

И. О. Исхакова, А. Н. Ахметова, С. С. Виноградова,
И. Г. Хабибуллин

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Ключевые слова: хромоникелевые стали, оценка состояния поверхности, нестационарная поляризация.

Проведена оценка состояния поверхности хромоникелевых сталей 12X18H10T и 08X17H13M2T, модифицированных в условиях нестационарной поляризации, методами импедансной спектроскопии, оптической микроскопии и определения потенциала питтингообразования. Показано, что форма поляризующего тока оказывает влияние на результаты электрохимической модификации.

Keywords: stainless steels, estimating of surface state, nonstationary polarization.

The surface state of stainless steels 12X18H10T and 08H17N13M2T modified at nonstationary polarization by methods impedance spectroscopy, optical microscopy and determination of the pitting potential is estimated. It is shown that the shape of the polarizing current effects on the results of the electrochemical modification.

Процесс модификации поверхности хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях, заключающийся в выдержке электрода в электролите в течение определенного времени при потенциалах, соответствующих пассивной области, повышает стойкость сталей к питтинговой коррозии за счет стабилизации пассивирующего слоя, что проявляется в смещении потенциала питтингообразования в область положительных значений [1].

Цель данной работы заключалась в оценке состояния поверхности хромоникелевых сталей (12X18H10T и 08X17H13M2T) после проведения электрохимической модификации в условиях нестационарной гальванодинамической поляризации.

Процесс модификации поверхности хромоникелевых сталей, приводящий к выстраиванию слабых мест поверхности и совершенствованию ее пассивного состояния, проводили с использованием различных форм поляризующего тока (синусоидальная, прямоугольная, треугольная и пилообразная). Модификацию поверхности, находящейся в активно-пассивном состоянии, осуществляли при плотности тока 5 мкА/см^2 и наложении переменной составляющей тока частотой от 0,01 до 0,08 Гц [2, 3].

Поверхность исследуемых образцов изучали с использованием металлографического микроскопа Альтами МЕТ 5. При переводе поверхности из режима деградации (рост питтингов) [4] в активно-пассивное состояние скорости процессов развития и пассивации мелких питтингов становятся равными друг другу, что приводит к делокализации процесса питтинговой коррозии. В этом случае мелкие питтинги равномерно распределены по поверхности образца (рис. 1).

Изменение состояния пассивного слоя на поверхности хромоникелевых сталей позволяет оценить метод импедансной спектроскопии [5, 6]. Измерение импеданса проводили в процессе модификации поверхности через заданные интервалы времени (12-15 минут).

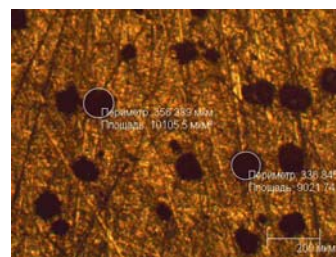


Рис. 1 - Поверхность стали 12X18H10T в активно-пассивном состоянии (увеличение $10\times$ соответственно)

Состояние поверхности хромоникелевых сталей оценивали импедансным методом с использованием анализатора частотного отклика FRA (Frequency Response Analyser), разработанного на базе современного микропроцессора с Фурье-частотным откликом. Годографы сталей 12X18H10T и 08X17H13M2T в процессе модификации поверхности (порядка 60 мин) при частоте синусоидального тока 0,02 Гц показаны на рис. 2.

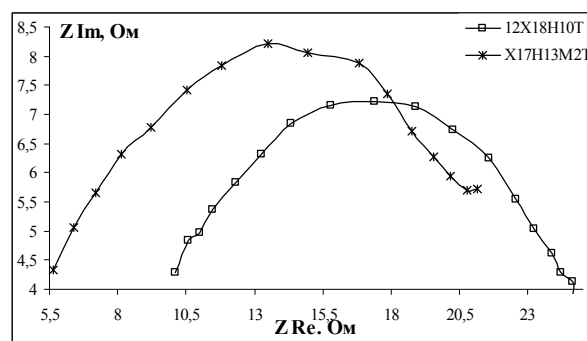


Рис. 2 - Годографы сталей 12X18H10T и 08X17H13M2T в процессе модификации поверхности (порядка 60 мин) при частоте синусоидального тока 0,02 Гц

Измерение спектра импеданса проводили при фиксированном значении потенциала рабочего электрода в интервале частот от 50 до 50000 Гц. Амплитуда потенциала не превышала 10 - 15 мВ.

Электрохимическое поведение хромоникелевых сталей моделировали электрической эквивалентной схемой представленной на рис. 3.

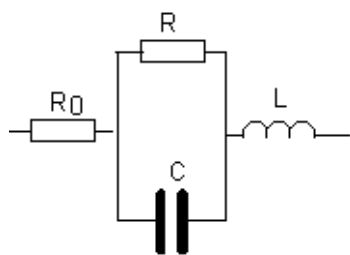


Рис. 3 - Модельная электрическая эквивалентная схема: R_0 - сопротивление электролита, C - емкость пассивного слоя, R - поляризационное сопротивление на границах раздела пассивный слой / металл и пассивный слой / электролит, L - самоиндукция соединяющих проводов, выводов ячейки и собственная индуктивность исследуемого объекта

Для расчета номиналов элементов эквивалентной схемы использовали пакет программ «Анализатор эквивалентных схем». Результаты обработки импедансных измерений представлены в табл.1.

Таблица 1 - Влияние частоты переменной составляющей тока на результаты импедансных измерений

f, Гц	R_0 , Ом	R , Ом	C , мкФ	L , мкГ
12X18H10T				
0,01	4,2	7,6	19,5	0,00006
0,02	9,3	11,2	7,6	0,00005
0,04	5,1	16,7	4,7	0,00007
0,06	5,7	19,6	3,9	0,00008
0,08	5,4	22,0	2,8	0,00008
После определения $E_{по}$	5,3	19,7	3,2	0,0005
08X17H13M2T				
0,01	1,1	5,1	22,7	0,0001
0,02	5,5	11,7	21,6	0,00003
0,04	5,0	12,8	14,9	0,0003
0,06	5,1	14,6	10,0	0,00005
0,08	5,6	23,5	6,8	0,00005
После определения $E_{по}$	5,8	17,2	6,2	0,0003

Анализ результатов импедансных измерений показывает, что с ростом частоты переменной составляющей тока, при которой проводилась модификация поверхности сталей, емкость двойного электрического слоя уменьшается, а поляризационное сопротивление увеличивается. Эти данные показывают, что идет процесс совершенствования пассивного слоя: слабые места на поверхности электрода вытравливаются, активная площадь поверхности уменьшается и происходит децентрализация процесса питтинговой коррозии.

Оценку стойкости модифицированной поверхности сталей к питтинговой коррозии по значениям потенциала питтингообразования (ГОСТ 9.912-89) проводили после 30 минутной обработки в разных режимах поляризации с использованием различных форм тока (табл. 2).

Таблица 2 - Потенциалы питтингообразования стали 12X18H10T

Форма сигнала	Частота, Гц	Потенциал питтингообразования после модификации, мВ
Синусоидальная	0,01	445
	0,02	490
	0,04	590
	0,06	470
	0,08	300
Прямоугольная	0,01	390
	0,02	510
	0,04	310
	0,06	280
	0,08	210
Треугольная	0,01	480
	0,02	500
	0,04	540
	0,06	390
	0,08	260
Пилообразная	0,01	400
	0,02	450
	0,04	522
	0,06	120
	0,08	110

Анализ экспериментальных данных показывает, что форма поляризующего тока оказывает влияние на результаты электрохимической модификации. Току определенной формы соответствует свой специфический набор частот, при которых в процессе электрохимической модификации происходит совершенствование поверхности металла. Так, для стали 12X18H10T оптимальный диапазон частот для тока синусоидальной формы находится в пределах 0,01-0,06 Гц, для тока прямоугольной формы – 0,01-0,02 Гц, треугольной формы – 0,01-0,06 Гц, пилообразной – 0,01-0,04 Гц. Таким образом, изменение формы поляризующего тока приводит к изменению диапазона частот, в котором процесс модификации приводит к максимальным значениям потенциала питтингообразования.

Литература

1. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин. Л.: Химия, 1972. – 240 с.
2. Исакова, И.О. Коррозионно-электрохимическое поведение сталей 08X21H6M2T и 12X18H10T в условиях гальванодинамической поляризации / И.О. Исакова, С.С. Виноградова, В.И. Харламов // Вестник Казан. технол. ун. – та. – 2012. – Т.15. - №23. - С.69-70.
3. Исакова, И.О. Модификация поверхности хромоникелевых сталей в условиях гальваностатической поляризации / И.О. Исакова, С.С. Виноградова, Р.А.

- Кайдриков, Б.Л. Журавлев // Вестник Казан. технол. ун. – та. – 2012. – Т.15. - №18. - С.83-85.
4. Исакова, И.О. Модификация поверхности хромоникелевых сталей в условиях нестационарной поляризации: дисс....канд. хим. наук / И.О. Исакова. - Казань, 2013. - 120 с.
5. Виноградова, С.С. Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях / С.С. Виноградова, И.О.

- Исакова, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев // Учебное пособие. Казань, КНИТУ, 2012. – 100 с.
6. Исакова, И.О. Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях / И.О. Исакова // Материалы всероссийской молодежной конференции «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии». – Казань: Изд.-во КНИТУ, 2012. – С. 206

© **И. О. Исакова** – асс. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, inna-ego@mail.ru, **А. Н. Ахметова** – асс. той же кафедры, map-anna87@mail.ru, **С. С. Виноградова** – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, vsvet@kstu.ru; **И. Г. Хабибуллин** – д-р техн. наук, проф. Казанского государственного аграрного университета, i.habibullin@mail.ru.