. S. Engineering methodology for calculating the formation time of stable pitting of stainless steels taking into account the integral characteristic – «macropitting» / S. S. Vinogradova // Butlerov Communications В 2023. Vol.5. No.1. Id.7. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-B/23-5-1-7>.

272. Виноградова С. С. и др. О природе флуктуаций электрических параметров в нестационарных условиях питтинговой коррозии // Вестник Казанского технологического университета, №3. 2008. С. 78 – 80.

273. Виноградова, С. С. Частотный анализ флуктуаций потенциала стали 12Х18Н10Т при гальваностатической поляризации в хлоридных растворах / И. О.

Егорова, Р. А. Кайдриков, С. С. Виноградова, Б. Л. Журавлев // Вестник КГТУ, №7. – 2011. – 137 с.

274. Виноградова, С. С. Стандартизованные методы коррозионных испытаний / Р. А. Кайдриков, С. С. Виноградова, Л. Р. Назмиева, И. О. Егорова // Учеб. Пособие: КГТУ, Казань. – 2011. – 152 с.

275. Кайдриков, Р. А. Прогнозирование локального разрушения хромоникелевых сталей и многослойных гальванических покрытий / Р. А. Кайдриков, С. С. Виноградова, И. О. Исхакова, А. Н. Макарова // Сборник тезисов докладов. 9 – я Международная конференция Покрытия и Обработка Поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании. Москва, 2012. – С. 55 – 56.

276. Виноградова, С. С. Влияние плотности тока и продолжительности гальваностатической поляризации на потенциал зарождения питтингов / И. О. Исхакова, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков, Б. Л. Журавлев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т.15. – №15. – С.157 – 158.

277. Виноградова, С. С. Использование нестационарной поляризации в электрохимических методах модификации поверхности хромоникелевых сталей / С. С. Виноградова, И. О. Исхакова, А. Н. Макарова // Сборник материалов. IX Международная научно – практическая конференция «Современные достижения науки – 2013» 27 января – 5 февраля 2013. – Прага. С. 3 – 4.

278. Виноградова, С. С. Влияние концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ на электрохимическое поведение стали 12Х18Н10Т в хлоридном растворе / А. Н. Макарова, С. С. Виноградова, А.Х. Каримов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 11. – С. 230 – 231.

279. Виноградова, С. С. Оценка состояния поверхности хромоникелевых сталей, модифицированных в условиях нестационарной поляризации / И. О. Исхакова, А. Н. Ахметова, С. С. Виноградова, И. Г. Хабибуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 23. – С. 213 – 215.

280. Виноградова, С. С. Изменение электрохимических характеристик поверхности хромоникелевых сталей при переходе из области пассивности в

область питтингообразования / С. С. Виноградова, А. Н. Ахметова, И.Н. Галиев // Международная научно – практическая конференция «Актуальные вопросы развития науки». – Уфа, 2014. – С. 189 – 191.

281. Тазиева, Р. Ф. Моделирование питтинговой коррозии хромоникелевых сталей/ Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова// Актуальные вопросы развития науки: сборник статей Международной научно – практической конференции.14 февраля 2014г.: в 6 ч. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – С. 234 – 237.

282. Исхакова, И. О. Исследование процесса совершенствования поверхности хромоникелевых сталей в условиях гальванодинамической поляризации / И. О. Исхакова, С. С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета, Т.18, №18. 2015. С. 2 – 4

283. Тазиева, Р. Ф. Исследование частотных характеристик процессов питтинговой коррозии стали 12Х18Н10Т в условиях имитирующих саморастворение / Р. Ф. Тазиева, Е. В. Плешкова, С. С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета, Т.18, №14. 2015. С. 12 – 15.

284. Плешкова, Е. В. Характерные потенциалы питтингостойкости нержавеющей сталей / Е. В. Плешкова, С. С. Виноградова // Вестник Казанского технологического университета, Т.19, №9. 2016. С. 97 – 100.

285. Виноградова, С. С. Процессы питтинговой коррозии стали 12Х18Н10Т в условиях, имитирующих саморастворение / С. С. Виноградова, Е. В. Плешкова, Ш. Раджабов // Вестник Казанского технологического университета, Т.21, №10. 2018. С. 54 – 58.

286. Виноградова, С. С. Staged Local Dissolution of Stainless Steel in Chloride Solutions / Е. В. Плешкова, С. С. Виноградова // Международная научно – практическая конференция “Пром – Инжиниринг 2019”. – 2019. – Сочи. – С. 36 – 39.

287. Виноградова, С. С. Динамика локального растворения нержавеющей стали на начальной стадии зарождения питтингов / С. С. Виноградова, Е. В. Плешкова, А. Н. Ахметова // 2 – ая международная научно – техническая конференция

“Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства “. – 2019. – Омск. С. 183 – 184.

288. Виноградова, С.С. Изучение динамики процесса питтинговой коррозии стали 12X18H10T / И.О. Исхакова, С.С Виноградова // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» 9-13 июля 2012. – Улан-Удэ: Изд.-во Бурятского научного центра СО РАН, 2012. С.107-109.

289. Vinogradova, S. S. Staged local dissolution of stainless steel in chloride solutions / Ye. V. Pleshkova // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2020. – Т. 989. – С. 74 – 78. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.711>

290. Виноградова, С. С. Динамика локального растворения нержавеющей стали в хлоридных растворах на начальной стадии зарождения питтингов / С. С. Виноградова, Е. В. Плешкова, А. Н. Ахметова // Международная научно – техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование». 2019. – С.251 – 254.

291. Виноградова, С. С. Исследование электрохимических характеристик областей питтингообразования стали 12X18H10T / Ш. Ражабов // Сборник материалов XXI Международной научно – практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110 – летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. – Томский политехнический университет. – Томск: Изд – во Томского политехнического университета. – 2020. – С.45 – 48.

292. Виноградова, С. С. Прогнозирование электрохимических процессов локального растворения нержавеющей сталей. Часть 1. Спектрально – частотный анализ флуктуаций потенциала / С. С. Виноградова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2024. – Т. 67, № 3. – С. 73 – 79. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246703.6944>

293. Виноградова, С. С. Прогнозирование электрохимических процессов локального растворения нержавеющей сталей. Часть 2. Аналитическое и

- имитационное моделирование динамики процесса питтинговой коррозии / С. С. Виноградова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2024. – Т. 67, № 6. – С. 119 – 126. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246706.6972>
294. Виноградова, С. С. Влияние метастабильной стадии на закономерности локального растворения хромоникелевой стали 12Х18Н10Т / С. С. Виноградова // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 80, № 12. – С. 90 – 98. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/24-80-12-90>
295. Тазиева, Р. Ф. Системный анализ функциональных зависимостей параметров математических моделей питтинговой коррозии / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков // Учеб. Пособие. – Казан. нац. исслед. технол. ун – т. Казань. – 2013. – 136 с.
296. Виноградова, С. С. Моделирование динамики процесса локального растворения хромоникелевых сталей / Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова // Международной молодежной научно – практической конференции «Физико – технические проблемы в науке, промышленности и медицине», Томск. – 2019. – С.125 – 128
297. COMSOL AB Comsol Multiphysics License No. 9602172 (Sweden: Stockholm) <https://comsol.com> (accessed 4 April 2022).
298. Malki, B. Study of the metastable pitting of Stainless Steels by computer simulations / B. Malki, B Baroux //Proc. COMSOL Users' Conf., Paris. – 2005. – P.154 – 165.
299. Blondel, P. Introduction to the modelling of crevice corrosion with Femlab / P. Blondel, G. Girardin //Proceedings of the COMSOL Multiphysics User's Conference. Paris. – 2005. – P.213 – 217.
300. Stroe, M. Propagation of localised corrosion: FEM approach / M. Stroe et al. // The proceedings of the COMSOL Users conference Grenoble. – 2008. – P.165 – 168.

301. Amri, J. Numerical simulation of a single corrosion pit in CO₂ and acetic acid environments / J. Amri, E. Gulbrandsen, R. P. Nogueira // Corrosion science. – 2010. – V. 52. – №. 5. – P. 1728 – 1737. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.010>
302. Caines, S. Analysis of pitting corrosion on steel under insulation in marine environments / S. Caines, F. Khan, J. Shirokoff // Journal of Loss Prevention in the process Industries. – 2013. – V. 26. – №. 6. – P. 1466 – 1483. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2013.09.010>
303. Bhandari, J. Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures – A technical review / J. Bhandari // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2015. – V. 37. – P. 39 – 62. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.06.008>
304. Shekari, E. Risk – based evaluation of pitting corrosion in process facilities / E. Shekari // Memorial University of Newfoundland – 2017. – P.345 – 348.
305. Alaba, P. A. Unveiling corrosion behavior of pipeline steels in CO₂ – containing oilfield produced water: towards combating the corrosion curse / P. A. Alaba // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2020. – V. 45. – №. 3. – P. 239 – 260. <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1588706>
306. Adumene, S. An integrated dynamic failure assessment model for offshore components under microbiologically influenced corrosion / S. Adumene // Ocean Engineering. – 2020. – V. 218. – P. 108 – 182. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2020.108082>
307. Anwar, S. Influence of chloride and pH on the pitting mechanism of Zn-Ni alloy coating in sodium chloride solutions / S. Anwar // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2021. – V. 99. – №. 3. – P. 680 – 694. <https://doi.org/10.1002/cjce.23920>
308. Ye, Z. In situ SECM mapping of pitting corrosion in stainless steel using submicron Pt ultramicroelectrode and quantitative spatial resolution analysis / Z. Ye // Corrosion Science. – 2018. – V. 143. – P. 221 – 228. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.014>
309. Cao, X. The investigation of micro – galvanic corrosion of SAF 2205 duplex stainless steel based on numerical simulation model and immersion test / X. Cao, X. Hu // Corrosion Science. – 2022. – V. 207. – P. 110 – 116.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110601>

310. Mollapour, Y. Experimental and numerical analysis of Pitting Corrosion in CUSTOM 450 Stainless Steel / Y. Mollapour, E. Poursaeidi // Engineering Failure Analysis. – 2021. – V. 128. – P. 105 – 108.

<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105589>

311. Chalgham, W. External corrosion modeling for an underground natural gas pipeline using COMSOL Multiphysics / W. Chalgham, K. Y.Wu, A. Mosleh // Proc COMSOL Conf. – 2019. – P.325 – 329.

312. Iwamoto, T. Validation as construction design method of anti – corrosion process for marine steel structures using COMSOL Multiphysics® through mock – up sheet piles / T. Iwamoto // . – 2019. – P. 56 – 61.

313. Prajapati, V. Analysis of Pitting Corrosion of Pipelines in a Marine Corrosive Environment Using COMSOL Multiphysics / V. Prajapati // Journal of Bio – and Tribo – Corrosion. – 2022. – V. 8. – №. 1. – P. 1 – 11. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00620-6>

314. Ansari, T. Q. Phase – field model of pitting corrosion kinetics in metallic materials / Talha Qasim Ansari, Zhihua Xiao, Shenyang Hu, Yulan Li, Jing – Li Luo, San – Qiang Shi // Computational Material. – 2018. – V. 4. – №. 1. – P. 38 – 45. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0089-4>

315. Мищенко К. П. Краткий справочник физико – химических величин / К. П. Мищенко, А. А. Равдель // Издательство: Химия. – 1965. С. 160.

316. Виноградова, С. С. Коррозионно – электрохимическое поведение сталей 08X21Н6М2Т и 12X18Н10Т в условиях гальванодинамической поляризации / И. О. Исхакова, С. С. Виноградова, В. И. Харламов // Вестник Казан. технол. ун. – та. – 2012. – Т.15. – № Исхакова, И. О. 23. – С.69 – 70.

317. Виноградова, С.С. Особенности кинетики локального растворения нержавеющей сталей / С.С. Виноградова // I Всероссийская научная конференция с международным участием “Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии”. – 2023. – Казань. – С.76-77.

318. Виноградова, С. С. Модификация поверхностных слоев нержавеющей стали методом высокочастотной плазменной обработки / С. С. Виноградова, М. Ф. Шаехов // Международная научно – практическая конференция "Материаловедение и металлургические технологии". – 2022. – Сочи. – С.254 – 256.
319. Виноградова, С. С. Физические методы в исследованиях процессов осаждения и коррозии металлов: учеб. пособие. / С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков, А. Н. Макарова, Б. Л. Журавлев. – Казань: Казан. нац. исслед. технолог. ун – т. – 2014. – 150 с.
320. Виноградова, С.С. Влияние плазменной обработки на характеристики стали 12Х18Н10Т / Ражабов Ш., Любишева А.Ю. // II Конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», 15-16 октября 2020 г, г. Москва
321. Виноградова, С.С. Плазменная обработка поверхности стали 12Х18Н10Т / Ю. Любишева, А.А. Хубатхузин, М.Ф. Шаехов, Р.Ф. Тазиева // Всероссийская (с международным участием) конференция "Физика низкотемпературной плазмы" (ФНТП – 2020), 9-13 ноября 2020 г. г. Казань
322. Виноградова, С.С. Исследование питтинговой коррозии стали в условиях гальваностатической поляризации методом EIS / А.Н. Ахметова, Р.Ф. Тазиева// 11-й международная научно-техническая конференция “Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства материалы” (Россия, Омск, 24–27 февраля 2021 года)
323. Виноградова, С.С. Метод EIS в исследовании питтинговой коррозии / Ш. Ражабов, А.Н. Ахметова, // II Международная конференция «Коррозия в нефтегазовой отрасли» (15-17 сентября 2021, Санкт-Петербург).
324. Виноградова, С.С. Модификация поверхности стальных деталей ВЧЕ разрядом пониженного давления / Ш. Ражабов, А.А. Хубатхузин, М.Ф. Шаехов// II Международная конференция «Коррозия в нефтегазовой отрасли» (15-17 сентября 2021, Санкт-Петербург)

325. Виноградова, С. С. Инженерная методика расчета времени образования стабильного питтинга нержавеющей сталей с учетом интегральной характеристики – «макропиттинг» / С. С. Виноградова // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 73, № 2. – С. 58 – 65. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/23-73-2-58>
326. Виноградова, С. С. Разработка комбинированной технологии модификации поверхности хромоникелевых сталей / С. С. Виноградова, А. А. Юсупова // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, – 2024, – Сочи. – С.143 – 144.
327. Виноградова, С. С. Комбинированный метод обработки изделий медико – инструментальной промышленности из хромоникелевых сталей / С. С. Виноградова, А. А. Юсупова // III конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико – каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», – 2024, – Москва. – С.85 – 86.
328. Виноградова, С. С. ВЧИ – плазменная модификация поверхностных слоев стали 12Х18Н10Т / С. С. Виноградова, М. Ф. Шаехов, А. Е. Денисов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 57 – 66. <https://doi.org/10.31857/S0044185624010063>
329. Виноградова, С. С. Комбинированный метод модификации поверхности нержавеющей сталей / С. С. Виноградова, М. Ф. Шаехов, А. Е. Денисов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 67 – 74. – <https://doi.org/10.31857/S0044185624010078>.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Характеристика модификации поверхностного слоя (справочное)

Электрофизические методы модификации	Износостойкость	Коррозионная устойчивость	Абразивостойкость
Наплавка	Увеличивается	Увеличивается	Увеличивается
Армирование	Увеличивается	Увеличивается	Увеличивается
Детонационное напыление	Повышается за счет покрытия	Увеличивается	Увеличивается
Электроискровое легирование	Повышается за счет покрытия	Ухудшается	Увеличивается
Лазерная закалка	Повышается	Ухудшается	Увеличивается
Лазерное легирование	Повышается за счет легированного слоя	Увеличивается	Увеличивается
Лазерная обработка легированного слоя	Увеличивается	Увеличивается	Увеличивается
Магнитоимпульсная обработка	Увеличивается	Незначительно увеличивается	Незначительно увеличивается

Электрофизические методы модификации	Твердость	Условный предел длительной прочности	Остаточные напряжения	Шероховатость
Наплавка	Зависит от напыляемого материала	Снижается	Растягивающие	Увеличивается
Армирование	-	Снижается	Растягивающие	Увеличивается
Детонационное напыление	Увеличивается	Незначительно снижается	Растягивающие	Увеличивается
Электроискровое легирование	Увеличивается	Снижается	Растягивающие	Увеличивается
Лазерная закалка	Увеличивается	Незначительно снижается	Растягивающие	Увеличивается
Лазерное легирование	Увеличивается	Снижается	Растягивающие	Увеличивается
Лазерная обработка легированного слоя	Увеличивается	Увеличивается	Растягивающие	Увеличивается
Магнитоимпульсная обработка	Увеличивается	Увеличивается	Сжимающие	Увеличивается

Электрофизические методы модификации	Структура	Химсостав	Термостойкость	Плотность
Наплавка	Увеличение размера зерна	Изменяется за счет наплавленного слоя	Увеличивается	Не изменяется
Армирование	-	Изменяется за счет армированного слоя	Увеличивается	Не изменяется
Детонационное напыление	Аморфный, слой, изменение фазового состава	Изменяется за счет напыленного слоя	Увеличивается	Увеличивается
Электроискровое легирование	Аморфные включения	Изменяется за счет введения легирующих элементов	Увеличивается	Увеличивается
Лазерная закалка	Изменяется фазовый состав	Не изменяется	Увеличивается	Уменьшается
Лазерное легирование	Изменяется	Изменяется за счет введения легирующих элементов	Увеличивается	Не изменяется
Лазерная обработка легированного слоя	Изменяется	Изменяется за счет образования диффузных покрытий	Увеличивается	Не изменяется
Магнитоимпульсная обработка	Изменяется фазовый состав	Не изменяется	Увеличивается	Увеличивается

Электрофизические методы модификации	Износостойкость	Коррозионная устойчивость	Термостойкость	Хим. состав
Магнетронное напыление	Повышается за счет покрытия	Увеличивается	-	-
Ионно-плазменное напыление (дуговой разряд низкого давления)	Повышается за счет покрытия	Увеличивается	-	-
Плазменное напыление при атмосферном давлении	Повышается за счет покрытия	Увеличивается	-	-
Обработка СВЧ - разрядом низкого давления	Увеличивается	Увеличивается	-	Изменяется за счет образования диффузных покрытий
Обработка тлеющим разрядом низкого давления	Увеличивается	Увеличивается	-	Изменяется за счет образования газонасыщенного слоя
Обработка ВЧИ - разрядом пониженного давления	Увеличивается	Увеличивается	Возрастает термическая стабильность	Изменяется за счет образования диффузных покрытий
Обработка ВЧК - разрядом пониженного давления	Увеличивается	Увеличивается	Возрастает термическая стабильность	Изменяется за счет образования диффузных покрытий
Обработка ВЧЕ - разрядом пониженного давления	Не значительно увеличивается	Увеличивается	Возрастает термическая стабильность	-
Ионная имплантация	Повышается за счет внедряемых атомов	Увеличивается	-	Изменяется, образуются захороненные слои

Электрофизические методы модификации	Плотность	Химическая активность	Твердость	Условный предел длительной прочности
Магнетронное напыление	-	-	Увеличивается	Незначительно уменьшается
Ионно-плазменное напыление(дуговой разряд низкого давления)	-	-	Увеличивается	Незначительно увеличивается
Плазменное напыление при атмосферном давлении	-	-	Увеличивается	Уменьшается
Обработка СВЧ - разрядом низкого давления	-	Возрастает	Увеличивается	Уменьшается
Обработка тлеющим разрядом низкого давления	-	Незначительно возрастает	Увеличивается	Уменьшается
Обработка ВЧИ - разрядом пониженного давления	Увеличивается	Возрастает	Увеличивается	Возрастает максимально
Обработка ВЧС - разрядом пониженного давления	Увеличивается	Возрастает	Увеличивается	Возрастает
Обработка ВЧЕ - разрядом пониженного давления	Не значительно увеличивается	Возрастает	Незначительно возрастает	Незначительно возрастает
Ионная имплантация	Увеличивается	-	Возрастает	Незначительно возрастает

Электрофизические методы модификации	Остаточные напряжения	Шероховатость	Степень удаления рельефного и трещиноватого слоев	Степень очистки
Магнетронное напыление	Растягивающие	-	-	-
Ионно-плазменное напыление (дуговой разряд низкого давления)	Сжимающие	-	-	-
Плазменное напыление при атмосферном давлении	Растягивающие	Увеличивается	-	-
Обработка СВЧ - разрядом низкого давления	Растягивающие	-	-	-
Обработка тлеющим разрядом низкого давления	Растягивающие	Незначительно снижается	-	Удовлетворительная
Обработка ВЧИ - разрядом пониженного давления	Сжимающие	Уменьшается на 1 класс	Незначительно удаляется (10 - 30 %)	Интенсивная
Обработка ВЧС - разрядом пониженного давления	Сжимающие	Уменьшается на 2 класс	Удаляется	Интенсивная
Обработка ВЧЕ - разрядом пониженного давления	Сжимающие	Уменьшается на 3 класс	Полностью удаляется	Интенсивная
Ионная имплантация	Сжимающие	Незначительно увеличивается	Удаляется полностью	-

Приложение Б. 1 Последовательность вычислений параметров процесса
(обязательное)

1. Расписывается, в каких состояниях («Р»-пассивное состояние или «G»-состояние, в котором развивается питтинг) находилась система в каждый промежуток времени. Для этого с использованием импортируемых экспериментальных данных последовательно рассматриваются два соседних значения потенциала и, в зависимости от соблюдения условия $E_i < E_{i+1}$ или $E_i > E_{i+1}$, производится оценка состояния.

2. Определяются и рассчитываются:

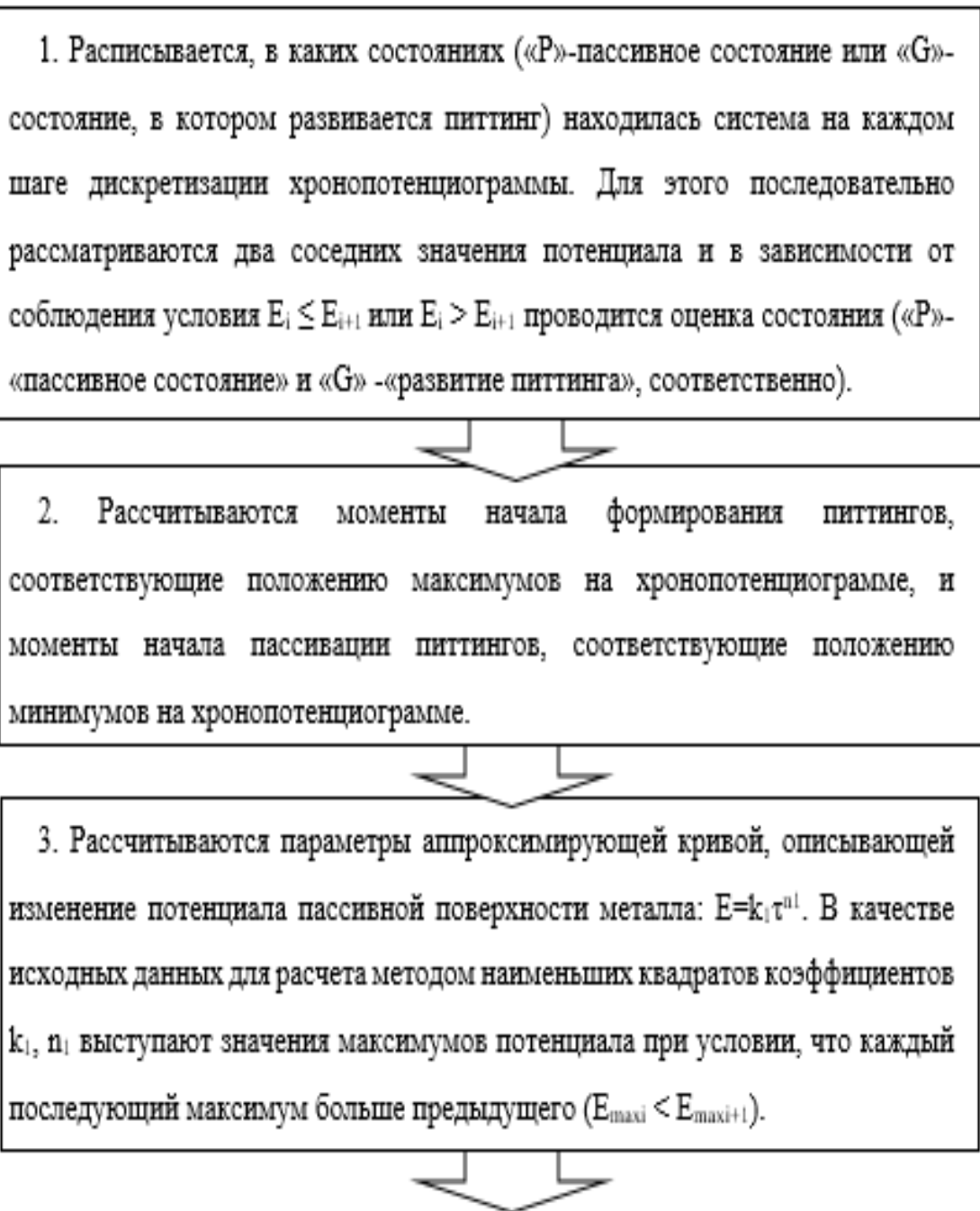
- моменты формирования и пассивации питтингов (максимумы и минимумы на хронопотенциограмме):
 - а) определяются моменты формирования питтингов, которые соответствуют максимумам на хронопотенциограмме;
 - б) выявляется период совершенствования поверхности, соответствующий максимальному значению потенциала;
 - в) строятся кривые $E_{\text{max}} - t$, соответствующие процессам совершенствования и деградации поверхности;
- продолжительности периодов совершенствования поверхности;
- продолжительности периодов развития питтингов и периодов пассивности;
- скорости нарастания и спада потенциала.



3. Проводится статистическая обработка полученных данных:

- производится подсчет количества питтингов, продолжительность жизни которых составляет от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д. на всем временном интервале. Строится гистограмма распределения количества питтингов в зависимости от продолжительности их жизни. Устанавливается функция распределения продолжительности формирования питтингов;
- производится подсчет количества периодов пассивности, продолжительность которых составляет от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д. на всем временном интервале. Строится гистограмма распределения количества периодов пассивности в зависимости от их продолжительности. Устанавливается функция распределения продолжительности периодов пассивности между появлениями питтингов;
- рассчитываются средние значения продолжительности развития питтингов и средние значения продолжительности периодов пассивности внутри каждого интервала;
- рассчитываются средние значения скорости нарастания и спада потенциала (по интервалам от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д.);
- устанавливается зависимость между продолжительностью роста питтингов и скоростью спада потенциала, отражающего процесс развития питтинга.
- устанавливается зависимость между продолжительностью периода пассивности и скоростью нарастания потенциала в этот период.

Приложение Б. 2. Последовательность вычисления вероятностей переходов в
аналитической модели точечной коррозии в ГСП
(обязательное)





4. Проводится идентификация вида имеющихся питтингов: микро- или макропиттинги. Для этого:

4.1. вводится критическое значение потенциала, выраженного в виде зависимости $E=k_1\tau^{n_1}-s$, где s - смещение на определенную величину от потенциала пассивной поверхности в отрицательную сторону;

4.2. определяются точки пересечения хронопотенциограммы с кривой $E=k_1\tau^{n_1}-s$;

4.3. рассчитываются значения продолжительности интервалов между соседними точками: на основании полученных значений строится график спектральной плотности, на котором максимумы соответствуют значениям продолжительности интервалов для микро и макропиттингов;

4.4. значение первого минимума на графике спектральной плотности принимается в качестве граничного значения минимальной продолжительности «жизни макропиттинга»;

4.5. если продолжительность временного интервала меньше данного граничного значения, то падение потенциала на данном участке связывают с развитием микропиттинга, иначе – макропиттинга.



5. Скорость спада потенциала на участках хронопотенциограмм, соответствующих развитию микропиттингов, рассчитывают, как угол наклона кривой $E(t)$.



6. На участках, соответствующих развитию макропиттингов связь между потенциалом и временем описали показательной функцией вида: $E=k_3\tau^{n_3}$, коэффициенты (k_3, n_3) которой рассчитывают методом наименьших квадратов.



7. Для участков хронопотенциограмм, соответствующих переходу из состояния развития макропиттинга в состояние пассивации на участках развития макропиттингов, значения скорости нарастания потенциала рассчитывают, как угол наклона кривой $E(t)$.

8. Рассчитываются значения матрицы условных вероятностей перехода из одного состояния в другое:

$$P = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & 0 & 0 & 0 \\ P_{BA} & P_{BB} & P_{BC} & 0 & 0 \\ P_{CA} & 0 & P_{CC} & P_{CE} & P_{CD} \\ 0 & 0 & P_{EC} & P_{EE} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

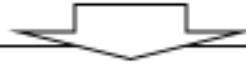
8.1. Значения вероятностей зарождения микропиттингов (P_{AB}) рассчитывается как отношение единицы к количеству шагов, соответствующих пассивному состоянию до формирования микропиттинга. Полученные значения вероятностей P_{AB} далее усредняются.

8.2. Вероятность сохранения пассивного состояния (P_{AA}) на следующем шаге рассчитывается как разность единицы и усредненного значения вероятности P_{AB} .

8.3. Вероятности пассивации микропиттингов (P_{BA}) рассчитываются как отношение единицы к количеству шагов, соответствующих состоянию развития микропиттинга. Полученные значения вероятностей P_{BA} далее усредняются.

8.4. Вероятность остаться в состоянии развития микропиттинга на следующем шаге (P_{BB}) рассчитывается как разность единицы и усредненного значения вероятности P_{BA} .

8.5. Вероятность формирования макропиттинга (P_{BC}) рассчитывается как отношение количества макропиттингов к количеству микропиттингов.



8.6. Вероятность пассивации макропиттинга (P_{CA}) рассчитывается как отношения числа шагов пассивации макропиттинга (состояние «А») до ее окончания к общему числу шагов с момента начала развития макропиттинга до момента его полной пассивации.

8.7. Вероятность нестабильной пассивации макропиттингов (P_{CE}) рассчитывается как отношение единицы на количество шагов, соответствующих состоянию развития макропиттинга до его попадания в состояние неустойчивой пассивации. Полученные значения вероятностей P_{CE} далее усредняются.

8.8. Вероятности остаться в состоянии развития макропиттинга (P_{CC}) на следующем шаге рассчитывают, как разность единицы и усредненного значения вероятности P_{CE} .

8.9. Вероятность формирования стабильного питтинга (P_{CD}) рассчитывают, как отношение единицы на количество макропиттингов.

8.10. Вероятность перехода из состояния нестабильной пассивации в состояние развития макропиттинга (P_{EC}) рассчитывается как отношение единицы на количество шагов нахождения системы в состоянии нестабильной пассивации до повторного активирования поверхности. Полученные значения вероятностей P_{EC} далее усредняются.

8.11. Вероятности остаться в состоянии неустойчивой пассивности (P_{EE}) на следующем шаге рассчитывают, как разность единицы и усредненного значения вероятности P_{EC} .

Приложение В. 1 Последовательность определения параметров периодического
потенциостатического режима мониторинга
(обязательное)

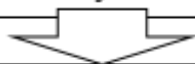
1. Снятие хроноамперограмм (не менее 5 реализаций при выполнении одних и тех же условий) в условиях потенциостатической поляризации образцов при смещении потенциала от потенциала свободной коррозии в пределах значений дополнительного (потенциодинамического) базиса питтингостойкости с шагом 25 мВ.



2. Расчет отношения значений стандартного отклонения $\sigma(J)$ и среднего значения силы тока J_{cp} в каждый момент времени для полученных реализаций.



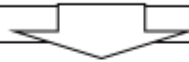
3. Построение графика временной зависимости отношения стандартного отклонения силы тока к его среднему значению $\sigma(J)/J_{cp} = f(t^{1/2})$.



4. Оценка режимов растворения поверхности металла и положения границы между ними по углу наклона характерных участков временной зависимости:

- а. Если угол наклона практически равен нулю, то данная область соответствует области пассивности. Длительность линейного участка, параллельного оси времени на графике временной зависимости, соответствует продолжительности сохранения пассивного состояния поверхности при выбранном смещении потенциала.
- б. Если угол наклона отличен от нуля и принимает отрицательное (рисунок 3.12, участок II) значение, тогда данная область соответствует развитию питтингов. Длительность участка, на котором наблюдаются колебания временной зависимости с общей тенденцией к уменьшению, соответствует продолжительности области развития питтингов.

с. Если угол наклона отличен от нуля и принимает положительное значение (рисунок 3.12 участок III, на котором наблюдается тенденция роста значений отношения стандартного отклонения к среднему значению слева направо), тогда данная область соответствует развитию стабильных питтингов. Участок, на котором наблюдаются колебания временной зависимости с общей тенденцией к увеличению соответствует области совместного развития питтингов.



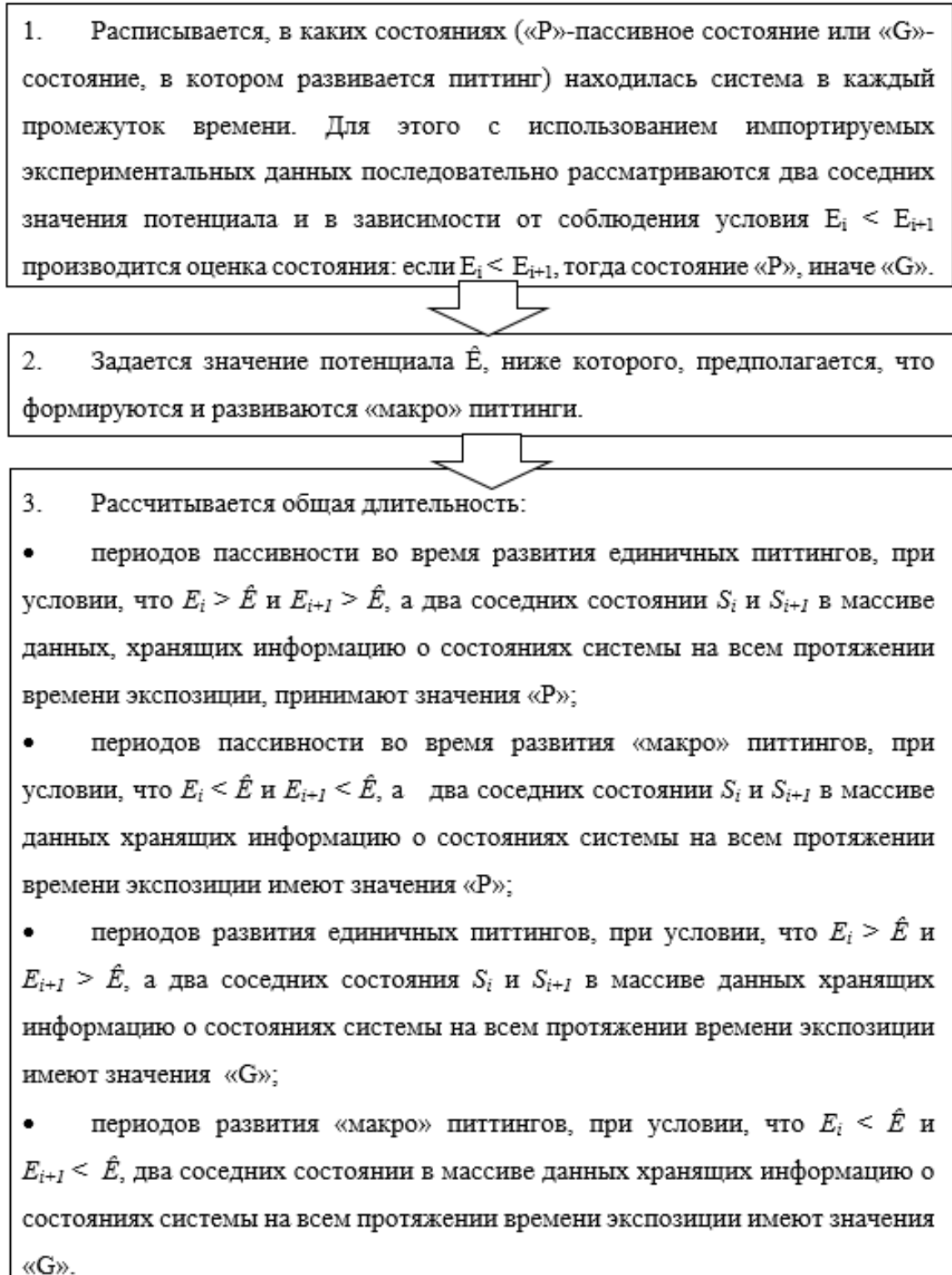
5. Определение значений безопасного смещения потенциала и продолжительности импульса периодической потенциостатической поляризации на основе анализа временных зависимостей, построенных для различных реализаций процесса.

Приложение В. 2 Диапазоны значений количества электричества на исследуемых
сталих, разграничивающие области локального растворения

(обязательное)

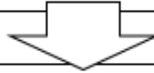
№ п/п	E _{cor1} , мВ	E _{cor2} , мВ	E _{рс} , мВ	Δ E _{рс} , мВ	ΔE _б , мВ	t, с	Q, мкКл	Результат мониторинга
12X18H10T (раствор 0,1 моль/л NaCl)								
1	- 95	- 100	330	425	100	10	19	Питтингов нет
						30	21	
						60	22	
						90	30	
						120	37	
					400	10	35	Питтингов нет
						30	1094	Макропиттинги развиваются
						60	2717	
						90	15805	
						120	51046	
08X22H6T (раствор 0,1 моль/л NaCl)								
2	- 100	- 105	390	490	100	10	25	Питтингов нет
						30	29	
						60	34	
						90	39	
						120	41	
					490	10	39	Питтингов нет
						30	1056	Макропиттинги развиваются
						60	3200	
						90	16532	
						120	55264	
10X17H13M2T (раствор 0,1 моль/л NaCl)								
3	- 105	- 100	370	475	200	10	12	Питтингов нет
						30	19	
						60	25	
						90	29	
						120	31	
					475	10	31	Питтингов нет
						30	46	
						60	2024	Макропиттинги развиваются
						90	12920	
						120	49562	

Приложение Г. 1. Последовательность определения вероятностей перехода в
аналитической модели
(обязательное)



4. Рассчитывается количество:

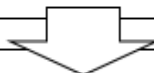
- переходов из состояния пассивности в состояние, когда происходит развитие единичных питтингов, при условии, что $E_i > \hat{E}$ и $E_{i+1} > \hat{E}$, а два соседних состояния S_i и S_{i+1} в массиве данных хранящих информацию о состояниях системы на всем протяжении времени экспозиции имеют значения «Р» и «G»;
- переходов из состояния, когда происходит развитие единичных питтингов в состояние пассивности при условии, что $E_i > \hat{E}$ и $E_{i+1} > \hat{E}$, а два соседних состояния S_i и S_{i+1} в массиве данных хранящих информацию о состояниях системы на всем протяжении времени экспозиции имеют значения «G» и «Р»;
- переходов из состояние единичных питтинг в состояние «макро» питтинг, при условии, что $E_i > \hat{E}$, $E_{i+1} < \hat{E}$.



5. Этапы 1-4 повторяют для нескольких реализаций процесса растворения металла вследствие воздействия гальваностатической поляризации.



6. Производится усреднение полученных результатов.



7. По усредненным данным рассчитывается матрица одношаговых вероятностей перехода.

Приложение Г. 2 Последовательность работы имитационной модели
(обязательное)

1. Если принять, что на начальном этапе поверхность металла находится в состоянии S_i , то закон распределения вероятностей перехода из состояния S_i в любое другое возможное состояние S_j представлен таблицей вида

S_i	S_1	S_2	...	S_{n-1}	S_n
P_{ij}	P_{i1}	P_{i2}	...	$P_{i(n-1)}$	P_{in}

Заданные состояния образуют полную группу, т.е. $P_{i1} + P_{i2} + \dots + P_{i(n-1)} + P_{in} = 1$.

Разбиваем интервал вероятностей перехода $\Delta - [0,1]$ на n частичных интервалов Δ_n : $\Delta_1 - [0; P_{i1})$, $\Delta_2 - [P_{i1}; P_{i1} + P_{i2})$, ..., $\Delta_{n-1} - [P_{i1} + P_{i2} + \dots + P_{i(n-2)}; P_{i1} + P_{i2} + \dots + P_{i(n-2)} + P_{i(n-1)})$, $\Delta_n - [P_{i1} + P_{i2} + \dots + P_{i(n-2)} + P_{i(n-1)}; 1]$.



2. Датчик случайных чисел генерирует число r в интервале от $[0,1]$. В зависимости от того, в какой из частичных интервалов попала случайная величина r , определяется, в какое из состояний попадает система на следующем шаге.



3. Действия 1-3 повторяются до попадания системы в состояние S_n (развитие стабильного питтинга), которое является поглощающим.



4. Продолжительность процесса до попадания системы в поглощающее состояние рассчитывается как произведение числа шагов на продолжительность одного шага.

Приложение Г. 3 Результаты имитационного моделирования
(обязательное)

Сталь		МУВП	t _{сп} , с
08X22H6T	1	$P = \begin{bmatrix} 0,634 & 0,366 & 0 & 0 \\ 0,332 & 0,0664 & 0,004 & 0 \\ 0,408 & 0 & 0,365 & 0,227 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	678
	2	$P = \begin{bmatrix} 0,634 & 0,366 & 0 & 0 & 0 \\ 0,332 & 0,664 & 0,004 & 0 & 0 \\ 0,408 & 0 & 0,365 & 0,06 & 0,167 \\ 0 & 0 & 0,252 & 0,748 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	806
12X18H10T	1	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0 \\ 0,359 & 0,639 & 0,002 & 0 \\ 0,604 & 0 & 0,295 & 0,101 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	2540
	2	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0 & 0 \\ 0,359 & 0,639 & 0,002 & 0 & 0 \\ 0,415 & 0 & 0,295 & 0,189 & 0,101 \\ 0 & 0 & 0,251 & 0,749 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	3475
10X17H13M2T	1	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0 \\ 0,458 & 0,539 & 0,003 & 0 \\ 0,718 & 0 & 0,215 & 0,067 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	2877
	2	$P = \begin{bmatrix} 0,615 & 0,385 & 0 & 0 & 0 \\ 0,458 & 0,539 & 0,003 & 0 & 0 \\ 0,504 & 0 & 0,215 & 0,214 & 0,067 \\ 0 & 0 & 0,251 & 0,749 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	4345

1 - МУВП без учета состояния НП МП

2 - МУВП с учетом состояния НП МП

Приложение Г.4 Измерение потенциала свободной коррозии
(обязательное)

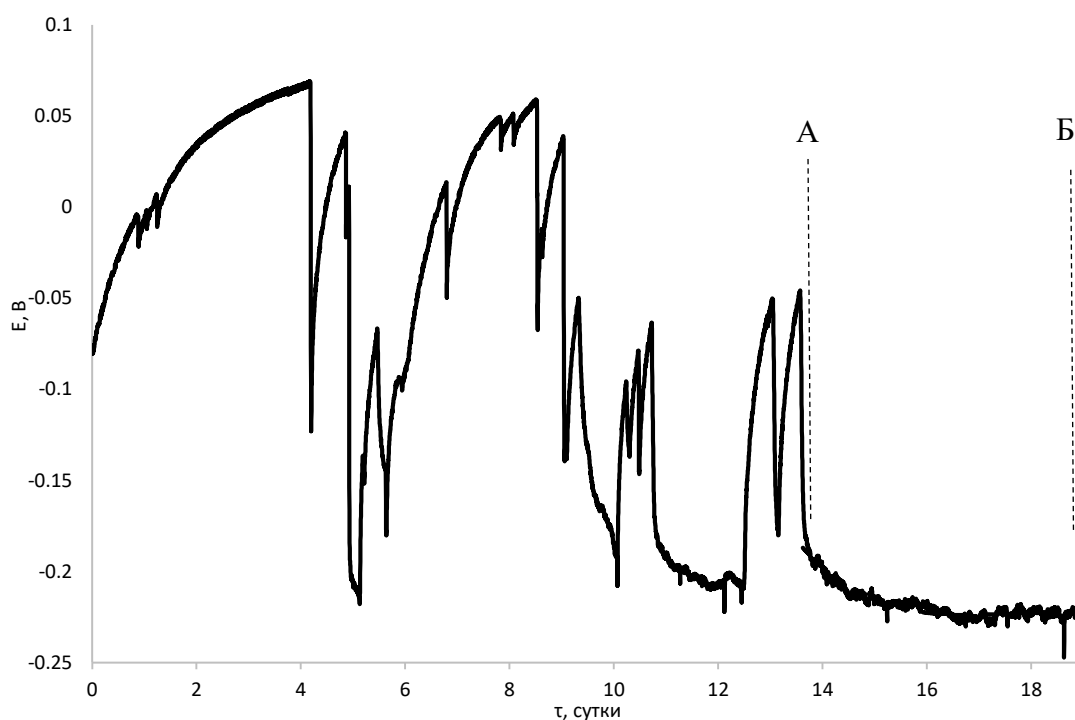


Рисунок Г.1 - Хронопотенциограмма в бестоковом режиме для стали 12Х18Н10Т в 0,5 МNaCl (1 эксперимент). Участок АБ - область стабильного питтингообразования, пунктирная линия - линия тренда

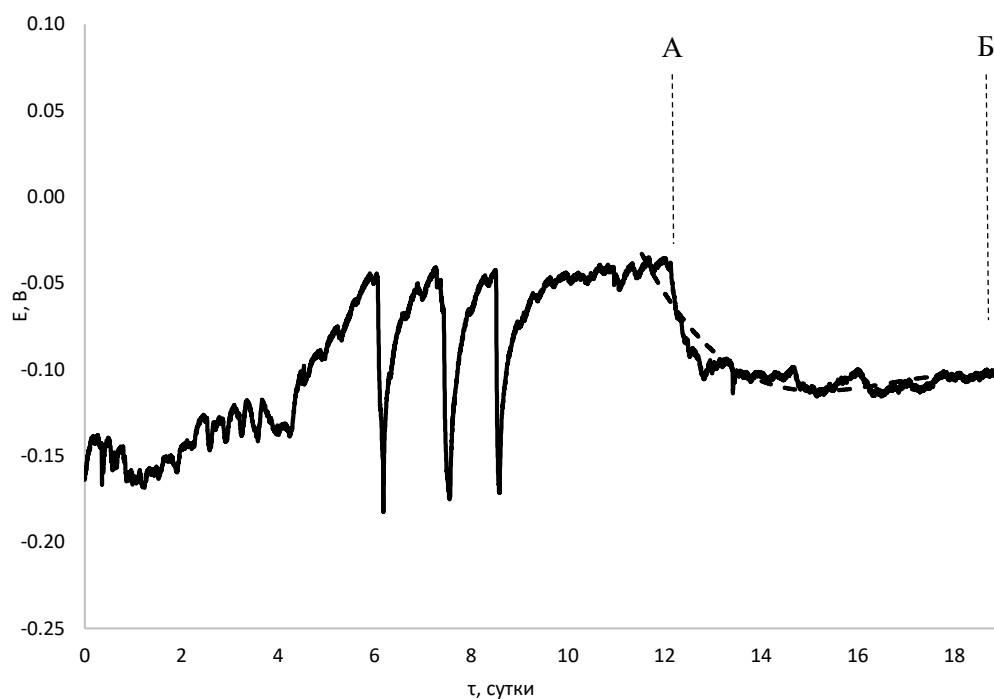


Рисунок Г.2 - Хронопотенциограмма в бестоковом режиме для стали 12Х18Н10Т в 0,5 МNaCl (2 эксперимент). Участок АБ - область стабильного питтингообразования, пунктирная линия - линия тренда

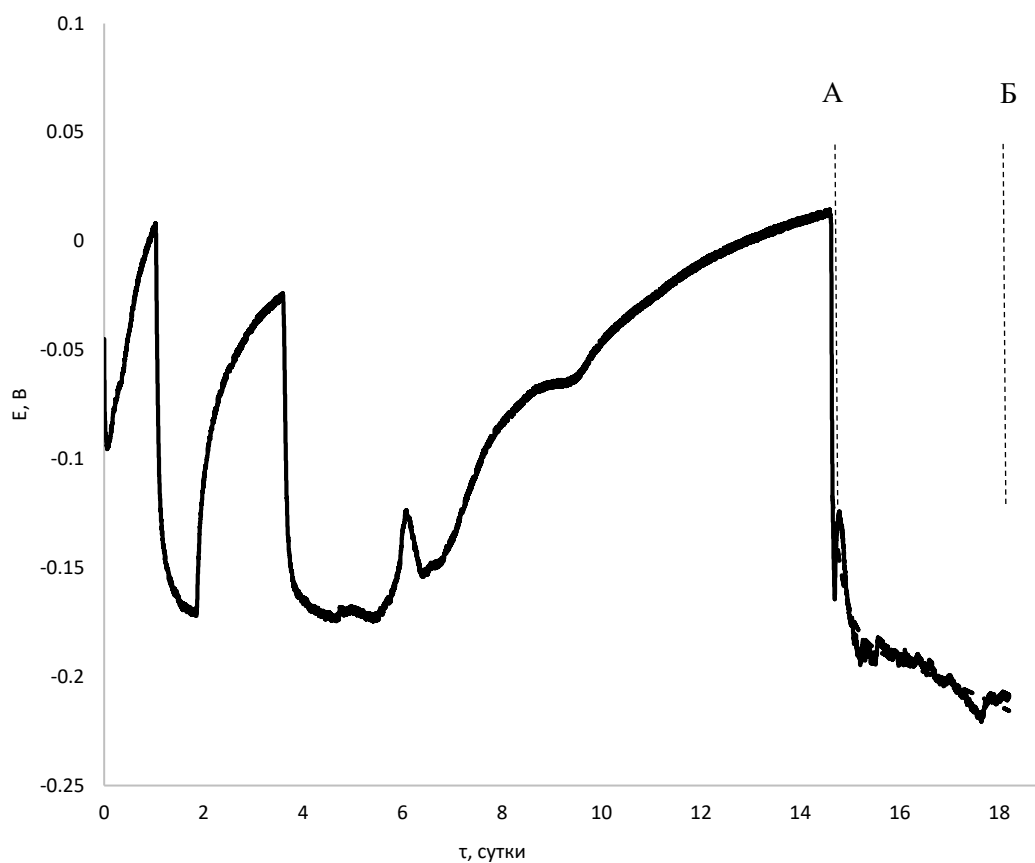


Рисунок Г.3 - Хронопотенциграмма в бестоковом режиме для стали 12Х18Н10Т в 0,5 МNaCl (3 эксперимент). Участок АБ - область стабильного питтингообразования, пунктирная линия - линия тренда

Приложение Д. 1 Список констант в модели
(обязательное)

Термины	В модели	Обозначение
1	2	3
[Cl -]	c01	Начальная концентрация Cl -
[Na+]	c02	Начальная концентрация Na+
[H+]	c03	Начальная концентрация H+
[OH -]	c04	Начальная концентрация OH -
[H ₂]	c05	Начальная концентрация H ₂
[Me ²⁺]	c06	Начальная концентрация Me ²⁺
[Me ³⁺]	c07	Начальная концентрация Me ³⁺
[Me(OH) ₂]	c08	Начальная концентрация Me(OH) ₂
[Me(OH) ₃]	c09	Начальная концентрация Me(OH) ₃
[MeCl ₂]	c10	Начальная концентрация MeCl ₂
D _{Cl -}	D1	Коэффициент диффузии Cl -
D _[Na+]	D2	Коэффициент диффузии Na+
D _[H+]	D4	Коэффициент диффузии H+
D _[OH -]	D5	Коэффициент диффузии OH -
D _[H₂]	D6	Коэффициент диффузии H ₂
D _[Me²⁺]	D3	Коэффициент диффузии Me ²⁺
D _[Me³⁺]	D7	Коэффициент диффузии Me ³⁺
D _[Me(OH)₂]	D10	Коэффициент диффузии Me(OH) ₂
D _[Me(OH)₃]	D8	Коэффициент диффузии Me(OH) ₃
D _[MeCl₂]	D9	Коэффициент диффузии MeCl ₂
c _{Water}	c _{Water}	Активность воды в моль/ м ³
R	R	Газовая постоянная
T	T	Абсолютная температура
F	F	Постоянная Фарадея
E _{cor}	E _{cor}	Стационарный потенциал стали 12X18H10T
ρ	density	Плотность стали 12X18H10T
z	z	Средняя степень окисления заряд иона в электролите
M	M	Средняя молярная масса Me

1	2	3
pH	pH	
H_pit	Hpit	Начальная высота питтинга
R_pit	Rpit	Начальный радиус питтинга
k_{fwater}	k_{eauf}	Константа прямой скорости для ионизации воды
k_{bwater}	k_{eaub}	Константа обратной скорости для ионизации воды
k_{fMe}	k_{Mef}	Константа прямой скорости для гидролиза иона Me
k_{bMe}	k_{Meb}	Константа обратной скорости для гидролиза ионов Me
$k_{fMe(OH)_2}$	k_{Me1f}	Константа прямой скорости для образования $Me(OH)_2$
$k_{bMe_2(OH)_2}$	k_{Me1b}	Константа обратной скорости для образования $Me(OH)_2$
$k_{fMe(OH)_3}$	k_{Me2f}	Константа прямой скорости для образования $Me(OH)_3$
$k_{bMe(OH)_3}$	k_{Me2b}	Константа обратной скорости для образования $Me(OH)_3$
$k_{fMeCl_2^+}$	k_{clf}	Константа прямой скорости для образования $MeCl^{2+}$
$k_{bMeCl_2^+}$	k_{clb}	Константа обратной скорости для образования $MeCl^{2+}$
K_{water}	K_{water}	Константа равновесия для ионизации воды
K_{Me_2}	K_{Me_2}	Константа равновесия для образования Me^{2+}
K_{Me_3}	K_{Me_3}	Константа равновесия для образования Me^{3+}
$K_{MeCl_2^+}$	K_{MeCl_2}	Константа равновесия для $MeCl_2$
K_{MeOH_2}	K_{MeOH_2}	Константа равновесия для образования $Me(OH)_2$
K_{MeOH_3}	K_{MeOH_3}	Константа равновесия для образования $Me(OH)_3$

1	2	3
a1	a1	Коэффициент переноса
a2	a2	Коэффициент переноса
a3	a3	Коэффициент переноса
a4	a4	Коэффициент переноса
a5	a5	Коэффициент переноса
j01	j01	Плотность тока обменного для окисления Me
j02	j02	Плотность тока обменного для восстановления протона водорода
j03	j03	Плотность тока обменного для восстановления воды
j04	j04	Плотность тока обменного для восстановления кислорода
j05	j05	Плотность тока обменного для восстановление двухвалентного Me

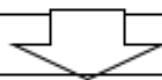
Приложение Д. 2 Значения констант
(обязательное)

В модели	Значение	Размерность	Ссылки
1	2	3	4
c01	500	моль/м ³	
c02	500	моль/м ³	
c03	$1e - 2/c_{Water} \cdot 1$	моль/м ³	[81]
c04	$keauf/(keaub \cdot c04)$	моль/м ³	
c05	0	моль/м ³	
c06	$1.00e - 06$	моль/м ³	
c07	$1.00e - 06$	моль/м ³	
c08	$(kMe1b \cdot c06 \cdot c04^2)/kMe1f$	моль/м ³	
c09	$(kMe2b \cdot c07 \cdot c06^3)/kMe2f$	моль/м ³	
c10	$(kclb \cdot c06 \cdot c01^2)/kclf$	моль/м ³	
D1	$1.00e - 09$	м ² /с	[81, 91]
D2	$1.00e - 09$	м ² /с	[81, 91]
D4	$9.30e - 09$	м ² /с	[81, 91]
D5	$5.30e - 09$	м ² /с	[81, 91]
D6	$1.00e - 09$	м ² /с	[81, 91]
D3	$1.00e - 09$	м ² /с	[81, 91]
D7	$1.00e - 09$	м ² /с	[81, 91]
D10	$1.00e - 09$	м ² /с	[81, 91]
D8	$1.00e - 09$	м ² /с	[81, 91]
D9	$1.00e - 09$	м ² /с	[81, 91]
c _{Water}	1000	моль/м ³	
R	8.314	Дж/(моль*К)	
T	298	К	
F	96485.34	Кл/моль	
E _{cor}	- 0.2	В	
density	7800	кг/м ³	
z	2.25		
M	0.0536	кг/моль	
pH	6.5		
H _{pit}	$5.0e - 03$	м	

1	2	3	4
Rpit	5.0e - 04	м	
keauf	1.00e - 03	1/с	
keaub	(keauf/Kwater)	мб/(с*моль ²)	
kMef	1.00e - 03	м ³ /(с*моль)	
kMeb	kMe1f/KMe2	м ³ /(с*моль)	
kMe1f	1.00e - 18	мб/(с*моль ²)	
kMe1b	kMe1f/KMeOH ₂	м ⁹ /(с*моль ³)	
kMe2f	1.00e - 06	мб/(с*моль ²)	
kMe2b	kMe2f/KMeOH ₃	м ¹² /(с*моль ⁴)	
kclf	1	1 [м ³ /моль/с]	
kclb	kclf/KMeCl ₂	1/с	
Kwater	1.00e - 08	моль ² /мб	[91]
KMe2	1.00e - 09	моль ² /мб	[80, 128]
KMe3	9.27e - 14	мб/моль ²	
KMeCl ₂	5.79e - 09	моль ² /мб	
KMeOH ₂	1.00e - 06	моль ² /мб	
KMeOH ₃	0.7 e - 6	моль ² /м ⁷	
a1	1		[82]
a2	0.5		[82]
a3	0.5		[82, 129]
a4	0.5		[128, 132]
a5	0.5		[129]
j01	2.70e+11	А/м ²	[82]
j02	2.00e - 07	mA/моль	[82]
j03	8.00e - 10	А/м ²	[82, 129]
j04	4.20e - 05	mA/моль	[129, 132]
j05	1.57e - 05	mA/моль	[129]

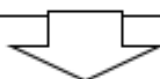
Приложение Е. Последовательность работы программы для расчета характеристик процессов совершенствования и деградации поверхности
(обязательное)

1. Расписывается, в каких состояниях («Р»-пассивное состояние или «G»-состояние, в котором развивается питтинг) находилась система в каждый промежуток времени. Для этого с использованием импортируемых экспериментальных данных последовательно рассматриваются два соседних значения потенциала и, в зависимости от соблюдения условия $E_i < E_{i+1}$ или $E_i > E_{i+1}$, производится оценка состояния.



2. Определяются и рассчитываются:

- моменты формирования и пассивации питтингов (максимумы и минимумы на хронопотенциограмме):
 - а) определяются моменты формирования питтингов, которые соответствуют максимумам на хронопотенциограмме;
 - б) выявляется период совершенствования поверхности, соответствующий максимальному значению потенциала;
 - в) строятся кривые $E_{\max} - t$, соответствующие процессам совершенствования и деградации поверхности;
- продолжительности периодов совершенствования поверхности;
- продолжительности периодов развития питтингов и периодов пассивности;
- скорости нарастания и спада потенциала.



3. Проводится статистическая обработка полученных данных:

- производится подсчет количества питтингов, продолжительность жизни которых составляет от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д. на всем временном интервале. Строится гистограмма распределения количества питтингов в зависимости от продолжительности их жизни. Устанавливается функция распределения продолжительности формирования питтингов;
- производится подсчет количества периодов пассивности, продолжительность которых составляет от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д. на всем временном интервале. Строится гистограмма распределения количества периодов пассивности в зависимости от их продолжительности. Устанавливается функция распределения продолжительности периодов пассивности между появлениями питтингов;
- рассчитываются средние значения продолжительности развития питтингов и средние значения продолжительности периодов пассивности внутри каждого интервала;
- рассчитываются средние значения скорости нарастания и спада потенциала (по интервалам от 0 до 2 секунд, от 2 до 4 секунд и т.д.);
- устанавливается зависимость между продолжительностью роста питтингов и скоростью спада потенциала, отражающего процесс развития питтинга.
- устанавливается зависимость между продолжительностью периода пассивности и скоростью нарастания потенциала в этот период.

Приложение Ж. 1 Акт внедрения ООО “ПТО Медтехника”

(обязательное)

Утверждаю
Генеральный директор
ООО “ПТО “Медтехника”
Щербаков В.Д.



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Виноградовой С.С. на тему «Научно – технологические основы повышения коррозионной стойкости изделий медико – инструментальной промышленности из хромоникелевых сталей с применением комбинированного метода обработки»

1. Основные результаты и научно-техническая значимость выполненной работы

Работа выполнялась в соответствии с приоритетным направлением научно-технологического развития России и «большим вызовом» для общества, государства и науки, сформулированным в «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», утвержденной Указом Президентом РФ №642 от 01 декабря 2016 г.

Автором впервые создан паспорт “макропиттинга”, включающий набор характеристик макропиттинга и процедур, которые могут быть использованы при выявлении и обследовании макропиттингов, а также при оценке питтинговой коррозии для определения степени ее воздействия.

Разработана инженерная методика прогнозирования времени стабильного макропиттинга.

Получены значения параметров режима мониторинга пассивного состояния поверхности: пороговые смещения потенциалов, продолжительность периода поляризации для мониторинга состояния поверхности в условиях возникновения питтинговой коррозии на исследуемых сталях и разработан и запатентован “Способ диагностирования аварийного состояния резервуара” (Пат.2549556).

Разработан алгоритм оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей, обеспечивающий получение оперативного сигнала о переходе поверхности в локально-активное состояние при изменении условий эксплуатации на основе разработанных критериев оценки потенциальной опасности питтинговой коррозии.

На основе установленного механизма развития макропиттинга получены значения углового коэффициента спектральной плотности мощности, характеризующие состояние, в котором находится поверхность во время мониторинга пассивного состояния.

На основе разработанных методик оценки состояния поверхности получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ “Программа для оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей при коррозионном мониторинге оборудования на основе метода спектрального анализа” (№2019619171, 11.06.2019).

Разработанная математическая модель роста питтинга с учетом образования осадков и солевой пленки позволила получить данные о начале катастрофических разрушений при питтинговой коррозии нержавеющей сталей и определить время начала стабильной коррозии. Проведено моделирование питтинговой коррозии в пакете COMSOL Multiphysics и полученные данные сопоставлены с экспериментальными результатами.

Установлены режимы электрохимической модификации с использованием частоты пульсирующего поляризующего тока, соответствующих диапазону частот области пограничного растворения, в условиях длительной поляризации, повышающие коррозионную стойкость исследуемых сталей.

Установлены режимы плазмохимической модификации, повышающих коррозионную стойкость исследуемых сталей. Показано, что плазменное азотирование поверхности нержавеющей стали одновременно повышает износостойкость поверхности и коррозионную стойкость при максимальной температуре обработки 450°C.

Разработан комбинированный метод модифицирования поверхности, сочетающий электрохимическую модификацию поверхности и низкотемпературное плазменное азотированием, который усиливает диффузию азота и повышает в два раза коррозионную стойкость сталей.

Актуальность разработки способа модификации подтверждается высокой конкурентоспособностью изделий из стали с улучшенными коррозионными свойствами. Изучены закономерности изменения свойств поверхностного слоя нержавеющей сталей. Определены основные факторы, регламентирующие изменение функциональных свойств поверхности, и на их основании предложены новые технологические процессы обработки, позволяющие увеличить срок службы, долговечность и качество изделий медицинского назначения.

Выполнен комплекс экспериментальных и теоретических работ по созданию новых, выбору и совершенствованию существующих процессов плазмохимической модификации поверхностных слоев с применением ВЧИ-разряда при пониженном давлении. теоретически обоснованы, проверены экспериментально и созданы основные положения рациональной технологии электрохимической модификации поверхности в сочетании с низкотемпературным плазменным азотированием для обработки медицинских инструментов.

2. Внедрение результатов диссертационной работы в практике

Полученные в диссертационной работе экспериментальные и теоретические результаты предложены для решения задач, стоящих перед медико-инструментальной промышленностью. Данные полученные в работе переданы ООО "ПТО "Медтехника" в виде отчетов, технологических процессов модификации поверхностных слоев и способов повышения износостойкости и коррозионной стойкости.

В период с 2022 по 2024 гг. результаты выполненной автором работы внедрены на ООО "ПТО "Медтехника". Технологические процессы повышения износостойкости и коррозионной стойкости зажимов, иглодержателей, ножниц и пинцетов внедрены в серийное производство.

В результате внедрения увеличен в 2,5 раза срок службы зажимов и иглодержателей, в два раза срок службы ножниц и пинцетов, за счет повышения коррозионной стойкости. Суммарный экономический эффект от внедрения данных разработок составил 6,37 млн.руб.

Расчет экономической эффективности прилагается.

РАСЧЕТ

экономической эффективности внедрения технологических процессов модификации поверхностей хромоникелевых сталей по диссертационной работе Виноградовой С.С. «Научно – технологические основы мониторинга, прогнозирования и моделирования процессов питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в медико – инструментальной промышленности»

Применение нового комбинированного метода модифицирования поверхности, сочетающего электрохимическую модификацию поверхности и низкотемпературное плазменное азотированием позволяет повысить коррозионную стойкость не менее чем в два раза.

Технико-экономический расчет основан на определении экономического эффекта за счет повышения коррозионной стойкости медицинских инструментов из нержавеющей сталей в медико – инструментальной промышленности.

Исходные данные для расчета экономической эффективности сведены в таблицы 1 и 2.

В таблице 1 представлены дополнительные затраты от внедрения ВЧ плазменной установки в технологию повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сталей.

Таблица 1. Затраты от комбинированного метода модифицирования поверхности

Затраты	Единицы измерения	Показатели
Плазменная установка, Р	руб.	3 000 000
Время работы установки в день, $T_{уст}$	час.	$8 \times 2 = 16$
Стоимость киловатт-часа, $C_{кч}$	руб.	2,11*
Энергопотребление установки, W	кВт ч	122
Обслуживание оборудования, $O_{об}$ $5\% \cdot P$	руб.	150 000
Амортизация установки**, Ам	руб.	201000

* – тариф на электроэнергию на ООО "ПТО "Медтехника";

** – амортизационные отчисления рассчитаны исходя из срока полезного использования установки 15 лет ($T_{экс.} = 15$ лет), норма амортизации составила 6,7% ($N_{экс.} = 1/15 = 0,067$).

В таблице 2 представлен расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку.

Таблица 2. Расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку

Затраты	Единицы измерения	Показатель
Заработная плата оператора, З	руб.	70 000
Количество человек обслуживающих плазменную установку, К	чел.	2
Отчисления на соц. страхование (30%), $C_{п}$	руб.	21000

Дополнительные затраты при внедрении комбинированного метода модифицирования поверхности составляют:

а) затраты на электроэнергию, при $T_{рд} = 245$ рабочих днях:

$$Зэ = W \times T_{уст} \times T_{рд} \times C_{кч} = 122 \times 16 \times 245 \times 2,11 = 1\,009\,086,4 \text{ руб/год.}$$

б) расходы на оплату труда (ПОТ в расчёте на 12 месяцев):

$$POT = Z_1 = (Z + C_n) \times K \times 12 = (70000 + 21000) \times 2 \times 12 = 2\,184\,000 \text{ руб/год.}$$

г) суммарные затраты на годовую программу:

$$Z = A_m + O_{об} + Z_1 + POT = 20100 + 150\,000 + 1\,009\,086,4 + 2\,184\,000 = 3\,544\,086 \text{ руб/год.}$$

В таблице 3 представлены результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения комбинированного метода модифицирования поверхности.

Таблица 3. Результаты расчета экономической эффективности

Наименование показателя	Единицы измерения	До внедрения метода модифицирования поверхности, Э _{дв}	После внедрения метода модифицирования поверхности, Э _{пв}
<i>Годовой выпуск</i>			
Зажимы	шт.	2000	2800
Иглодержатели		1800	2500
Ножницы		6400	9000
Пинцеты		5300	7500
<i>Средняя цена инструмента</i>			
Зажимы	руб.	1057,21	1162,93
Иглодержатели		2599,61	2859,71
Ножницы		1233,92	1357,31
Пинцеты		673,5	740,85
<i>Прибыль от реализации</i>			
Зажимы	тыс. руб	2114,42	3256,21
Иглодержатели		4679,29	7149,28
Ножницы		7897,09	12215,79
Пинцеты		3569,55	5556,38
<i>Итого</i>	тыс. руб	18260,36	28177,64

*увеличение цены на 10% связано с увеличением срока службы инструментов: в 2,5 раза для зажимов и иглодержателей, в два раза для ножниц и пинцетов

Годовой экономический эффект определяется как разница прибыли от реализации продукции полученной с применением комбинированного метода модифицирования поверхности и реализации продукции, обработанной по типовой технологии, при этом учитываются дополнительные расходы, связанные с внедрением и обслуживанием плазменной установки:

Годовой эк. эффект = $\mathcal{E}_{\text{пв}} - \mathcal{E}_{\text{дв}} - 3 = 28177,644 - 18260,356 - 3\,544,086 = 6\,373,20$ тыс. руб.

Таким образом, годовой экономический эффект от внедрения комбинированного метода модифицирования поверхности составляет 6,37 млн.руб. в год.

Зам. ген. директора
ООО "ПТО "Медтехника"
к.т.н.


_____/И.П. Ершов/

к.т.н.


_____/С.С. Виноградова/

Приложение Ж. 2 Акт внедрения ООО "НПФ "Хэлп"

Утверждаю
Директор ООО "НПФ "Хэлп"
Залялиев И.А.



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Виноградовой С.С. на тему «Научно – технологические основы повышения коррозионной стойкости изделий медико – инструментальной промышленности из хромоникелевых сталей с применением комбинированного метода обработки»

1. Основные результаты и научно-техническая значимость выполненной работы

Решение актуальной проблемы в области технологии электрохимических производств и защиты от коррозии, заключающиеся в разработке научных основ мониторинга и прогнозирования процесса питтинговой коррозии нержавеющей сталей, позволило разработать новые технологические решения в области модификации поверхности нержавеющей сталей электрохимическими и плазмохимическими методами, которые использовались в производстве медицинских инструментов.

Промышленное применение модифицированных электрохимической и плазмохимической обработкой поверхности позволяет: расширить ассортимент выпускаемой продукции за счет применения изделий с дополнительными коррозионными свойствами; изготавливать изделия с улучшенными дополнительными (смачиваемость, адгезия) свойствами; улучшить качество выпускаемых изделий.

Работа выполнялась в соответствии с приоритетным направлением научно-технологического развития России и «большим вызовам» для общества, государства и науки, сформулированным в «Стратегии научно-

технологического развития Российской Федерации», утвержденной Указом Президентом РФ №642 от 01 декабря 2016 г.

В рамках работы создан паспорт “макропиттинга” и разработана инженерная методика прогнозирования времени стабильного макропиттинга.

Получены значения параметров режима мониторинга пассивного состояния поверхности медицинских инструментов и разработан и запатентован “Способ диагностирования аварийного состояния резервуара” (Пат.2549556).

Разработан алгоритм оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей, обеспечивающий получение оперативного сигнала о переходе поверхности в локально-активное состояние при изменении условий эксплуатации на основе разработанных критериев оценки потенциальной опасности питтинговой коррозии.

На основе установленного механизма развития макропиттинга получены значения углового коэффициента спектральной плотности мощности, характеризующие состояние, в котором находится поверхность во время мониторинга пассивного состояния медицинских инструментов.

На основе разработанных методик оценки состояния поверхности получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ “Программа для оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей при коррозионном мониторинге оборудования на основе метода спектрального анализа” (№2019619171, 11.06.2019).

Разработанная математическая модель роста питтинга в пакете COMSOL Multiphysics с учетом образования осадков и солевой пленки позволила получить данные о начале катастрофических разрушений при питтинговой коррозии нержавеющей сталей и определить время начала стабильной коррозии.

Разработан комбинированный метод модифицирования поверхности, сочетающий низкотемпературное плазменное азотирование поверхностного слоя медицинских инструментов и электрохимическую модификация

поверхности, который усиливает диффузию азота и повышает в два раза коррозионную стойкость сталей.

Актуальность разработки способа модификации подтверждается высокой конкурентоспособностью изделий из стали с улучшенными коррозионными свойствами. Изучены закономерности изменения свойств поверхностного слоя нержавеющей сталей. Определены основные факторы, регламентирующие изменение функциональных свойств поверхности, и на их основании предложены новые технологические процессы обработки, позволяющие увеличить срок службы, долговечность и качество изделий медицинского назначения.

Выполнен комплекс экспериментальных и теоретических работ по созданию новых, выбору и совершенствованию существующих процессов плазмохимической модификации поверхностных слоев медицинских инструментов с применением ВЧИ-разряда при пониженном давлении. Теоретически обоснованы, проверены экспериментально и созданы основные положения рациональной технологии электрохимической модификации поверхности в сочетании с низкотемпературным плазменным азотированием для обработки медицинских инструментов.

2. Внедрение результатов диссертационной работы в практике

Полученные в диссертационной работе экспериментальные и теоретические результаты предложены для решения задач, стоящих перед медико-инструментальной промышленностью. Данные полученные в работе переданы ООО "НПФ "Хэлп" в виде отчетов, технологических процессов модификации поверхностных слоев и способов повышения износостойкости и коррозионной стойкости.

В период с 2022 по 2024 гг. результаты выполненной автором работы внедрены на ООО "НПФ "Хэлп". Технологические процессы повышения износостойкости и коррозионной стойкости кюреток аденоидных, крючков

ретракторов, элеваторов надкостницы, отсоса – диссектора и канюлей промывающих внедрены в серийное производство.

В результате внедрения увеличен в 2,5 раза срок службы кюреток аденоидных и крючков ретракторов, в два раза срок службы элеваторов надкостницы, отсоса – диссектора и канюлей промывающих, за счет повышения коррозионной стойкости. Суммарный экономический эффект от внедрения данных разработок составил 1,52 млн.руб. Расчет экономической эффективности прилагается.

РАСЧЕТ

экономической эффективности внедрения технологических процессов модификации поверхностей хромоникелевых сталей по диссертационной работе Виноградовой С.С. «Научно – технологические основы мониторинга, прогнозирования и моделирования процессов питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в медико – инструментальной промышленности»

Применение нового комбинированного метода модифицирования поверхности, сочетающего электрохимическую модификация поверхности и низкотемпературное плазменное азотированием позволяет повысить коррозионную стойкость не менее чем в два раза.

Технико-экономический расчет основан на определении экономического эффекта за счет повышения коррозионной стойкости медицинских инструментов из нержавеющей сталей в медико – инструментальной промышленности.

Исходные данные для расчета экономической эффективности сведены в таблицы 1 и 2.

В таблице 1 представлены дополнительные затраты от внедрения ВЧ плазменной установки в технологию повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сталей.

Таблица 1. Затраты от комбинированного метода модифицирования поверхности

Затраты	Единицы измерения	Показатели
Плазменная установка, Р	руб.	2 500 000
Время работы установки в день, $T_{уст}$	час.	$8 \times 1 = 8$
Стоимость киловатт-часа, $C_{кч}$	руб.	2,11*
Энергопотребление установки, W	кВт·ч	122
Обслуживание оборудования, $O_{об}$	руб.	125 000
5% * Р		
Амортизация установки**, Ам	руб.	167500

* – тариф на электроэнергию на ООО "НПФ "Хэлп";

** – амортизационные отчисления рассчитаны исходя из срока полезного использования установки 15 лет ($T_{экс.} = 15$ лет), норма амортизации составила 6,7% ($N_{экс.} = 1/15 = 0,067$).

В таблице 2 представлен расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку.

Таблица 2. Расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку

Затраты	Единицы измерения	Показатель
Заработная плата оператора, З	руб.	70 000
Количество человек обслуживающих плазменную установку, К	чел.	1
Отчисления на соц. страхование (30%), $C_{ц}$	руб.	21000

Дополнительные затраты при внедрении комбинированного метода модифицирования поверхности составляют:

а) затраты на электроэнергию, при $T_{рд} = 245$ рабочих днях:

$$Зэ = W \times T_{уст} \times T_{рд} \times C_{кч} = 122 \times 8 \times 245 \times 2,11 = 504543,2 \text{ руб./год.}$$

б) расходы на оплату труда (РОТ в расчёте на 12 месяцев):

$$POT = Z_3 = (Z + C_{ц}) \times K \times 12 = (70000 + 21000) \times 1 \times 12 = 1\,092\,000 \text{ руб/год.}$$

г) суммарные затраты на годовую программу:

$$Z = A_m + O_{об} + Z_3 + POT = 167\,500 + 125\,000 + 504\,543,2 + 1\,092\,000 \\ = 1\,889\,043 \text{ руб/год.}$$

В таблице 3 представлены результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения комбинированного метода модифицирования поверхности.

Таблица 3. Результаты расчета экономической эффективности

Наименование показателя	Единицы измерения	До внедрения метода модифицирования поверхности, Э _{дв}	После внедрения метода модифицирования поверхности, Э _{пв}
Годовой выпуск			
Элеваторы	шт.	500	610
Крючки		500	620
Ретракторы		500	650
Трубки отсасывающие		500	610
Канюли промывающие		500	610
Средняя цена инструмента			
Элеваторы	руб.	7500	8025
Крючки		4500	4815
Ретракторы		800	856
Трубки отсасывающие		3800	4066
Канюли промывающие		5200	5564
Прибыль от реализации			
Элеваторы	тыс. руб.		
Крючки		3750	4895,25
Ретракторы		2250	2985,3
Трубки		400	556,4

отсасывающие			
Канюли промывающие		1900	2480,26
<i>Итого</i>	тыс. руб.	10900	14311,25

*увеличение цены на 7% связано с увеличением срока службы инструментов: в 2,5 раза для зажимов и иглодержателей, в два раза для ножниц и пинцетов

Годовой экономический эффект определяется как разница прибыли от реализации продукции полученной с применением комбинированного метода модифицирования поверхности и реализации продукции, обработанной по типовой технологии, при этом учитываются дополнительные расходы, связанные с внедрением и обслуживанием плазменной установки:

Годовой эк. эффект = $\mathcal{E}_{\text{пв}} - \mathcal{E}_{\text{дв}} - 3 = 14311,25 - 10900,00 - 1889,04 = 1\,522$ тыс. руб.

Таким образом, годовой экономический эффект от внедрения комбинированного метода модифицирования поверхности составляет 1,522 млн. руб. в год.

Зам. директора
ООО "НПФ "Хэлп"

 /С.Н. Борискина/

К.Т.Н.

 /С.С. Виноградова/