

УДК 620.193

И. О. Исхакова, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков,
Б. Л. Журавлев

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Ключевые слова: хромоникелевые стали, модификация поверхности, флуктуации потенциала.

Рассмотрена модификация поверхности хромоникелевых сталей в условиях гальваностатической поляризации при автоколебательном режиме локального растворения. Приведены результаты статистического анализа хронопотенциограмм, отражающих процесс модификации. Показано влияние на процесс модификации поверхности стали в хлоридном растворе плотности тока, продолжительности поляризации, введения окислителя.

Keywords: stainless steels, surface modification, potential' fluctuations.

A surface modification of chromium-nickel steel at galvanostatic polarization with self-oscillating mode of local dissolution is considered. The results of the statistical analysis of chronopotentiogram reflecting the process of surface modification are given. The effect on the process of surface modification' steel in chloride solution of current density, the duration of the polarization and the introduction of an oxidant are shown.

При поиске способов улучшения коррозионной устойчивости хромоникелевых сталей особое внимание уделяется модифицированию свойств поверхности, вследствие того, что в большинстве случаев именно характеристики поверхности определяют коррозионную стойкость изделия в целом.

Одним из способов повышения устойчивости пассивного состояния хромоникелевых сталей является электрохимическая модификация. Установлено [1,2], что модификация стали-304 в потенциостатических, циклических потенциодинамических и импульсных режимах поляризации в щелочном растворе изменяет свойства оксидного слоя. Показано, что наиболее эффективна модификация в потенциостатических условиях, снижающая ток пассивного состояния на три порядка.

Имеются данные [3] о том, что к существенному росту потенциала питтингообразования приводит модификация хромоникелевых сталей в условиях гальваностатической и гальванодинамической поляризации в хлоридных растворах. Модификацию состояния поверхности в этом случае связывают как с изменением свойств пассивирующего слоя, так и с вытравливанием слабых мест поверхности в каждом цикле поляризации. Относительно небольшое количество работ, посвященных электрохимической модификации поверхности хромоникелевых сталей вызывает необходимость продолжения исследований в этой области.

Цель данной работы заключалась в получении информации о влиянии плотности тока, продолжительности поляризации и введения окислителя на модификацию поверхности хромоникелевых сталей в хлоридном растворе.

В качестве объекта исследования была выбрана широко распространенная конструкционная хромоникелевая сталь 12Х18Н10Т. Исследования проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в растворе 0,1 моль/л NaCl при комнатной температуре. В качестве электрода сравнения ис-

пользовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ - ИМЗ, вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Исследования проводили в диапазоне плотностей тока от 0,25 до 1,5 мкА/см².

Экспериментальная установка состояла из потенциостата – гальваностата «IPC – Pro» и персонального компьютера.

О модификации поверхности стали судили по виду хронопотенциограмм и значениям потенциалов образования питтингов. Типичная хронопотенциограмма, показывающая изменение во времени флуктуаций потенциала, обусловленных зарождением - пассивацией питтингов, представлена на рис. 1.

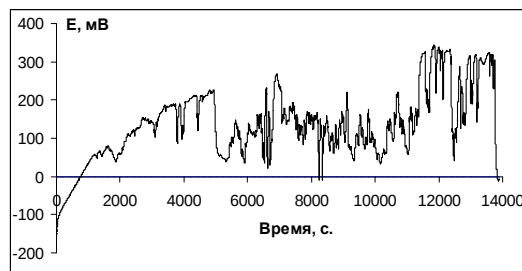


Рис. 1 – Хронопотенциограмма стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 моль/л NaCl при плотности тока 0,5 мкА/см²

Влияние плотности тока на значения потенциалов образования питтингов (максимальные значения на хронопотенциограммах) представлено в табл. 1.

Анализ полученных результатов показывает, что наблюдается экстремальная зависимость между потенциалами образования питтингов и плотностью поляризующего тока. Максимальные значения потенциалов в рассматриваемых условиях получены при плотности тока 0,7 мкА/см².

Для исследования совместного влияния на процесс модификации поверхности гальваностати-

ческой поляризации и наличия окислителя в растворе экспериментально подобрали концентрацию $K_3Fe(CN)_6$, обеспечивающую растворение стали в активно-пассивном состоянии.

Таблица 1 - Средние и максимальные значения потенциалов, достигаемые в процессе модификации поверхности стали 12X18H10T

Плотность тока, $мкА/см^2$	Статистические характеристики флуктуаций потенциала	
	Среднее	Максимум
0,25	85,7	197,7
0,5	119,2	269,5
0,7	152,4	393,3
1	167,1	350,2
1,5	163,1	340,2

Введение окислителя в хлоридный раствор изменяет динамику процесса зарождения – пассивации питтингов, ускоряя процесс модификации поверхности, и приводя к увеличению частоты и амплитуды флуктуаций потенциала (рис. 2).

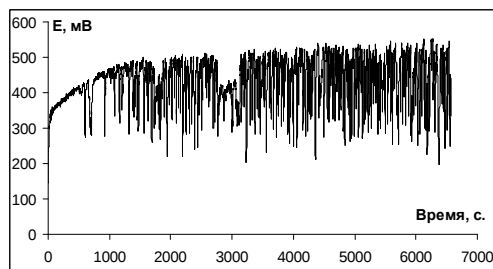


Рис. 2 – Хронопотенциограмма стали 12X18H10T в 0,1 моль/л NaCl и 0,06 г/л $K_3Fe(CN)_6$ при плотности тока 0,5 $мкА/см^2$

Таблица 2 – Средние и максимальные значения потенциалов, достигаемые в процессе модификации поверхности стали 12X18H10T в присутствии окислителя

Плотность тока, $мкА/см^2$	Статистические характеристики флуктуаций потенциала	
	Среднее	Максимум
0,35	430,8	515,6
0,5	440,3	510,6
0,65	400,9	453,5
1	409,1	547,2

Эти данные согласуются с результатами исследований [4,5], свидетельствующими о том, что повышение концентрации окислителя в растворе увеличивает число возникающих питтингов. В присутствии окислителя изменение плотности тока в рассматриваемом диапазоне практически не влияло на значе-

ния потенциалов образования питтингов (табл. 2), которые были близки к максимально достигаемым при оптимальном режиме модификации ($0,7 мкА/см^2$) в растворе без окислителя.

Влияние наличия окислителя на увеличение частоты флуктуаций потенциала можно оценить по значениям корреляционной функции (рис. 3).

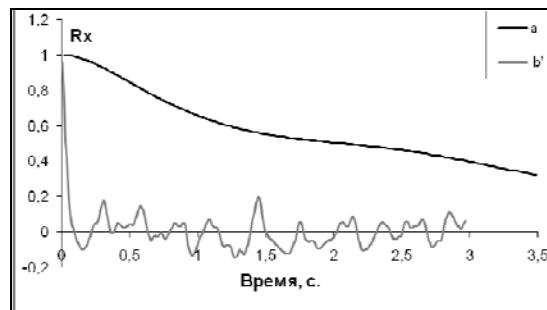


Рис. 3 – Значения корреляционной функции хронопотенциограммы стали 12X18H10T в 0,1 М NaCl при плотности тока 0,5 $мкА/см^2$: а - без окислителя, б - с окислителем

Выводы

1. Определена плотность тока, обеспечивающая оптимальные условия модификации поверхности стали 12X18H10T в условиях гальваностатической поляризации.
2. Показано, что введение окислителя в хлоридный раствор изменяет условия модификации и увеличивает максимальные значения потенциала образования питтингов.

Литература

1. Marijan D., Vuković M., Pervan P., Milun M. (1999). Surface Modification of Stainless Steel-304 Electrode.1. Voltammetric, Rotating Ring-Disc Electrode and XPS Studies. Croatica Chemica Acta, 72 (4), 737-750.
2. Marijan D., Slavković R., Vuković M. (1999). Surface Modification of Stainless Steel-304 Electrode. 2. An Experimental Comparative Study of Electrochemically, Hydrothermally and Chemically Modified Oxide Films. Croatica Chemica Acta, 72 (4), 751-761.
3. Розенфельд, И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – М.: «Металлургия», 1969. – 448 с.
4. Кайдриков, Р.А. Питтинговая коррозия металлов и многослойных систем (исследование, моделирование, прогнозирование, мониторинг) / Р. А. Кайдриков, С.С. Виноградова // Вестн. Казан. технол. ун.-та. – 2010. - №4. – С. 212-227.
5. Исакова, И.О. Влияние плотности тока и продолжительности гальваностатической поляризации на потенциал зарождения питтингов / И. О. Исакова, С.С. Виноградова, Р. А. Кайдриков // Вестн. Казан. технол. ун.-та. – 2012. – Т.15. - №15. – С. 157-158.