

УДК 541.13:541.183:541.138

А.А. Кітик, Є.Д. Рубльова, Н.Г. Банник, В.С. Проценко, Ф.Й. Данилов

ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОГО ЕЛЕКТРОПОЛІРУВАННЯ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ У НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗЧИННИКУ *ETHALINE*

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Досліджено вплив електрополірування сталевих зразків (СтЗпс) на швидкість корозії цього конструкційного матеріалу у розчиннику *Ethaline* (евтектичній суміші хлориду холіну та етиленгліколю). Електрохімічне полірування проводили у розчиннику *Ethaline* та у *Ethaline* з додатково введеною водою (10 об.%). Швидкість корозії сталі оцінювали за допомогою методу електродного імпедансу. Показано, що електрополірування сталі приводить до зниження швидкості її корозії. Визначено вплив густини струму полірування та температури електроліту на швидкість корозії. Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що швидкість корозії зразків знижується як за рахунок зменшення істинної площі поверхні зразків, так і за рахунок зниження реакційної здатності металу у анодній напівреакції. Встановлено оптимальні умови електрополірування, за яких досягається максимальне зниження швидкості корозії низьковуглецевої сталі у розчиннику *Ethaline*.

Ключові слова: корозія, низьковуглецева сталь, годограф імпедансу, еквівалентна схема заміщення, ступінь шорсткості.

Вступ

Однією з найважливіших задач сучасної хімії та хімічної технології є розробка і впровадження таких процесів, в яких негативні екологічні наслідки були б відсутні або зведені до мінімуму. Саме тому у різноманітних галузях хімічної промисловості активно використовують речовини з максимально низькою токсичністю. Прикладом таких речовин є низькотемпературні евтектичні розчинники, які відповідають усім вимогам і принципам так званої «зеленої» хімії та є перспективною альтернативою традиційним токсичним розчинникам [1–3]. Однією з вагомих переваг низькотемпературних евтектичних розчинників є їх низька корозійна активність [4], яка, однак, може сильно змінюватися під впливом зовнішніх факторів. Так, наприклад, встановлено [5], що зміна температури та вмісту води у низькотемпературному евтектичному розчиннику *Ethaline* приводить до зменшення густини і в'язкості розчинника, що, у свою чергу, викликає прискорення процесів дифузії і підвищує корозійну активність цієї евтектичної суміші. Використання розчинника *Ethaline* в реальних промислових умовах вимагає вирішення питань щодо пошуку ефективних шляхів захисту кон-

струкційних матеріалів від корозії.

На швидкість корозійного руйнування конструкційних матеріалів суттєво впливає попередня підготовка зразків. Так, механічне, хімічне та електрохімічне оброблення металевих зразків може змінювати не тільки ступінь шорсткості їх поверхні, але й бути причиною формування однорідних пасивних плівок з високою захисною здатністю [6]. Наприклад, відомо [7,8], що після електрополірування спостерігається покращення корозійних характеристик хромовмісних сталей, що досягається за рахунок формування захисних хромоксидних плівок, а також за рахунок зменшення ступеня шорсткості поверхні металевих зразків і кількості дефектів їх поверхні. В цілому, електрополірування може приводити до зниження швидкості корозії або за рахунок зміни якісного складу сталей, або за рахунок зменшення істинної поверхні зразка. Можна припустити, що електрополірування низьковуглецевої сталі також приведе до підвищення корозійної стійкості цього конструкційного матеріалу в розчиннику *Ethaline*.

Процес електрополірування почали застосовувати в промисловості ще в 30-х роках минулого століття, і на сьогоднішній день запро-

Таблиця 1

Хімічний склад низьковуглецевої сталі марки Ст3пс (мас.%)

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	N	Cu	As
0,140–0,120	0,050–0,150	0,400–0,650	≤0,300	≤0,050	≤0,040	≤0,300	≤0,008	≤0,300	≤0,080

понована велика кількість електролітів для електрополірування сталі, основними компонентами яких, як правило, є ортофосфорна кислота, хромовий ангідрид і сульфатна кислота [9,10]. Зазначимо, що суттєвим недоліком таких електролітів є їх токсичність та обмежений строк експлуатації [11]. Вирішенням цієї проблеми може стати використання у якості електроліту полірування евтектичної суміші *Ethaline* [11–13]. Враховуючи те, що *Ethaline* є екологічно безпечним і нетоксичним розчинником, який характеризується порівняно високим значенням електропровідності і помітною в'язкістю [4], він може бути ефективно використаний для електрополірування низьковуглецевої сталі. Тому в даній роботі в якості електроліту полірування використана евтектична суміш *Ethaline* як без додатково введеної води, так і з додаванням її певної кількості до низькотемпературного евтектичного розчинника.

Методика експерименту

Низькотемпературний евтектичний розчинник *Ethaline* готували змішуванням холіну хлориду з етиленгліколем у молярному співвідношенні 1 до 2, відповідно, за температури 75°C до утворення гомогенної незабарвленої рідини. Для запобігання потрапляння води до складу розчинника (джерелом води може бути атмосферна волога) суміш *Ethaline* зберігали у ексикаторі, що містив концентровану сульфатну кислоту.

Дослідні зразки становили собою пластини, виготовлені зі сталі марки Ст3пс (табл. 1) з робочою площею поверхні 2 см².

Використані склади електролітів і режими електрополірування (анодні густини струму та температури) наведено у табл. 2. Тривалість елек-

трополірування становила 10 хв. Катодами слугували мідні пластини з робочою площею поверхні 14 см².

Після електрополірування зразки ретельно промивали дистильованою водою, висушували та використовували для подальших імпедансних вимірювань. Імпедансні дослідження здійснювались через 168 год після електрополірування.

Імпедансометричні дослідження швидкості корозії електрополірованих та неполірованих сталевих зразків проводили у триелектродній скляній термостатованій комірці з використанням потенціостату Potentiostat/Galvanostat/ZRAReference 3000 (Gamry Instruments, Inc., США) і відповідного програмного забезпечення. Досліджувані зразки слугували робочими електродами, у якості електрода порівняння використовували срібну проволоку, допоміжного – графітовий електрод з високорозвиненою поверхнею. Отримання годографів імпедансу проводили у потенціостатичному режимі при стаціонарному потенціалі (*OCP*, open circuit potential). Діапазон частот змінного струму становив від 10⁻² Гц до 10⁵ Гц, амплітуда коливань 10 мВ. Усі експерименти виконували у розчиннику *Ethaline* за умов його природної аерації. Підбір еквівалентної електричної схеми заміщення та розрахунок її параметрів здійснювались з використанням комп'ютерної програми Gamry Elchem Analyst методом Levenberg-Marquardt Method.

Кількісна оцінка шорсткості поверхні дослідних зразків проводилася за допомогою спеціального критерію оцінювання мікрогетерогенності – параметра R_a . Параметр R_a становить собою середнє арифметичне з абсолютних значень відхилень профілю в межах базової довжини [14]. Вимірювання здійснювались профілометром Hommel-Etamic GmdH, Німеччина. Базова довжина становила 4,8 мм. Відносна похибка вимірювання параметрів шорсткості – не більше 5%.

Результати та їх обговорення

Як зазначено вище, аналіз впливу процесу полірування та умов, за яких воно здійснювалось, на корозійну стійкість металевих зразків проводилося з використанням методу електрохімічної імпедансної спектроскопії. Суттєво, що цей метод дозволяє встановити не тільки пара-

Таблиця 2

Склад електролітів електрополірування та умови електролізу

№	Склад електроліту полірування	i_a , mA/cm ²	t , °C
1	<i>Ethaline</i>	20	20
2	<i>Ethaline</i>	20	40
3	<i>Ethaline</i> +10% H ₂ O	20	40
4	<i>Ethaline</i> +10% H ₂ O	60	40

метри, що характеризують процес корозії дослідних зразків у середовищі розчинника *Ethaline*, а й параметри, що характеризують ефективність процесу полірування (ступінь шорсткості поверхні зразків та їх ємності).

Годографи імпедансу неполірованого та полірованих зразків з низьковуглецевої сталі марки Ст3пс у розчиннику *Ethaline* наведено на рис. 1. Всі годографи мають вигляд дещо деформованих (асиметричних) півкіл, що вказує на те, що швидкість електрохімічної реакції визначається стадією перенесення заряду і відбувається на неоднорідній поверхні.

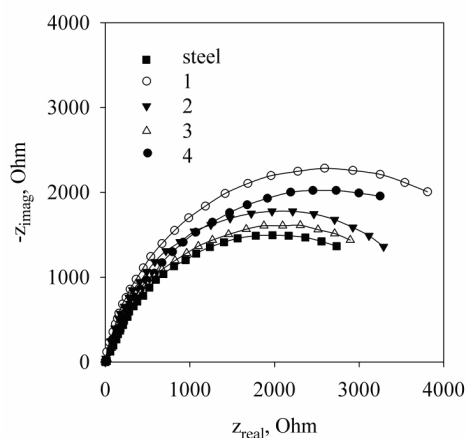


Рис. 1. Годографи імпедансу сталевих зразків марки Ст3пс у розчиннику *Ethaline* ($t=25^{\circ}\text{C}$; $S=2\text{ см}^2$; нумерація зразків відповідає умовам полірування, наведеному у табл. 2)

Для інтерпретації годографів імпедансу та отримання кількісних характеристик імпедансу застосовували еквівалентну електричну схему, що наведена на рис. 2. Запропонована схема включала наступні елементи: омичний опір розчинника (R_{sol}), у якому проводились корозійні досліді; поляризаційний опір процесу корозії (R_{corr}), а також елемент сталої фази (CPE), що дозволяє оцінити не лише значення ємнісної складової CPE (C), але і його ступінь неоднорідності (n).

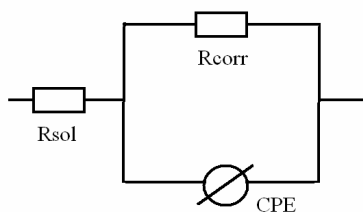


Рис. 2. Еквівалентна електрична схема для системи сталевий електрод/розчинник *Ethaline*

Розраховані параметри електричної схеми заміщення (рис. 2) наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Результати моделювання електродного імпедансу корозійного процесу у системі сталевий електрод/розчинник *Ethaline*

Номер зразка*	R_{sol} , Ом	$C \cdot 10^6$, Ом $^{-1} \cdot \text{с}^n \cdot \text{см}^{-2}$	n	R_{corr} , Ом $\cdot \text{см}^{-2}$
Неполірований зразок		451,5	0,820	1990,5
1	26±4	400,0	0,918	2595,5
2		445,0	0,843	2025,0
3		440,0	0,845	2058,0
4		404,0	0,916	2588,0

Примітка: * – нумерація зразків відповідає умовам полірування, наведеному у табл. 2.

Як впливає з наведених у табл. 3 результатів, електрополірування сталевих зразків суттєвим чином впливає на параметри еквівалентної схеми заміщення. Усі поліровані зразки характеризуються меншим поляризаційним опором, тобто меншою швидкістю корозії у дослідному розчиннику у порівнянні з необробленою сталлю.

Склад електроліту та умови процесу електрополірування суттєво впливають на величини параметрів електродного імпедансу (табл. 3) та на параметр шорсткості R_a (табл. 4).

Таблиця 4

Значення параметра R_a для електрополірованих сталевих зразків

Номер зразка*	R_a , мкм
Неполірований зразок	0,702
1	0,284
2	0,395
3	0,567
4	0,278

Примітка: * – нумерація зразків відповідає умовам полірування, наведеному у табл. 2.

Найбільші значення опору корозійному процесу і параметру n та, відповідно, найменше значення ємнісної складової CPE спостерігаються для полірованого зразка у розчиннику *Ethaline* за температури 20°C і при густині анодного струму 20 мА/см^2 . Збільшення робочої температури процесу полірування до 40°C приводить до зменшення параметрів R_{corr} , n та збільшення C . При додаванні певної кількості води до електроліту полірування (10 об.%) за рівних умов електролізу (20 мА/см^2 , 40°C) відбувається незначне

збільшення параметрів $R_{\text{соп}}$, n та зменшення C . Збільшення анодної густини струму з 20 до 60 А/см^2 для розчинника *Ethaline* з вмістом води 10 об. % викликає суттєве збільшення опору корозійному процесу, параметру n і помітне зменшення ємнісної складової елементу сталої фази.

Відмітимо, що неполірований зразок характеризується найбільшим значенням ємнісної складової елементу сталої фази та найменшими величинами параметра n і корозійного поляризаційного опору, що може свідчити про зменшення загальної площі поверхні зразків за рахунок вирівнювання мікропрофілю поверхні. Цей висновок підтверджується лінійним характером залежності ємнісної складової СРЕ від параметра R_a (рис. 3). Наведені на рис. 3 залежності дозволяють шляхом екстраполяції оцінити істинні значення C та $R_{\text{соп}}$ при $R_a \rightarrow 0$, тобто на ідеально рівній поверхні. Крім того, лінійний характер залежності ємнісної складової СРЕ від параметра R_a дозволяє використовувати значення C для оцінювання шорсткості поверхні.

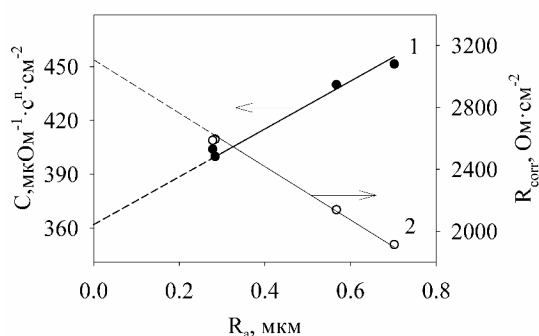


Рис. 3. Залежність параметра ємнісної складової СРЕ (1) та поляризаційного корозійного опору (2) від параметра R_a

Таким чином, швидкість корозії зразків, які попередньо були електрохімічно поліровані, може знижуватись за рахунок наступних двох факторів. По-перше, це відбувається за рахунок зменшення істинної площі поверхні зразків (яка, очевидно, не співпадає з видимою площею). По-друге, швидкість корозії може зменшуватися унаслідок зниження реакційної здатності металу у анодній напівреакції. Дійсно, поверхня металу є енергетично неоднорідною, і анодному розчиненню, у першу чергу, піддаються активні ділянки поверхні, які характеризуються певною надлишковою енергією Гіббса (дефекти тощо).

Оскільки дефекти і нерівності поверхні частково або повністю зникають (розчиняються) у процесі електрохімічного полірування, то при подальшому корозійному процесі в анодному

розчиненні не беруть участь. Зауважимо, що найбільш стійкими до корозії виявились зразки з номерами 1 та 4, тобто найкращий ефект полірування досягається за умов використання розчинника *Ethaline* без додаткових добавок води при температурі 20°C та густині анодного струму 20 мА/см^2 , а також розчинника *Ethaline* з додатково введеною водою (10 об. %) при температурі 40°C та густині анодного струму 60 мА/см^2 .

Висновки

Попереднє електрохімічне полірування сталевих зразків марки СтЗпс у розчиннику *Ethaline* приводить до зниження швидкості корозії цього конструкційного матеріалу у зазначеному розчиннику, що обумовлено зменшенням істинної площі поверхні та вирівнюванням поверхні сталевих зразків.

Високу ефективність у якості електроліту полірування продемонструвала евтектична суміш *Ethaline* за наступних умов полірування: густина струму 20 мА/см^2 , температура 20°C; також високоефективним виявився розчинник *Ethaline* з вмістом води 10 об. %, оптимальні умови полірування зразків у такому розчиннику: густина струму 60 мА/см^2 , температура 40°C.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications* / Q. Zhang, K.D.O. Vigier, S. Royer, F. Jerome // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol.41. – No. 21. – P.7108-7146.
2. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications* // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol.114. – No. 21. – P.11060-11082.
3. *AlHazzaa M., AlNashef I. Electrochemical corrosion behavior of steel, copper, and aluminum in selected ionic liquids* // *Proceedings of the 7th Saudi Engineering Conference (Riyadh, Saudi Arabia, 2-5 December 2007)*. – Riyadh (Saudi Arabia), 2007. – P.193-204.
4. *Фізико-хімічні властивості та корозійна активність низькотемпературних евтектичних сумішей Ethaline та Reline по відношенню до низьковуглецевої сталі* / Кітик А.А., Рубльова Є.Д., Васильєва О.О. та ін. // *Вопр. хімії и хим. технологии*. – 2016. – № 5-6. – С.4-10.
5. *Імпедансометричне дослідження впливу добавок води на швидкість корозії низьковуглецевої сталі у низькотемпературному евтектичному розчиннику Ethaline* / Кітик А.А., Рубльова Є.Д., Банник Н.Г. та ін. // *Вопр. хімії и хим. технологии*. – 2017. – № 6. – С.11-16.
6. *Lee S.J., Lai J.J. The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel* // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2003. –

Vol. 140. – P.206-210.

7. Influence of surface roughness of stainless steel on microbial adhesion and corrosion resistance / L.R. Hilbert, D. Bagge-Ravn, J. Kold, L. Gram // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2003. – Vol.52. – P.175-185.

8. Effects of surface finishes on corrosion resistance of welded stainless steels / Daopiset S., Karnchanaprayut N., Kiatsareekul N., Kongkrapan T. // *King Mongkut's University of Technology North Bangkok International Journal of Applied Science and Technology*. – 2010. – Vol.3(3). – P.65-71.

9. Gabe D.R. Electropolishing of mild steel in phosphoric and perchloric acid containing electrolytes // *Corrosion Science*. – 1973. – Vol.13. – No. 3. – P.175-185.

10. Landolt D. Fundamental aspects of electropolishing // *Electrochimica Acta*. – 1987. – Vol.32. – No. 1. – P.1-11.

11. Electropolishing of re-melted SLM stainless steel 316L parts using deep eutectic solvents: 3×3 full factorial design / Alrbaey K., Wimpenny D.I., Al-Barzinjy A.A., Moroz A. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2016. – Vol.25. – No. 7. – P.2836-2846.

12. Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy / Abbott A.P., Capper G., McKenzie K.J. et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – Vol.8. – No. 36. – P.4214-4221.

13. Electrolytic processing of superalloy aerospace castings using choline chloride-based ionic liquids / Abbott A.P., Dsouza N., Withey P., Ryder K.S. // *Transactions of the IMF*. – 2012. – Vol.90. – No. 1. – P.9-14.

14. Гнусин Н. П., Коварский Н. Я. Шероховатость электроосажденных поверхностей // Новосибирск: Наука. – 1970. – 235 с.

Надійшла до редакції 15.06.2018

EFFECT OF PRELIMINARY ELECTROPOLISHING ON CORROSION RESISTANCE OF MILD STEEL IN A DEEP EUTECTIC SOLVENT ETHALINE

A.A. Kityk, Y.D. Rublova, N.G. Bannyk, V.S. Protsenko, F.I. Danilov

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The paper describes the effect of electropolishing on the corrosion rate of mild steel in a deep eutectic solvent Ethaline (a eutectic mixture of choline chloride and ethylene glycol). Electrochemical polishing was carried out both in «pure» solvent Ethaline and in Ethaline with the addition of water (10 vol.%). The rate of steel corrosion was measured using electrochemical impedance spectroscopy. It was shown that electropolishing of steel leads to a decrease in its corrosion rate. The influence of the polishing current density and bath temperature on the corrosion rate was determined. An analysis of the obtained results showed that the rate of corrosion was decreased both by reducing the true surface area of the samples and by reducing the reactivity of the metal surface in the anodic half-reaction. Optimal electropolishing conditions were established under which the highest reduction of the rate of corrosion of mild

steel in Ethaline was achieved.

Keywords: corrosion; mild steel; impedance hodograph; equivalent circuit; roughness degree.

REFERENCES

1. Zhang Q., Vigier K.D.O., Royer S., Jerome F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, pp. 7108-7146.

2. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, pp. 11060-11082.

3. AlHazzaa M., AlNashef I., Electrochemical corrosion behavior of steel, copper, and aluminum in selected ionic liquids. *Proceedings of the 7th Saudi Engineering Conference*. Saudi Arabia, Riyadh, 2007, pp. 193-204.

4. Kityk A.A., Rublova Y.D., Vasil'eva E.A., Bannyk N.G., Burmistrov K.S. Fyzyko-khimichni vlastyvoli ta koroziiina aktyvnist' nyz'kotemperaturnykh evtektichnykh sumishei Ethaline i Reline po vidnoshenn'yu do nyz'kovugletsevoyi stali [Physicochemical properties and corrosion activity of deep eutectic solvents ethaline and reline towards mild steel]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, no. 5-6, pp. 4-10. (in Ukrainian).

5. Kityk A.A., Rublova Y.D., Bannyk N.G., Shcherbakova K.M., Malaya V.V. Impedansometrychno doslidzhenn'ya vplyvu dobavok vody na shvydkist' korozii nyz'kovugletsevoyi stali u nyz'kotemperaturnomu evtektichnomu rozchynnyku Ethaline [Electrochemical impedance study of the effect of water additives on the rate of mild steel corrosion in deep eutectic solvent Ethaline]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 6, pp. 11-16. (in Ukrainian).

6. Lee S.-J., Lai J.-J. The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, vol. 140, pp. 206-210.

7. Hilbert L.R., Bagge-Ravn D., Kold J., Gram L. Influence of surface roughness of stainless steel on microbial adhesion and corrosion resistance. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, vol. 52, pp. 175-185.

8. Daopiset S., Karnchanaprayut N., Kiatsareekul N., Kongkrapan T. Effects of surface finishes on corrosion resistance of welded stainless steels. *King Mongkut's University of Technology North Bangkok International Journal of Applied Science and Technology*, 2010, vol. 3(3), pp. 65-71.

9. Gabe D.R. Electropolishing of mild steel in phosphoric and perchloric acid containing electrolytes. *Corrosion Science*, 1973, vol. 13, pp. 175-185.

10. Landolt D. Fundamental aspects of electropolishing. *Electrochimica Acta*, 1987, vol. 32, pp. 1-11.

11. Alrbaey K., Wimpenny D.I., Al-Barzinjy A.A., Moroz A. Electropolishing of Re-melted SLM stainless steel 316L parts using deep eutectic solvents: 3×3 full factorial design. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, vol. 25, pp. 2836-2846.

12. Abbott A.P., Capper G., McKenzie K.J., Glidle A., Ryder K.S. Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, pp. 4214-4221.

13. Abbott A.P., Dsouza N., Withey P., Ryder K.S. Electrolytic processing of superalloy aerospace castings using choline chloride-based ionic liquids. *Transactions of the IMF*, 2012, vol. 90, pp. 9-14.

14. Gnusin N.P., Kovarskiy N.Ya., *Sherokhovatost' elektroosazhdennykh poverkhnosti* [Roughness of electrodeposited surfaces]. Nauka, Novosibirsk, 1970. 235 p. (in Russian).