

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.197.5:544.654.2

DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_7_52

М. В. Сафин, О. А. Салмина, А. Ф. Дресвянников

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПАССИВИРУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ
ПУТЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛАМИ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Ключевые слова: хромоникелевая сталь, хромовое покрытие, титановый сплав, поверхностное легирование, модифицирование поверхности, электродная поляризация, ионы металлов платиновой группы.

На основании обзора работ продемонстрировано защитное действие катодного легирования сплавов небольшими количествами электрохимически положительных металлов (Pd, Pt, Ru, Rh и др.), сильно повышающими пассивируемость и коррозионную стойкость титана, хрома, нержавеющей стали, ряда других сплавов, склонных к пассивации. В отличие от объемного легирования, повышающего пассивируемость сплава, т.е. тормозящего кинетику анодного процесса и требующего введения значительного количества легирующего компонента, катодное легирование за счет снижения катодного перенапряжения и смещения потенциала сплава в сторону положительных значений, может при определенных условиях вызвать самопроизвольную пассивацию при незначительных добавках катодного компонента. Как показывают результаты исследований, проведенные в разных странах, одним из путей повышения коррозионной стойкости пассивирующихся сплавов является использование эффективных катодных присадок для модифицирования их поверхности. В представленном обзоре излагается современное состояние проблемы применения поверхностного легирования благородными металлами для повышения пассивируемости различных металлов и сплавов за счет применения разнообразных методов: от электроискровой обработки поверхности до электроосаждения. Показано, что локальные покрытия благородным металлом толщиной 10 нм уже позволяют повысить коррозионную стойкость металла в агрессивных средах (концентрированных кислотах, хлоридсодержащих растворах и пр.). Установлено, что даже частичное разрушение поверхностного слоя не нарушает при этом пассивного состояния металла. Основным условием положительного эффекта является смещение потенциала металла в данных условиях в область устойчивой пассивности. Катодный ток должен превосходить предельный анодный ток пассивации.

M. V. Safin, O. A. Salmina, A. F. Dresvyannikov

IMPROVING THE CORROSION RESISTANCE OF PASSIVATING ALLOYS
BY ALLOYING THE METAL SURFACE WITH PLATINUM GROUP METALS

Keywords: chromium-nickel steel, chromium coating, titanium alloy, surface alloying, surface modification, electrode polarization, platinum group metal ions.

Based on a review of the literature, the protective effect of cathodic alloying with small amounts of electrochemically positive metals (Pd, Pt, Ru, Rh, etc.) has been demonstrated, which significantly increases the passivability and corrosion resistance of titanium, chromium, stainless steel, and a number of other alloys prone to passivation. Unlike bulk alloying, which increases the passivability of the alloy, i.e., slows down the kinetics of the anodic process and requires the introduction of a significant amount of alloying component, cathodic alloying, by reducing cathodic overvoltage and shifting the alloy potential towards positive values, can, under certain conditions, cause spontaneous passivation with insignificant additions of the cathodic component. As shown by research conducted in various countries, one way to increase the corrosion resistance of passivating alloys is to use effective cathodic additives to modify their surface. This review presents the current state of the art in the use of surface doping with noble metals to improve the passivability of various metals and alloys using a variety of methods, from electric spark surface treatment to electrodeposition. It is shown that local coatings of noble metals with a thickness of 10 nm already allow to increase the corrosion resistance of metals in aggressive environments (concentrated acids, chloride-containing solutions, etc.). It has been established that even partial destruction of the surface layer does not disturb the passive state of the metal. The main condition for a positive effect is the shift of the metal potential under these conditions to the region of stable passivity. The cathode current must exceed the limiting anode passivation current.

Введение

Начиная с 1948 года, как Томашов и соавт. [1], так и Штерн и Виссенберг [2] доказали, что склонность к пассивации и коррозионная стойкость Cr в неокислительной кислотной среде может быть увеличена путем добавления небольших количеств металлов платиновой группы (МПГ) в эти сплавы [1-8]. Легирование пассивирующегося металла катодными добавками приводит к значительному улучшению коррозионной стойкости и не снижает низкотемпературную пластичность Cr. Это открывает обширные возможности для

использования этих сплавов в новых промышленных приложениях. Однако в отличие от объемного легирования, которое требует введения значительного количества благородного металла (не менее 2%) для получения защитного эффекта, поверхностное легирование представляется более экономичным способом достижения той же цели. Поэтому неудивительно, что было проведено немало исследований для определения коррозионной стойкости различных сплавов с поверхностными покрытиями из МПГ.

Томашов и соавт. [9] показали, что коррозионная стойкость электролитического хромового покрытия

может быть существенно повышена в растворах неокисляющих кислот, когда Cr и Pd наносятся послойно. Небольшие добавки Pd (1-3%) значительно увеличили коррозионную стойкость хромовых покрытий в растворах 20% серной кислоты и 5-10% соляной кислоты. Последовательность чередующихся слоев Cr и Pd, а также последующая термообработка (отжиг) после нанесения покрытия влияли на коррозионные характеристики. Когда сплав Fe-27% Cr поверхностно легируется Pd (0,1-0,5 мм) путем электролитического нанесения покрытия с последующим отжигом, он приобретает высокую устойчивость к коррозии в растворах 20% серной кислоты при 100°C [10-12]. В то время, как сталь, не содержащая Pd, была нестойкой, скорость коррозии образца покрытой стали уменьшилась на несколько порядков. Отжиг образцов не изменил их коррозионной стойкости, несмотря на диффузию значительного количества Pd в основной металл. В более мягких условиях введение меньшего количества Pd в поверхностный слой достаточно для предотвращения коррозии. Было рассчитано [11], что минимальное количество Pd на единицу площади поверхности, необходимое для придания коррозионной стойкости, составляет около 0,1 г/м², что соответствует средней толщине слоя Pd примерно 10 нм. Электроискровой метод нанесения покрытия [10-12] дает аналогичные результаты повышения коррозионной стойкости сплава Fe-27% Cr и может служить основой создания удобного способа повышения коррозионной стойкости крупных конструкций, которые нельзя электролитически покрыть Pd в гальванических ваннах. Агарвала и Бифер [13] согласны с группой Томашова в том, что поверхностное осаждение Pd представляется относительно недорогим способом достижения хорошей коррозионной стойкости нержавеющей стали. Они обнаружили, что осаждение Pd из раствора хлорида Pd на нержавеющую сталь 430 и нержавеющую сталь 430 с добавлением 2% молибдена вызывает спонтанную пассивацию образцов при воздействии 0,5 М серной кислоты. Сталь, содержащая молибден, пассивируется легче, чем сталь без молибдена. Авторы пришли к выводу, что такое поведение подтверждает утверждения о том, что Pd обогащает поверхность сплава в начальный период коррозии.

Работа по катодному легированию поверхности нержавеющей стали Fe-Cr-Ni была впервые проведена Бьянки и др. [14], которые нанесли электролитическое покрытие Pt на сплав Fe-19% Cr-11% Ni. Они пришли к выводу, что даже при покрытии Pt количеством всего 20 мг/м², Pt обеспечивает эффективную защиту нержавеющей стали в растворах с концентрацией до 75% H₂SO₄ при 25°C. Они объяснили повышенную коррозионную стойкость нержавеющей стали влиянием двух факторов. Во-первых, Pt является более эффективным катодом для восстановления кислорода, чем нержавеющая сталь, и, во-вторых, избирательное осаждение Pt в виде малых круглых частиц (примерно 0,01 мкм в диаметре) блокирует наиболее активные участки поверхности нержавеющей стали. Электроно-микроскопические исследования тонкопленочных образцов предоставили доказательства избирательного электроосаждения Pt на выходящих дислокациях и границах зерен.

Томашов и др. [10,15] исследовали эту возможность, используя два различных метода нанесения Pd на поверхность сплава Fe-18% Cr-10% Ni, а именно электролитическое осаждение и электроискровое легирование. Доказано экспериментально, что сплав Fe-18% Cr-10% Ni с электролитически нанесенными покрытиями Pd (толщина 0,1-5 мкм) приобретает высокую коррозионную стойкость в растворе 20% серной кислоты при 100°C. В менее агрессивных условиях для защиты стали от коррозии требуется еще меньше Pd в поверхностном слое. При модифицировании поверхности нержавеющей стали Fe-18% Cr-10% Ni электроискровым легированием, достигнута стабильная пассивность. Когда в качестве покрытия использовали сплав Fe-40% Cr-0,2% Pd, концентрация Pd на поверхности стали Fe-18% Cr-10% Ni составляла примерно 1%, что демонстрировало рост до 12-18% по мере установления самопассивации. Было обнаружено, что искровое легирование комбинированной добавкой Cr и Pd обеспечивает лучшую устойчивость сплава к коррозии, чем легирование исключительно Pd. Однако электролитическое осаждение позволяет получить более гладкое и сплошное покрытие, нежели искровое легирование.

В кислотных растворах (20% H₂SO₄ при 100°C) одновременное присутствие образца углеродистой стали, который растворяется с выделением водорода, вызывает смещение потенциала образца, покрытого Pd (1 мкм), в сторону более отрицательного значения и вызывает активное растворение нержавеющей стали. Эта ситуация возникает независимо от того, существует ли контакт между углеродистой сталью и нержавеющей сталью, покрытой Pd.

Потгитер и Ван Беннеком [16] исследовали коррозионное поведение аустенитной нержавеющей стали 316, электролитически покрытой серебром и термически обработанной для диффузии серебра в материал, в различных растворах серной кислоты при температурах 25, 45 и 75°C. Как и ожидалось, лучшая коррозионная стойкость наблюдалась в растворах кислоты при 25°C, а наиболее сильная коррозия имела место при 75°C. Сплав с серебряным покрытием значительно превосходил непокрытый базовый сплав при всех условиях испытаний и обеспечивал заметное улучшение коррозионной стойкости. Кроме того, серебро имеет преимущество в том, что оно значительно дешевле Ru (почти в 10 раз).

Потгитер и др. [17] исследовали влияние Ru, нанесенного электронным пучком на двухфазную нержавеющую сталь Fe-22% Cr-9% Ni-3% Mo, на коррозионную стойкость сплава в 10% H₂SO₄ и сравнили ее с объемнолегированным образцом, содержащим 0,2% Ru. Было обнаружено, что два сплава имеют аналогичное поведение, оба характеризуются повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с базовым сплавом без какого-либо добавления Ru.

Поверхностное легирование хромоникелевой стали и хромовых покрытий слоями Pd

В серии статей Зуо с коллегами [18-22] пленки Pd наносились на нержавеющую сталь 316 либо отдельно, либо в комбинации с другими элементами, такими как

Cr, Co и Cu. Использовались различные методы нанесения покрытий: от химического восстановления, традиционного электролитического осаждения до импульсного электролитического осаждения, а полученные сплавы с соответствующими поверхностными покрытиями подвергались воздействию, среди прочего, 0,01 M NaCl, кипящей 20% H_2SO_4 и смесей кипящей 90% уксусной кислоты + 10% муравьиной кислоты, с добавлением Br_2 и без него. В некоторых случаях растворы также перемешивались для увеличения жесткости условий испытаний. Целью исследования была оценка общей коррозионной стойкости и устойчивости к питтинговой коррозии различных поверхностных покрытий в восстановительных условиях. Работа изначально исходила из интереса к материалам, используемым в каталитических мембранах, компонентах топливных элементов и водородопроницаемых системах.

Исследователи [18] обнаружили, что нержавеющие стали с химически и электролитически нанесенным Pd демонстрируют отличную коррозионную стойкость в 20% кипящей H_2SO_4 и снижают скорость коррозии стали 316 на четыре порядка. Это согласуется с более ранними работами Томашова и различными исследованиями, проведенными в Южной Африке по коррозионной стойкости образцов с Ru вместо Pd. В 0,01 M NaCl электролитическое покрытие Pd немного превосходило по антикоррозионным свойствам химическое покрытие Pd, вероятно, из-за включения меньшего количества примесей в первый слой. В обоих случаях наблюдалось улучшение коррозионной стойкости по сравнению с базовым сплавом.

В исследовании [19] применение покрытия сплавом Pd-Cu на нержавеющей стали 316 в смеси кипящей 90% уксусной кислоты + 10% муравьиной кислоты + 400 ppm Br_2 показало, что комбинация Pd-5,7% Cu демонстрирует самую низкую скорость коррозии среди испытанных сплавов. Она снизила скорость коррозии базового сплава 316 не менее чем на три порядка. Повышенная коррозионная стойкость была отнесена к увеличенному барьерному эффекту, повышенной поверхностной твердости и способности Cu подавлять питтинговую коррозию. Когда Cr вводили в пленки Pd при испытании сплавов в 20% H_2SO_4 , совместно осажденные пленки Pd и Cr проявляли синергетический эффект при достижении пассивности и улучшении коррозионной стойкости [20]. Этот синергетический эффект ранее отмечался между элементами МПГ и Mo и Ni. В развитие данной работы Co использовали для замены Cr в пленке с Pd [22]. Среда испытаний состояла из кипящей 90% уксусной кислоты + 10% муравьиной кислоты с 0,005 M Br_2 . Содержание Co варьировалось от 13,4 до 42,8 мас. % в комбинации с Pd в поверхностных пленках. Пленки Pd-Co превосходили пленки из Pd. Это объясняется более низкой пористостью и улучшенной микротвердостью пленок Pd-Co по сравнению с пленкой из Pd. Эти свойства естественным образом приводят к замедлению развития микропор в пленке и повышенной устойчивости к эрозии [22].

Последняя работа группы Зуо [21] включает разработку двойных покрытий Pd-Ni/Pd-Cu на образцах нержавеющей стали 316 и оценку коррозионной стойкости этих материалов в смеси кипящих уксусной и му-

равьиной кислот. Двойное покрытие наносилось электролитическим способом. Двойное покрытие снижало скорость коррозии сплава с покрытием только из Pd-Cu еще на один порядок, и, таким образом, можно сделать вывод, что она была бы по крайней мере на четыре порядка ниже, чем скорость коррозии непокрытого базового сплава 316. Установлено, что покрытие из бинарного сплава демонстрирует улучшенную адгезию, более высокую твердость и более низкую пористость, чем монокомпонентные покрытия, что может способствовать улучшенной коррозионной стойкости образцов по сравнению со сталью 316 с однослойными покрытиями.

Электролитическое хромовое покрытие после внедрения в них небольшого количества палладия обладают повышенной коррозионной стойкостью по отношению к неокислительным кислотам, в которых чистый хром и хромовые покрытия неустойчивы [23]. Модифицирование хромового покрытия палладием, как уже упоминалось выше, осуществлялось посредством послойного нанесения хрома и палладия методами, описанными в работах [24, 25] с последующей термообработкой образцов.

Катодная модификация титана

Первые исследования, о которых сообщалось в литературе, о титане, легированном металлами платиновой группы (МПГ) для улучшения коррозионной стойкости металлов в восстановительных средах, были проведены Штерном и Виссенбергом [18], Томашовым с сотр. [28] Большинство исследований катодно-модифицированного титана касалось добавок палладия [29-35] или обработанных палладием поверхностей титана [34-37]. Это в основном связано с замечательными катодными свойствами палладия, а также низкой стоимостью и доступностью металла. Цена палладия значительно выросла в конце 1990-х годов из-за повышенного спроса на катализаторы, что потребовало исследований по поиску альтернативных катодных модификаторов, таких как МПГ с более низкой стоимостью, например, рутений и иридий [38-43].

О склонности к коррозии легированного и нелегированного титана Нелегированный титан проявляет отличную устойчивость к коррозии в большинстве химических сред, как видно из стандартных диаграмм потенциал - pH (Пурбе) для системы титан-вода при 25°C [44]. Существует широкий диапазон областей зависимости потенциал - pH, где титан образует пассивный поверхностный слой TiO_2 . Это обеспечивает хорошую коррозионную стойкость в умеренно щелочных растворах (например, растворах гидроксидов и карбонатов), различных хлоридных средах (рассолы, морская вода и т. д.), окислительных кислотах (например, хромовая, азотная кислоты) и мягких восстановительных кислотах (например, в разбавленной серной кислоте, органических кислотах). К сожалению, титан корродирует в сильных восстановительных кислотах, таких как соляная, серная и фосфорная, как и показано на диаграмме потенциал - pH в области низких значений pH и отрицательных значений потенциала. Однако коррозионная стойкость титана может быть повышена в этих восстановительных средах путем легирования

более благородными металлами посредством катодной модификации.

Первоначальные исследования катодно-модифицированного титана были проведены Штерном и Виссенбергом [2] и Томашовым с соавторами [26,45]. Штерн и Виссенберг [2] испытывали коррозионное поведение титана с различными добавками МПГ в кипящих растворах соляной (HCl) и серной (H₂SO₄) кислот. Согласно результатам исследований, платина, палладий и родий заметно улучшили коррозионную стойкость титана, в то время как добавление рутения, осмия и иридия показало небольшое улучшение. Авторы обнаружили, что эффективность добавок МПГ примерно соответствует уменьшению перенапряжения водорода на них. В сильно окислительных средах (концентрированная азотная кислота (HNO₃) или хлорид железа (FeCl₃)) использование МПГ в качестве легирующих элементов не снижает коррозионной стойкости титана. Это объясняется тем, что титан не имеет транспассивной области, как нержавеющая сталь в этих средах. По мнению Штерна [43], повышение коррозионной стойкости титана обусловлено появлением областей с очень высокими плотностями тока обмена катодной реакции, что приводит к смешанному потенциалу коррозии, соответствующему области пассивности.

Томашов и др. [23] показали, что когда титан легируют небольшим количеством палладия или платины (1-2 мас.%), эти сплавы имеют хорошую стойкость в H₂SO₄ до концентрации 70% и в HCl до 25% при 18°C. Дальнейшие исследования Томашова и др. [42] показали, что сплав с 0,1 мас.% палладия в 40% H₂SO₄ при 18°C оказался в пять раз более стойким, чем нелегированный титан, а в кипящей 10% H₂SO₄ стойкость сплава была в 35 раз выше. Сплав с 2 мас.% палладия намного более устойчив, чем сплав с 0,1 мас.% палладия, однако дальнейшее увеличение содержания палладия до 5 мас.% не улучшает коррозионную стойкость. Это указывает на то, что минимальное количество легирующего компонента, необходимое для достижения необходимой коррозионной стойкости, зависит от коррозионной активности среды. Большинство исследований 1960-х и 1970-х годов касались добавок палладия [25-30, 44-47].

Цена МПГ может оказать значительное влияние на стоимость материала, а также на производственные затраты при использовании МПГ с более высокой температурой плавления в титановых сплавах, содержащих палладий или рутений. Наиболее приемлемый способ снижения затрат путем минимизации содержания МПГ — это использование МПГ-покрытий [34-37]. Исследования в области поверхностных покрытий включают электроискровое легирование поверхности титана палладием для повышения его коррозионной стабильности в 10–40% H₂SO₄ при 100°C на один-два порядка, что является результатом формирования оксидно-карбидных слоев, содержащих палладий [52]. Несколько исследователей [53–56] также изучали легированные палладием поверхностные слои титана, которые были сформированы с использованием высокоинтенсивной импульсной азотной плазмы, известной как импульсное имплантационное легирование (PID), которые также показали отличную коррозион-

ную стойкость. Бланко-Пинзон [57] получил титановые фольги, поверхностно легированные никелем или палладием, с использованием эксимерного лазера в защитной атмосфере азота или аргона. Эта техника была использована для преодоления ограничений по размеру при использовании методов, зависящих от вакуумных систем.

Эшворт и др. [58] разработали и оценили порошковый металлургический метод, например, горячее изостатическое прессование для изготовления деталей из титана и сплава Ti-6Al-4V с повышенной коррозионной стойкостью формы, близкой к конечной. Используя этот метод, легкодоступные порошки коммерческой чистоты Ti и Ti-6Al-4V могут быть модифицированы с желаемым уровнем Pd. Этот процесс может также преодолеть ограничения из-за внутренней волатильности цен на МПГ и длительных сроков поставки, часто связанных с марками сплавов титана, содержащих МПГ.

Другой подход к снижению стоимости катодно-модифицированного титана был запатентован Грауманом и др. [59] в 2005 году. Этот подход включает нанесение небольшого количества МПГ или его сплава на поверхность титана для защиты значительно большей площади поверхности титана. МПГ может быть нанесен путем гальванизации, резистивной сварки, сварки плавлением, механическими методами или осаждением из паровой фазы для получения прямого или косвенного взаимодействия. Коррозионная стойкость достигается даже если материал, содержащий МПГ, имеет площадь поверхности менее 1% от площади защищаемого изделия. Катодный механизм модификации титана показал, что коррозионная стойкость сплава улучшается благодаря каталитической стимуляции катодной реакции водорода. Это приводит к смещению потенциала коррозии в пассивную область. Данный механизм предполагает, что легирование МПГ не оказывает или оказывает незначительное влияние на анодные характеристики титана. Томашов и соавт. [47] исследовали коррозионное поведение титан-рутениевых сплавов, содержащих от 0.01 до 2 мас.% рутения, в растворах HCl и H₂SO₄ различных концентраций, при комнатной температуре и при температуре кипения. Они обнаружили, что небольшие добавки рутения (0.01-0.05 мас.%), которых недостаточно для полной пассивации титана, не увеличивали скорость коррозии титана, как в случае небольших добавок палладия. При более высоких добавках МПГ (выше 0.05 мас.%) снижение скорости коррозии титан-рутениевых и титан-палладиевых сплавов было схожим. Из этих результатов следует, что добавки рутения и палладия к титану описываются одним и тем же механизмом коррозии. Возможно, эта разница обусловлена влиянием рутения на анодные характеристики титана.

Исследование Потггитера и др. [60] коррозионного поведения катодно-модифицированной нержавеющей стали (Fe-22Cr-9Ni-3Mo) показало, что легирование рутением подавляет ее анодное растворение. Плотность пассивного тока снижалась на два порядка, если содержание рутения увеличивалось с 0.14 до 0.28 вес.% в 40% H₂SO₄ при 55°C. Кроме того, критическая плотность тока увеличивалась с ростом концен-

трации кислоты, но уменьшалась с увеличением содержания рутения. По мнению авторов, эти результаты означают, что рутений подавляет анодное растворение нержавеющей стали в растворах H_2SO_4 , т.е. коррозионная стойкость легированных рутением нержавеющей сталей повышается в растворах H_2SO_4 , как за счет роста катодной эффективности, так и за счет подавления процесса анодного растворения.

Согласно Армстронгу и др. [61], улучшение коррозионной стойкости катодно-модифицированного титана можно объяснить первоначальным увеличением скорости коррозии титана и обогащением поверхности МПГ, что увеличивает катодную площадь поверхности. Начальный ток коррозии Ti-0.2Pd составлял 3 mA cm^{-2} , по сравнению с 1.5 mA cm^{-2} для нелегированного титана в $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Увеличение концентрации МПГ на поверхности приводит к тому, что сплав имеет более низкое перенапряжение водорода, и это приводит, в свою очередь, к сдвигу потенциала коррозии сплава в положительном направлении [61]. Предполагается, что при более положительных потенциалах коррозия дополнительно снижается из-за блокирующих эффектов покрытия кислородом, а также из-за частиц палладия на поверхности. Блокирование анодной титановой матрицы МПГ можно интерпретировать как изменение анодных характеристик титана за счет легирования МПГ. Механизм, с помощью которого МПГ обогащаются на поверхности, важен, поскольку это может оказывать прямое влияние на блокирование активных участков поверхности.

Санденберг и Ван дер Линген [63] использовали экстраполяцию тафелевская зависимость катодной реакции для интерпретации данных поляризации, полученных для титана, легированного небольшими количествами (примерно 0.06 масс.% рутения или палладия) в 25% масс. соляной кислоты. Хотя была получена приемлемая тафелевская зависимость реакции восстановления водорода, плотности тока обмена и тафелевские наклоны специфичны для поверхностного обогащения легирующими элементами, и не должны интерпретироваться как характеристики установившегося состояния.

Результаты исследований показали, что добавки легирующих элементов - рутения и палладия, стимулируют катодную реакцию, однако анодное поведение титана остается неизменным.

Авторами статьи [63] предложен способ повышения устойчивости нержавеющей сталей к коррозии, основанный на использовании принципа катодного легирования путем электролитического нанесения локальных палладиевых нанопокровов. Установлено, что потенциал коррозии в растворе $0,1 \text{ M NaCl}$ образцов стали 12X18H10T, электрохимически обработанных при плотности тока $1,0 \text{ mA/cm}^2$ и инфранизкой частоте, смещается в сторону более положительных значений почти на 150 мВ. Также, с помощью методов электронной микроскопии и Оже-спектроскопии показано, что в процессе электрохимической поляризации имеет место осаждение на поверхности стали 12X18H10T субиндивидов новой фазы (Pd) с размерами порядка 5-80 нм, формирование которых и обуславливает облагораживание потенциала исследуемых образцов. Установлено, что наибольшее скопление

субиндивидов новой фазы (Pd) наблюдается на участках, имеющих искусственно созданные дефекты поверхности. В работе [64] представлен способ электрохимического поверхностного легирования благородным металлом (в частности, палладием) титанового сплава и выбор режима осаждения локальных электрохимических наноразмерных покрытий с целью повышения коррозионной стойкости. Режим электродной поляризации титанового сплава марки BT1-0 оказывает существенное влияние на число зародышей и толщину слоя выделенного элементного палладия на поверхности. Методами растровой электронной микроскопии и Оже-электронной спектроскопии показано, что размеры зародышей элементного палладия на поверхности образца титанового сплава BT1-0, выдержанного в растворе, содержащем 1% Pd(II) без поляризации, составляют ориентировочно 3 нм. Толщина слоя элементного палладия на образце титанового сплава, поляризованном постоянным током плотностью 2 mA/cm^2 в исследуемом растворе, достигает 6 нм. Модифицированный образец, полученный поляризацией титанового сплава в растворе, содержащем 1% Pd(II) переменным током инфранизкой частоты, имеет на поверхности слой элементного палладия толщиной 40-600 нм, неравномерно на ней распределенный. Образцы титанового сплава, модифицированные под действием переменного и постоянного тока в исследуемом растворе, подвергались коррозионным испытаниям в среде соляной кислоты с концентрацией 5,0 М. Испытания показали, что наиболее коррозионно-устойчивым является образец с поверхностью, легированной палладием с применением переменного тока инфранизкой частоты.

Литература

1. N.D.Tomashov, G.P. Sinelschtschikova, M.A.Vedineeva, Ber. Akad. D. Wissenschaft (Dokl. Akad. NaukSSSR). Bd. 1, 105-108. (1948).
2. M.Stern, H. Wissenberg, J. Electrochem. Soc. 106, 751-764. (1959).
3. N.D. Greene, C.R.Bishop, M.Stern, J. Electrochem. Soc. 108, 836-841 (1961).
4. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, 1965. Passivity and protection of metals against corrosion. Moscow: Nauka. and translated from Russian by B.H. Tytell, Plenum Press, New York pp. 89-97, (1967).
5. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, E.N.Ustinskii, Platin. Met. Rev. 23, 143-149, (1979).
6. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, V.I.Trevilov, et al., Prot. Met. 16, 208-213, (1980).
7. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, E.N.Ustinskii, Prot. Met. 16, 452-455, (1980).
8. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, V.I.Trevilov, et al., Prot. Met. 19, 89-93, (1983).
9. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, T.A.Fedoseeva, Prot. Met. 12, 1-3, (1976).
10. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, T.A.Fedoseeva, L.P.Kornienko, Prot. Met. 17, 406-411, (1981).
11. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, S.M.Reshetnikov, et al., Prot. Met. 15, 525-528 (1979).
12. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, T.A.Fedoseeva, Corrosion 36, 201-207, (1980).
13. V.S.Agarwala, G.J.Biefer Corrosion 28, 64-74, (1972).
14. G.Bianchi, G.A.Camona, G.Fiori, F.Mazza, Corros. Sci. 8, 751-757, (1968).
15. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, T.A.Fedoseeva, L.P.Kornienko, Surf. Tech. 13, 241-256, (1981).
16. A.VanBennekum, J.H.Potgieter, Surf. Eng. 17 (1), 71-74. (2001).

17. J.H.Potgieter, E.Wentzel, G.Myburg, Surf. Eng. 8 (4), 289–292, (1992).
18. J.Tang, Y.Zuo, Corros. Sci. 50, 2873–2878, (2008).
19. X.Gao, J.Tang, Y.Zuo, Y.Tang, J.Xiong, Corros. Sci. 51, 1822–1827, (2009).
20. Xu, L., Zuo, Y., Tang, J., Tang, Y., Ju, P., 2011. Corros. Sci. 53, 3788–3795.
21. P.Ju, Y.Zuo, J.Tang, Y.Tang, Z. Han., Mater. Chem. Phys. 144, 263–271, (2014).
22. S.Li, Y.Zuo, Y.Tang, X.Zhao, Appl. Surf. Sci. 321, 179–187, (2014).
23. Н.Д. Томашов, В.И. Трефилов, Г.П. Чернова, др. Защита металлов, 16,280,(1980).
24. М.А. Шлугер, Л.Д.Ток.Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. – М.: Машиностроение, Том 1, 240с.,(1985).
25. А.М. Ямпольский. Электродлитическое осаждение благородных и редких металлов. Л., Машиностроение, 96 с., (1977).
26. N.D. Tomashov, R.M. Altovsky, G.P. Chernova, Z. Phys. Chem. 214, 312, (1960).
27. N.D.Tomashov, Werkst. Korros. 8, 694–707, (1967).
28. N.D Tomashov, Corros. Sci. 4, 315, (1964).
29. N.D.Tomashov, T.V.Chukalovskaya, G.P.Chernova, Prot. Met. 7 (3), 234,(1971).
30. N.D.Tomashov, T.V.Chukalovskaya, G.P.Chernova, et al., Prot. Met. 8 (3), 259,(1972).
31. N.D.Tomashov, T.V.Matveeva, Yu.M.Ivanov, Zashch. Met. 8 (2), 174, (1972).
32. N.D.Tomashov, N.F.Anoshkin, S.V.Moroznikova, et al., Prot. Met. 9 (6), 594, (1973).
33. N.D.Tomashov,G.P.Chernova, Prot. Met. 15 (6), 525,(1979).
34. E.McCafferty, G.K.Hubler, J. Electrochem. Soc. 125 (11), 1892,(1975).
35. T.Fukuzuka, K.Shimogori, H.Satoh, F.Kamikubi, Protection of titanium against crevice corrosion by coating with palladium oxide. In: Kimura, H., Izumi, O. (Eds.), Titanium'80 – Science and Technology, Vol. 4. USA: The Metallurgical Society of AIME, pp. 2631–2638,(1980).
36. P.Munn, G.K.Wolf, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B7/8, 205, (1985).
37. H.Satoh,K.Shimogori, F.Kamikubi, Platinum Met. Rev. 31 (3), 115,(1987).
38. E.Van der Lingen, H.Steyn, The Potential of Ruthenium as an Alloying Element in Titanium. Proceedings of the 1994 International Conference on Titanium Products and Applications, (San Diego: TDA) 450–461, (1994).
39. E.Van der Lingen, The combined effect of iridium and ruthenium additions on the corrosion resistance of titanium. 14th International Corrosion Congress, Cape Town. (1999).
40. E.Van der Lingen, R.F.Sandenbergh, Low-cost Titanium Alloys for Industrial Applications. Proceedings of the Eurocorr '97 Congress, (Norway: TAPIR), vol. 2, 245, (1997).
41. E.Van der Lingen, R.F.Kotze, The corrosion behaviour of cathodically modified powder-metallurgy Titanium. In: Lall, C., Neupaver, A.J. (Eds.), Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, vol. 7, pp. 211–220,(1994).
42. R.W.Schutz, Recent Titanium Alloy and Product Developments for Corrosive Industrial Service. Corrosion 95, (Houston, TX: NACE) Paper No. 244, p. 244/1,(1995).
43. R.W.Schutz, Platin. Met. Rev. 40 (2), 54–61,(1996).
44. M.Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston, TX: NACE International. 127, (1974).
45. N.D.Tomashov, R.M.Altovsky, G.P.Chernova, J. Electrochem. Soc. 108 (2), 113, (1961).
46. J.M.Stern,Electrochem. Soc. 105, 638, (1958).
47. N.D.Tomashov, V.I.Kazarin, V.S.Mikheev, Zashch. Met. 12 (5), 537, (1976).
48. N.D.Tomashov, C.P.Chernova, Y.S.Ruscol, G.A.Ayuyan, Electrochim. Acta 19, 159–172, (1974).
49. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, V.I.Kazarin, et al., In: Williams, J.C., Belov, A.F. (Eds.), Titanium and Titanium Alloys - Scientific and Technological Aspects, Vol. 2. New York: Plenum Press, pp. 915–925, (1982).
50. M.Stern, C.R.Bishop, Trans. ASM 54, 286. (1961).
51. L.P.Kornienko, V.N.Duradzhi, G.P.Chernova, et al., Prot. Met. 39 (1), 39–45,(2003).
52. L.Kornienko, G.Chernova, V.Mihailov, A.Gitlevich, Surf. Eng. Appl. Electrochem. 47 (1), 9–17, (2011).
53. T.S.A.Bonilla Ong, P.Skeldo, et al., Corrosion 45, 403–412, (2003).
54. F.A.Bonilla, P.Skeldon, G.E.Thompson, et al., Surf. Coat. Techn. 200 (16/17), 4674–4683,(2006).
55. F.A.Bonilla, P.Skeldon, G.E.Thompson, et al., Surf. Coat. Techn. 200 (16/17), 4684–4692, (2006).
56. Z.Werner, J.Piekoszewski, W.Szymczyk, et al., Surf. Coat. Techn. 158/159, 21–27, (2002).
57. C.Blanco-Pinzon, Liu, Z., K.Voisey, et al., Corros. Sci. 47 (5), 1251–1269, (2005).
58. M.A.Ashworth, A.J.Davenport, R.M.Ward, Hamilton, H.G.C., Corros. Sci. 52 (7), 2413–2421, (2010).
59. J.S.Grauman, J.G.Miller, R.E.Adams, Fabricated Titanium Article having Improved Corrosion Resistance. US Patent 6849344, (2005).
60. J.H.Potgieter, W.Skinner,A.M.Heyns, Influence of ruthenium content on the corrosion in sulphuric acid of a duplex stainless steel. Proceedings of First International Chromium Steel and Alloys Congress, (Cape Town: SAIMM) 22, 235–240, (1992).
61. R.D.Armstrong, R.E.Firman, H.R.Thirsk, Corros. Sci. 13 (6), 409–503, (1973).
62. R.F.Sandenbergh., E.Van der Lingen, Corros. Sci. 47 (12), 3300–3311, (2005).
63. A.F.Dresvyannikov, A.N.Achmetova, A.E. Denisov Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 57(6), 1165–1171, (2021).
64. А. Н. Ахметова, А. Ф. Дресвянников, А. Е. Денисов, О. А. Салмина, Вестник технологического университета. 26 (12), 97–102 (2023) DOI 10.55421/1998-7072_2023_26_12_97, (2023).

References

- 1.N.D.Tomashov, G.P. Sinelschtschikova, M.A.Vedineeva,Ber. Akad. D. Wissenschaft (Dokl. Akad. NaukSSSR). Bd. 1, 105–108. (1948).
- 2.M.Stern, H Wissenberg, J. Electrochem. Soc. 106, 751–764.(1959).
- 3.N.D Greene., C.R.Bishop., M.Stern., J. Electrochem. Soc. 108, 836–841(1961).
- 4.N.D.Tomashov, G.P.Chernova, , 1965. Passivity and protection of metals against corrosion. Moscow: Nauka. and translated from Russian by B.H. Tytell, Plenum Press, New York pp. 89–97, (1967).
- 5.N.D.Tomashov, G.P.Chernova, E.N.Ustinskii, Platin. Met. Rev. 23, 143–149, (1979).
- 6.N.D.Tomashov, G.P.Chernova, V.I.Trevilov, et al., Prot. Met. 16, 208–213, (1980).
- 7.N.D.Tomashov, G.P.Chernova, E.N.Ustinskii, Prot. Met. 16, 452–455, (1980).
- 8.N.D.Tomashov, G.P.Chernova, V.I.Trevilov, et al., Prot. Met. 19, 89–93, (1983).
- 9.N.D.Tomashov, G.P.Chernova, T.A.Fedoseeva, Prot. Met. 12, 1–3, (1976).
10. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, T.A.Fedoseeva, L.P.Kornienko, Prot. Met. 17, 406–411, (1981).
11. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, S.M.Reshetnikov, et al., Prot. Met. 15, 525–528 (1979).
12. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, T.A.Fedoseeva, Corrosion 36, 201–207, (1980).
13. V.S.Agarwala, G.J.Biefer Corrosion 28, 64–74, (1972).
14. G.Bianchi, G.A.Camona, G.Fiori, F.Mazza, Corros. Sci. 8, 751–757, (1968).
15. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, T.A.Fedoseeva, L.P.Kornienko, Surf. Tech. 13, 241–256,(1981).
16. A.VanBennekorn, J.H Potgieter, Surf. Eng. 17 (1), 71–74,(2001).
17. J.H.Potgieter, E.Wentzel, G.Myburg, Surf. Eng. 8 (4), 289–292, (1992).
18. J.Tang, Y.Zuo, Corros. Sci. 50, 2873–2878, (2008).
19. X.Gao, J.Tang, Y.Zuo, Y.Tang, J.Xiong, Corros. Sci. 51, 1822–1827,(2009).
20. Xu, L., Zuo, Y., Tang, J., Tang, Y., Ju, P., 2011. Corros. Sci. 53, 3788–3795.

21. P.Ju, Y.Zuo, J.Tang, Y.Tang, Z. Han., Mater. Chem. Phys. 144, 263–271, (2014).
22. S.Li, Y.Zuo, Y.Tang, X.Zhao, Appl. Surf. Sci. 321, 179–187, (2014).
23. N.D. Tomashov, V.I. Trefilov, G.P. Chernova, et al. Metal Protection, 16,280, (1980).
24. M.A. Shluger, L.D. Tok. Galvanic coatings in mechanical engineering. Reference book. – Moscow: Mechanical Engineering, Volume 1, 240 p., (1985).
25. A.M. Yampolsky. Electrolytic deposition of noble and rare metals. L., Machine Building, 96 p., (1977).
26. N.D. Tomashov, R.M. Altovsky, G.P. Chernova, Z. Phys. Chem. 214, 312, (1960).
27. N.D.Tomashov, Werkst. Korros. 8, 694–707, (1967).
28. N.D Tomashov, Corros. Sci. 4, 315, (1964).
29. N.D.Tomashov, T.V.Chukalovskaya, G.P.Chernova, Prot. Met. 7 (3), 234,(1971).
30. N.D.Tomashov, T.V.Chukalovskaya, G.P.Chernova, et al., Prot. Met. 8 (3), 259,(1972).
31. N.D.Tomashov, T.V.Matveeva, Yu.M.Ivanov, Zashch. Met. 8 (2), 174, (1972) .
32. N.D.Tomashov, N.F.Anoshkin, S.V.Moroznikova, et al., Prot. Met. 9 (6), 594, (1973).
33. N.D.Tomashov,G.P.Chernova, Prot. Met. 15 (6), 525,(1979).
34. E.McCafferty, G.K.Hubler, J. Electrochem. Soc. 125 (11), 1892,(1975).
35. T.Fukuzuka, K.Shimogori, H.Satoh, F.Kamikubi, Protection of titanium against crevice corrosion by coating with palladium oxide. In: Kimura, H., Izumi, O. (Eds.), Titanium'80 – Science and Technology, Vol. 4. USA: The Metallurgical Society of AIME, pp. 2631–2638,(1980).
36. P.Munn, G.K.Wolf, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B7/8, 205, (1985).
37. H.Satoh,K.Shimogori, F.Kamikuba, Platinum Met. Rev. 31 (3), 115,(1987).
38. E.Van der Lingen, H.Steyn, The Potential of Ruthenium as an Alloying Element in Titanium. Proceedings of the 1994 International Conference on Titanium Products and Applications, (San Diego: TDA) 450–461, (1994).
39. E.Van der Lingen, The combined effect of iridium and ruthenium additions on the corrosion resistance of titanium. 14th International Corrosion Congress, Cape Town. (1999).
40. E.Van der Lingen, R.F.Sandenbergh, Low-cost Titanium Alloys for Industrial Applications. Proceedings of the Eurocorr '97 Congress, (Norway: TAPIR), vol. 2, 245, (1997).
41. E.Van der Lingen, R.F.Kotze, The corrosion behaviour of cathodically modified powder-metallurgy Titanium. In: Lall, C., Neupaver, A.J. (Eds.), Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, vol. 7, pp. 211–220,(1994).
42. R.W.Schutz, Recent Titanium Alloy and Product Developments for Corrosive Industrial Service. Corrosion 95, (Houston, TX: NACE) Paper No. 244, p. 244/1,(1995).
43. R.W.Schutz, Platin. Met. Rev. 40 (2), 54–61,(1996).
44. M.Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston, TX: NACE International. 127, (1974).
45. N.D.Tomashov, R.M.Altovsky, G.P.Chernova, J. Electrochem. Soc. 108 (2), 113, (1961).
46. J.M.Stern,Electrochem. Soc. 105, 638, (1958).
47. N.D.Tomashov, V.I.Kazarin, V.S.Mikhhev, Zashch. Met. 12 (5), 537, (1976).
48. N.D.Tomashov, C.P.Chernova, Y.S.Ruscol, G.A.Ayuyan, Electrochim. Acta 19, 159–172, (1974).
49. N.D.Tomashov, G.P.Chernova, V.I.Kazarin, et al., In: Williams, J.C., Belov, A.F. (Eds.), Titanium and Titanium Alloys - Scientific and Technological Aspects, Vol. 2. New York: Plenum Press, pp. 915–925, (1982).
50. M.Stern, C.R.Bishop, Trans. ASM 54, 286. (1961).
51. L.P.Kornienko, V.N.Duradzi, G.P.Chernova, et al., Prot. Met. 39 (1), 39–45,(2003).
52. L.Kornienko, G.Chernova, V.Mihailov, A.Gitlevich, Surf. Eng. Appl. Electrochem. 47 (1), 9–17, (2011).
53. T.S.A.Bonilla Ong, P.Skeldo, et al., Corrosion 45, 403–412, (2003).
54. F.A.Bonilla, P.Skeldon, G.E.Thompson, et al., Surf. Coat. Techn. 200 (16/17), 4674–4683,(2006).
55. F.A.Bonilla, P.Skeldon, G.E.Thompson, et al., Surf. Coat. Techn. 200 (16/17), 4684–4692, (2006).
56. Z.Werner, J.Piekoszewski, W.Szymczyk, et al., Surf. Coat. Techn. 158/159, 21–27, (2002).
57. C.Blanco-Pinzon, Liu, Z., K.Voisey, et al., Corros. Sci. 47 (5), 1251–1269, (2005).
58. M.A.Ashworth, A.J.Davenport, R.M.Ward, Hamilton, H.G.C., Corros. Sci. 52 (7), 2413–2421, (2010).
59. J.S.Grauman, J.G.Miller, R.E.Adams, Fabricated Titanium Article having Improved Corrosion Resistance. US Patent 6849344, (2005).
60. J.H.Potgieter, W.Skinner,A.M.Heyns, Influence of ruthenium content on the corrosion in sulphuric acid of a duplex stainless steel. Proceedings of First International Chromium Steel and Alloys Congress, (Cape Town: SAIMM) 22, 235–240, (1992).
61. R.D.Armstrong, R.E.Firman, H.R.Thirsk, Corros. Sci. 13 (6), 409–503, (1973).
62. R.F.Sandenbergh, E.Van der Lingen, Corros. Sci. 47 (12), 3300–3311, (2005).
63. A.F.Dresvyannikov, A.N.Achmetova, A.E. Denisov Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 57(6), 1165-1171, (2021).
64. A. N. Akhmetova, A. F. Dresvyannikov, A. E. Denisov, O. A. Salmina, Herald of Technological University. 26 (12), 97-102 (2023) DOI 10.55421/1998-7072_2023_26_12_97, (2023).

© **М. В. Сафин** – аспирант, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия; **О. А. Салмина** – аспирант КНИТУ, SalminaOA@kstu.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой Технологии электрохимических производств, КНИТУ, e-mail: alfedr@kstu.ru.

© **M. V. Safin** – PhD-student of Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **O. A. Salmina** – PhD-student of KNRTU, SalminaOA@kstu.ru; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Full professor, Head of the Electrochemical Production Technologies department, KNRTU, alfedr@kstu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 15.06.25.

Дата принятия рукописи в печать – 10.07.25.