

МЕТОДИКА РАСЧЕТА МОДУЛЯ ИМПЕДАНСА ДЛЯ КОРРОЗИОННОГО МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ

С.С. Виноградова, Р.Ф. Тагиева, А.Н. Ахметова

Светлана Станиславовна Виноградова*, Анна Николаевна Ахметова

Кафедра технологии электрохимических производств, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Российская Федерация, 420015
E-mail: vsvet@kstu.ru*, man-anna87@mail.ru

Рамиля Фаридовна Тагиева

Кафедра информатики и информационно-управляющих систем, Казанский государственный энергетический университет, ул. Красносельская, 51, Казань, Российская Федерация, 420034
E-mail: ram89_89@mail.ru

В работе предложен дополнительный критерий оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей для режима периодического потенциостатического мониторинга нержавеющей сталей в условиях возникновения питтинговой коррозии. Электрохимические исследования выполнены на коррозионностойких аустенитной (12X18H10T) и аустенитно-ферритной хромоникелевой (10X17H13M2T) сталях в хлоридных растворах NaCl 0,1 и 0,5 моль/л с дополнительно введенным окислителем $K_2Cr_2O_7$. Поляризационные кривые снимали в режиме анодной потенциостатической поляризации образцов в трехэлектродной ячейке с использованием рабочей станции марки «ZIVE SP2» и персонального компьютера. Проводили спектральный анализ хроноамперограмм с использованием метода быстрого преобразования Фурье - эффективного с точки зрения алгоритмической сложности при обработке большого массива исходных данных. Установлено, что угловой коэффициент графика модуля импеданса отражает изменение частоты колебаний силы тока, вызванные зарождением и пассивацией метастабильных питтингов, и позволяет выявить границы областей питтингообразования: пассивность; растворение металла вследствие развития метастабильных питтингов; зарождение и пассивация, происходящая на фоне развития стабильных питтингов. Разработан алгоритм расчета значений углового коэффициента модуля импеданса, основанный на применении статистического метода спектрального анализа. Установлено, что увеличение значения углового коэффициента модуля импеданса связано с уменьшением общего сопротивления пассивной пленки, т.е. процессом пробоя и развития метастабильных и устойчивых локальных поражений поверхности. Предложены граничные значения дополнительного критерия оценки состояния поверхности, на основе которых построена интервальная шкала для определения текущего состояния поверхности хромоникелевых сталей. Рассчитаны и соотнесены значения угловых коэффициентов с результатами металлографических исследований.

Ключевые слова: питтинговая коррозия, нержавеющие стали, состояние поверхности, спектральный анализ, модуль импеданса

Для цитирования:

Виноградова С.С., Тагиева Р.Ф., Ахметова А.Н. Методика расчета модуля импеданса для коррозионного мониторинга состояния поверхности хромоникелевых сталей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 60–66

For citation:

Vinogradova S.S., Tazieva R.F., Akhmetova A.N. Calculation method of impedance module for corrosion monitoring of surface state of chromonickel steels. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 3. P. 60–66

CALCULATION METHOD OF IMPEDANCE MODULE FOR CORROSION MONITORING OF SURFACE STATE OF CHROMONICKEL STEELS

S.S. Vinogradova, R.F. Tazieva, A.N. Akhmetova

Svetlana S. Vinogradova*, Anna N. Akhmetova

Electrochemical Engineering Department, Kazan National Research Technological University, Karl Marx st., 68, Kazan, 420015, Russia

E-mail: vsvet@kstu.ru*, man-anna87@mail.ru

Ramilya F. Tazieva

Informatics and Information System Management Department, Kazan State Power Engineering University, Krasnoselskaya st., 51, Kazan, 420066, Russia

E-mail: ram89_89@mail.ru

In discussed issue the additional criterion for chromium-nickel steels surface state assessment is proposed. It is used in periodic potentiostatic regime of stainless steels surface state monitoring under the condition of pitting corrosion origin. Electrochemical investigations were carried out with pitting corrosion resistant austenitic (12X18H10T) and austenitic-ferritic chromium-nickel steels 10X17H13M2T in chloride solutions of 0.1 mol/L NaCl and 0.5 mol/l NaCl with the additional oxidant $K_2Cr_2O_7$. Polarization curves were recorded under potentiostatic mode of polarization in the electrochemical three-electrode cell using the ZIVE SP2 workstation and a personal computer. The fast Fourier transformation method was used for conducting the spectral analysis, as this method is more effective in terms of the algorithmic complexity when processing a large amount of the initial data. It is established that scalar impedance angular coefficient shows the current oscillation frequencies change concerned with the pitting occurrence and passivation process. The scalar impedance angular coefficient allows to estimate the pitting corrosion evaluation processes boundaries: passivity; metal dissolution due to the development of metastable pittings; the metastable nucleation and passivation processes concurred with the stable pitting development. The algorithm based on the statistical method of spectral analyses for scalar impedance angular coefficient calculation is developed. It is established that the decrease in passive film total resistance corresponds to the breakdown process and first metastable, and then stable local surface destructions that reflect on the higher the scalar impedance angular coefficient value. The boundary values of an additional criterion for surface state assessment were proposed, on the basis of which an interval scale was constructed to determine the current state of the surface of chromium-nickel steels. It is shown that the boundary values of the scalar impedance angular coefficient correspond to the metallographic studies of investigated steels.

Key words: pitting corrosion, stainless steels, spectral analysis, surface state

ВВЕДЕНИЕ

Эффективным способом оценки коррозионного состояния оборудования является коррозионный мониторинг, позволяющий получать своевременную информацию о возможных коррозионных отказах оборудования [1, 2]. Электрохимические методы, применяемые для мониторинга питтинговой коррозии, в настоящее время являются наиболее применяемыми, т.к. позволяют определять стойкость металлических материалов в реальных условиях эксплуатации, а также обеспечивают возможность обнаружения изменения состояния поверхности оборудования до начала процесса питтинговой коррозии [3-6]. В динамике развития

питтинговой коррозии выделяют две области: в первой области растворение металла происходит вследствие развития метастабильных питтингов (область динамического равновесия), во второй области зарождение и пассивация происходит на фоне развития стабильных питтингов [7-9]. Колебания потенциала и тока в процессе мониторинга связывают с возникновением и пассивацией на поверхности металла активных центров, а всплески тока с возникновением и репассивацией зародышей питтинга. Визуальный анализ хроноамперограмм не позволяет четко определить положение границы перехода между областями пассивности и зарождения метастабильных питтингов, т.к. резкий

рост тока свидетельствует о возникновении и развитии устойчивых питтингов и определяет границу между областями зарождения метастабильных и формирования стабильных питтингов, поэтому для определения коррозионного состояния оборудования необходимо применять дополнительные методы обработки полученных результатов. Многочисленные исследования колебаний потенциала и тока показали, что коррозионные процессы являются нестационарными [10-15]. Для анализа нестационарных процессов применяют методы математической статистики, одним из которых является спектральный анализ. Расчет спектральной плотности – процесс достаточно трудоемкий, к тому же в условиях мониторинга коррозионного состояния оборудования обработку данных необходимо проводить с определенной периодичностью. Цель статьи заключалась в подробном рассмотрении методики расчета углового коэффициента модуля импеданса, основанного на применении спектрального анализа данных. Данная методика заложена в основу разработанного программного модуля для обработки результатов мониторинга коррозионного состояния оборудования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования выбраны коррозионноустойчивая аустенитная (12X18H10T) и аустенитно-ферритная хромоникелевая (10X17H13M2T) стали. Стационарные потенциалы сплавов определяли в электрохимической трехэлектродной ячейке при комнатной температуре (22 ± 2) °C в хлоридных растворах (концентрация NaCl 0,1 и 0,5 моль/л с дополнительно введенным окислителем $K_2Cr_2O_7$) [8]. Рабочий электрод был выполнен в форме «лопатки» ($50 \times 20 \times 1$), электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ – ИМЗ, вспомогательный – платиновый. Электрод сравнения помещали в сосуд, который оканчивался капилляром Габера-Луггина.

Потенциалы электродов при обсуждении результатов приведены относительно хлоридсеребряного электрода. Электрохимические исследования проводили с использованием рабочей станции марки «ZIVE SP2» (предел допускаемой относительной погрешности измерения/генерирования напряжения и тока $\pm 0,2\%$) и персонального компьютера. Микроскопические исследования поверхности образцов проводили с использованием 3D-сканирующего лазерного конфокального микроскопа LEXT OLS4100 с общим диапазоном увеличений: $\times 108$ – $\times 17280$.

ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Режим периодического потенциостатического мониторинга состояния поверхности нержавеющей стали в условиях возникновения питтинговой коррозии состоит из двух циклов: поляризация рабочего электрода на определенную величину смещения потенциала; выдержка его при нулевом значении потенциала (смещение потенциала равно 0 мВ) при потенциале свободной коррозии [16]. В ходе поляризации проводят анализ полученных хроноамперограмм исследуемых образцов и статистическую обработку их характерных участков. Колебания тока на хроноамперограммах, называемые токовым электрохимическим шумом, свидетельствуют о наличии метастабильных питтингов [17]. Начало процесса питтинговой коррозии на исследуемом электроде связывают с моментом резкого увеличения силы тока в цепи, свидетельствующего о возникновении и развитии стабильных питтингов. Данное состояние поверхности является нежелательным, поэтому возникает необходимость в определении положения границы перехода между областями пассивности и зарождения метастабильных и формирования стабильных питтингов, а также областями зарождения метастабильных и формирования стабильных питтингов. Для определения этих границ предложен дополнительный критерий – угловой коэффициент модуля импеданса, основанный на следующем положении: каждый метастабильный или стабильный питтинг является независимым источником колебаний тока, а общая мощность может быть рассчитана в результате сложения мощностей каждого отдельного источника [18].

Угловой коэффициент графика модуля импеданса отражает изменение частоты колебаний силы тока, вызванное зарождением и пассивацией метастабильных питтингов. Расчет данного показателя основан на спектральном анализе значений тока и потенциала.

Для проведения спектрального анализа использовали метод быстрого преобразования Фурье, так как данный метод является более эффективным с точки зрения алгоритмической сложности при обработке большого массива исходных данных. Одно из условий использования быстрого преобразования Фурье заключается в том, что аргументом прямого Фурье-преобразования является вектор размерностью $N = 2^k$ (k – целое число), поэтому, если число данных не совпадало со степенью 2, то недостающие элементы дополняли нулями. Для предотвращения появления искажений в низкочастотной области спектра исходные данные перед применением быстрого преобразования Фурье

подвергали предварительной обработке – проводили удаление среднего значения и линии тренда.

Предположим, что исходная функция (в качестве которой выступают значения тока или потенциала) является непрерывной и периодической с периодом T . Тогда ее можно представить рядом Фурье

$$x(t) = \sum_{k=1}^{\infty} \left[a_k \cos\left(\frac{2\pi(k-1)}{T}t\right) + b_k \sin\left(\frac{2\pi(k-1)}{T}t\right) \right], 0 \leq t \leq T,$$

где k – номер гармоники.

$$a_1 = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) dt, a_k = \frac{2}{T} \int_0^T x(t) \cos\left(\frac{2\pi k}{T}t\right) dt,$$

$$b_k = \frac{2}{T} \int_0^T x(t) \sin\left(\frac{2\pi k}{T}t\right) dt, k = 2, \dots, \infty$$

Величины $S_k = a_k^2 + b_k^2$ характеризуют «энергетический вклад» гармоники с номером k в функцию $x(t)$. Сравнительно большие величины S_k определяют частоты, на которых сосредоточена основная энергия функции $x(t)$.

Значения временного ряда заданы в некоторых дискретные моменты времени t_i . Обычно $t_i = t_0 + (i-1)\Delta$, где Δ – шаг дискретизации, $i = 1, N$. В качестве периода принимается величина $T = N\Delta$. В дальнейшем будем предполагать, что t_i образуют арифметическую прогрессию с начальным значением $t_0 = 0$.

Ограничившись первыми N слагаемыми в ряде Фурье, в дискретном случае получаем аппроксимацию функции $x(t)$ рядом Фурье:

$$\hat{x}(t_i) = \sum_{k=1}^N \left[a_k \cos\left(\frac{2\pi(k-1)}{T}t_i\right) + b_k \sin\left(\frac{2\pi(k-1)}{T}t_i\right) \right], \quad (1)$$

$$i = \overline{1, N}$$

Коэффициенты a_k и b_k вычисляют, заменив интегралы соответствующими квадратурными формулами [19].

Если X_k результат прямого преобразования Фурье, то

$$a_k = \frac{\operatorname{Re} X_k}{N}, b_k = -\frac{\operatorname{Im} X_k}{N}, k = \overline{1, N}.$$

Тогда

$$x_i = x(t_i) = x((i-1)\Delta) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[\operatorname{Re} X_k \cos\left(\frac{2\pi(k-1)(i-1)}{N}\right) - \operatorname{Im} X_k \sin\left(\frac{2\pi(k-1)(i-1)}{N}\right) \right]$$

$$i = \overline{1, N}.$$

где $\operatorname{Re} X$ – действительная часть, $\operatorname{Im} X$ – мнимая часть.

По значениям X_k , можно построить периодограмму:

$$p_k = \frac{(\operatorname{Re} X_k)^2 + (\operatorname{Im} X_k)^2}{\frac{N}{2}}, k = 1, N/2 + 1. \quad (2)$$

Остальные значения в силу симметрии

$$p_{N/2+1+i} = p_{N/2-i+1}, i = \overline{1, N/2-1}.$$

Так как значения периодограммы – объект существенного случайного колебания, то можно столкнуться с проблемой многих хаотических пиков периодограммы. Для того, чтобы найти частоты с большими спектральными плотностями, которые вносят наибольший вклад в поведение всего ряда, проводили сглаживание периодограммы с помощью преобразования взвешенного скользящего среднего, получая в результате спектральную плотность. Сглаживание включает в себя некоторый способ локального усреднения данных, при которых несистемные компоненты взаимно погашают друг друга [19].

Для сглаживания в программе выбрано пятиточечное окно Хэмминга:

$$w(i) = 0,53836 - 0,46164 \cos\left(\frac{2\pi i}{N-1}\right), i = 0, N-1,$$

где N – ширина окна. Пусть p_k – значение периодограммы в момент времени k . Спектральная плотность рассчитывается по формуле $S_m = \sum_{i=0}^{N-1} W_i p_{k+i}$.

Здесь $m = k + \left[\frac{N-1}{2} \right]$, $W_i = \frac{w_i}{\sum_{i=0}^{N-1} w_i}$ – нормированные

веса соответствующего окна ($\sum_{i=1}^N W_i = 1$). N – нечетное число – ширина окна (количество точек в соответствующем окне).

Спектральную плотность используют для оценки соотношения между периодическими и шумовыми составляющими случайного процесса.

При сравнении графиков спектральной плотности по току (рис. 1) видно, что амплитуды спектральной плотности при возникновении питтинговой коррозии (рис. 1б) на несколько порядков больше, чем при пассивном состоянии поверхности, в то время как в состоянии пассивности на графиках спектральной плотности наблюдается белый шум (рис. 1а).

По значениям спектральных плотностей по току $S_I(f)$ и потенциалу $S_U(f)$ рассчитываются величины модуля импеданса:

$$|Z(f)| = k \cdot \sqrt{\frac{S_E}{S_I}} \quad (3)$$

где S_E, S_I – спектральные плотности по потенциалу и току, k – коэффициент пропорциональности, при расчете принимается равным $1/\sqrt{3}$; данное значение указывает на использование аутентичных электродов [20].

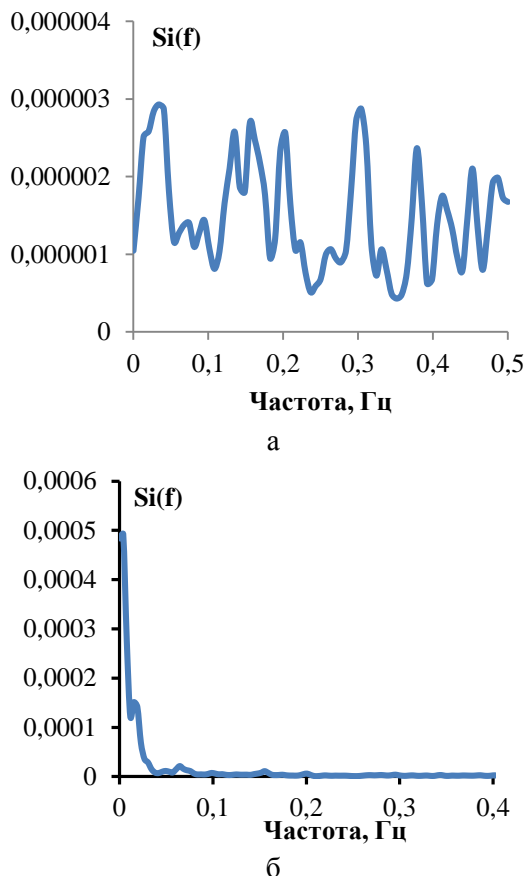


Рис. 1. Характерные графики спектральной плотности по току для пассивного состояния поверхности (а) и состояния развития стабильных питтингов (б)
 Fig. 1. Characteristic current spectral density plots for the passive surface state (a) and the state of stable pits development (б)

В логарифмической системе координат строили графики изменения модуля импеданса Z_f в зависимости от частот, на которых проводили линейные тренды (рис. 2). Значения параметров уравнения линейной регрессии получали методом наименьших квадратов.

В результате обработки большого массива экспериментальных данных выявлено, что для различных состояний поверхности характерны определенные виды графиков зависимости модуля импеданса от частоты, что подтверждается микроскопическими изображениями поверхности. Состояние пассивности металла характеризуется спектрами, в которых присутствует белый шум, не зависящий от частоты и других функций, на микроизображениях поверхности отсутствуют видимые нарушения целостности поверхности. В случае, когда локализованное воздействие является доминирующим механизмом подобно процессу питтинговой коррозии [21], на графиках изменения модуля импеданса наблюдается рост амплитуды (рис. 2а).

Это явление объясняется в работе [22] протеканием двух стадий питтинговой коррозии – метастабильной и стабильной. Изображение поверхности (рис. 2б, в) подтверждает появление стабильных питтингов, геометрические размеры которых на порядок отличаются от размеров метастабильных питтингов.

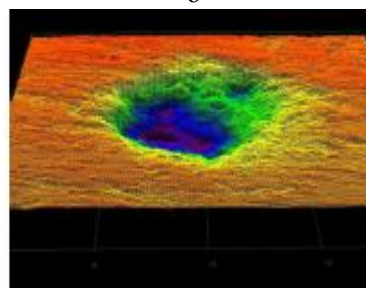
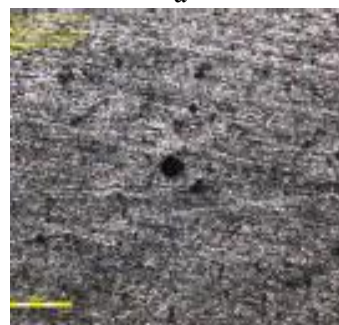
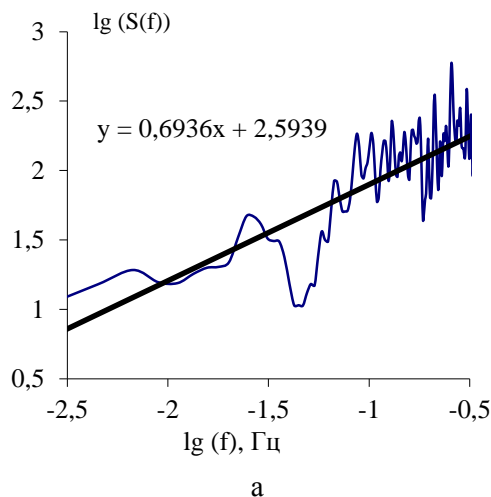


Рис. 2. Графики изменения модуля импеданса в зависимости от частоты (а) и микроизображения поверхности 2 D (б) и 3D (в) (x108 и x2160) для стали 12Х18Н10Тв растворе 0,1 моль/л NaCl + 0,01 моль/л K₂Cr₂O₇
 Fig. 2. Graphs of changes in the impedance modulus as a function of frequency (a) and surface microimages of 2 D (б) and 3D (в) (x108 and x2160) for 12Kh18N10T steel in a solution of 0.1 mol/L NaCl + 0.01 mol/L K₂Cr₂O₇

Результаты исследований позволили определить граничные значения, на основе которых

была построена интервальная шкала значений углового коэффициента графика модуля импеданса для оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей: пассивное состояние (менее 0,05), метастабильный питтинг (от 0,05 до 0,5), стабильный питтинг (выше 0,5).

Значения угловых коэффициентов графика модуля импеданса и результаты металлографических исследований для сталей 12X18H10T и 10X17H13M2T в рассматриваемых растворах сведены в таблице.

Таблица

Значения угловых коэффициентов и результаты металлографических исследований для исследуемых сталей

Table. Values of angular coefficients and the results of metallographic studies for the studied steels

Состав среды, моль/л		12X18H10T	10X17H13M2T
NaCl	K ₂ Cr ₂ O ₇		
0,1	-	0,019 *	0,002 *
	0,001	0,455 ***	0,150 **
	0,01	0,694 ***	0,323 **
0,5	-	0,031 *	0,003 *
	0,001	0,611 ***	0,203 **
	0,01	0,943 ***	0,265 **

Примечания: * – пассивное состояние; ** – метастабильный питтинг; *** – стабильный питтинг

Note: * - passive state; ** - metastable pitting; *** - stable pitting

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yang L.** Techniques for Corrosion Monitoring. Cambridge: WP. 2008. P. 203-209.
2. **Zaki A.** Principles of corrosion engineering and corrosion control. Canada: Elsevier B.V. 2006. P. 156-168.
3. **Baboian R.** Corrosion test and standards: application and interpretation, ASTM manual series. Baltimore. 2005. P. 211-220.
4. **Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л., Исхакова И.О., Виноградова С.С., Назмиева Л.Р.** Электрохимические методы исследования локальной коррозии пассивирующихся сплавов и многослойных систем. Казань: КНИТУ. 2013. 145 с.
5. **Aung N., Panich N.** Monitoring pitting corrosion of carbon steel using the combined wbe-noise signatures method. *Sci. Asia*. 2006. V. 32. P. 7-12. DOI: 10.2306/scienceasia1513-1874.2006.32.007.
6. **Замалетдинов И.И., Шенин А.Б., Кичигин В.И.** Локальная коррозия литейных и порошковых сталей. Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т. 2015. 158 с.
7. **Baroux B.** Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. CRC Press. 2012. Chap. 9. p. 422.
8. **Soltis J.** Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review. *Corros. Sci.* 2014. V. 90. N 5. P. 5-22. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.10.006.
9. **Strehblow H.** Mechanisms of pitting corrosion. Corrosion mechanism in theory and practice. New York: Marcel Dekker Inc. 2002. P. 243-285.
10. **Xu J.L.** Potentiostatic electrochemical noise analysis of 2101 lean duplex stainless steel in 1 mol/L NaCl. *Mater. Sci. Technol.* 2012. V. 28(5). P. 474-480. DOI: 10.1016/S1005-0302(12)60085-1.

ВЫВОДЫ

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

REFERENCES

1. **Yang L.** Techniques for Corrosion Monitoring. Cambridge: WP. 2008. P. 203-209.
2. **Zaki A.** Principles of corrosion engineering and corrosion control. Canada: Elsevier B.V. 2006. P. 156-168.
3. **Baboian R.** Corrosion test and standards: application and interpretation, ASTM manual series. Baltimore. 2005. P. 211-220.
4. **Kaidrikov R.A., Zhuravlev B.L., Iskhakova I.O., Vinogradova S.S., Nazmieva L.R.** Electrochemical methods for the local corrosion of passivating alloys and multi-layer systems investigation. Kazan: KNRTU. 2013. 145 p. (in Russian).
5. **Aung N., Panich N.** Monitoring pitting corrosion of carbon steel using the combined wbe-noise signatures method. *Sci. Asia*. 2006. V. 32. P. 7-12. DOI: 10.2306/scienceasia1513-1874.2006.32.007.
6. **Zamaletdinov I.I., Shein A.B., Kichigin V.I.** Local corrosion of casting and powder steels. Perm: Perm. gos. nats. issl. un-t. 2015. 158 p. (in Russian).
7. **Baroux B.** Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. CRC Press. 2012. Chap. 9. p. 422.
8. **Soltis J.** Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review. *Corros. Sci.* 2014. V. 90. N 5. P. 5-22. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.10.006.
9. **Strehblow H.** Mechanisms of pitting corrosion. Corrosion mechanism in theory and practice. New York: Marcel Dekker Inc. 2002. P. 243-285.
10. **Xu J.L.** Potentiostatic electrochemical noise analysis of 2101 lean duplex stainless steel in 1 mol/L NaCl. *Mater. Sci. Technol.* 2012. V. 28(5). P. 474-480. DOI: 10.1016/S1005-0302(12)60085-1.

11. **Darowicki K., Krakowiak S., Slepki P.** The time dependence of pit creation impedance spectra. *Electrochem. Commun.* 2004. V. 6. P. 860-866. DOI: 10.1016/j.elecom.2004.06.010.
12. **Frangini S., DeCristofaro N.** Analysis of the galvanostatic polarization method for determining reliable pitting potentials on stainless steels in crevice-free conditions corrosion science. *Corros. Sci.* 2003. V. 45. N 12. P.2769-2786. DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00102-1.
13. **Mameng S.H.** Limiting conditions for pitting corrosion of stainless steel EN 1.4404 (316L) in terms of temperature, potential and chloride concentration. *Mater. Corros.* 2013. V. 43. N 1. DOI: 10.1002/maco.201609061.
14. **Mira Todorova J.N.** Identification of bulk oxide defects in an electrochemical environment. *Faraday discuss.* 2015. V. 180. N 1. P. 97-112. DOI: 10.1039/C4FD00238E.
15. **Рыбалка К.В., Бекетаева Л.А., Шалдаев В.С., Каспарова Л.В., Давыдов А.Д.** Развитие питтинговой коррозии на стали 20Х13. *Электрохимия.* 2009. Т. 45. № 11. С. 1315-1324.
16. **Ахметова А.Н., Виноградова С.С.** Мониторинг питтинговой коррозии хромоникелевых сталей. Тез. докл. III Междуна. науч.-практ. конф. "Теория и практика современных электрохимических производств". СПб. 2016. С. 156-158.
17. **Krakowiak S.K., Darowicki K., Slepki P.** Impedance investigation of passive 304 stainless steel in the pit pre-initiation state. *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50. N 13. P. 2699-2704. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.11.015.
18. **Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А.** Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия. 1987. 224 с.
19. **Снеддон И.** Преобразование Фурье. М.: ИЛ. 1955. 668 с.
20. **Smulko J.** Method of electrochemical noise analysis for investigation of corrosion processes. *Fluct. Noise Lett.* 2006. V. 6. P. R1-R9. DOI: 10.1142/S0219477506003252.
21. **Cottis R.A.** Sources of electrochemical noise in corroding systems. *Russ. J. Electrochem.* 2006. V. 42. N 5. P. 557-566. DOI: 10.1134/S1023193506050077.
22. **Peugnet L., Malki B., Baroux B.** Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels. *Corros. Sci.* 2007. V. 49. N 4. P. 1933 - 1943. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.08.021.
11. **Darowicki K., Krakowiak S., Slepki P.** The time dependence of pit creation impedance spectra. *Electrochem. Commun.* 2004. V. 6. P. 860-866. DOI: 10.1016/j.elecom.2004.06.010.
12. **Frangini S., DeCristofaro N.** Analysis of the galvanostatic polarization method for determining reliable pitting potentials on stainless steels in crevice-free conditions corrosion science. *Corros. Sci.* 2003. V. 45. N 12. P.2769-2786. DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00102-1.
13. **Mameng S.H.** Limiting conditions for pitting corrosion of stainless steel EN 1.4404 (316L) in terms of temperature, potential and chloride concentration. *Mater. Corros.* 2013. V. 43. N 1. DOI: 10.1002/maco.201609061.
14. **Mira Todorova J.N.** Identification of bulk oxide defects in an electrochemical environment. *Faraday discuss.* 2015. V. 180. N 1. P. 97-112. DOI: 10.1039/C4FD00238E.
15. **Rybalka K.V., Beketaeva L.A., Shaldaev V.S., Kasparova L.V., Davydov A.D.** The pitting corrosion development process on steel 20Kh13. *Elektrokhim.* 2009. V. 45. N 11. P. 1315-1324 (in Russian).
16. **Akhmetova A.N., Vinogradova S.S.** The pitting corrosion monitoring on chromium-nickel steels. Thesis and reports of III International Scientific and Practical Conference "Theory and practice of modern electrochemical production". St.Petersburg. 2016. P. 156-158.
17. **Krakowiak S.K., Darowicki K., Slepki P.** Impedance investigation of passive 304 stainless steel in the pit pre-initiation state. *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50. N 13. P. 2699-2704. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.11.015.
18. **Rozenfeld I.L., Rubinshtein F.I., Zhigalova K.A.** Paint coatings for metals protection of corrosion. М.: Khimiya. 1987. 224 p. (in Russian).
19. **Sneddon I.** Fourier transform. М.: ИЛ. 1955. 668 p. (in Russian).
20. **Smulko J.** Method of electrochemical noise analysis for investigation of corrosion processes. *Fluct. Noise Lett.* 2006. V. 6. P. R1-R9. DOI: 10.1142/S0219477506003252.
21. **Cottis R.A.** Sources of electrochemical noise in corroding systems. *Russ. J. Electrochem.* 2006. V. 42. N 5. P. 557-566. DOI: 10.1134/S1023193506050077.
22. **Peugnet L., Malki B., Baroux B.** Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels. *Corros. Sci.* 2007. V. 49. N 4. P. 1933 - 1943. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.08.021.

Поступила в редакцию 02.07.2019
Принята к опубликованию 13.01.2020

Received 02.07.2019
Accepted 13.01.2020