

АНАЛІЗ СТРУКТУРИ ТА ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА СТАЛІ AISI 304

В. В. ШТЕФАН, Н. О. КАНУННІКОВА, Т. Є. ГОНЧАРЕНКО

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

Методом імпедансної спектроскопії досліджено електричну провідність та дефектність на нержавній сталі покриттів, одержаних електрохімічним оксидуванням. Проаналізовано морфологію та рентгенофазовий склад оксидних покриттів, сформованих у Мо-, Al-, Ti-вмісних електролітах. Встановлено, що з додаванням до них оксидів вентильних металів швидкість корозії оксидованої сталі у хлоридних середовищах зменшується. Результати імпедансної спектроскопії корелюють з даними корозійних випробувань.

Ключові слова: *нержавна сталь, морфологія, молібден, алюміній, титан, оксидне покриття, поляризаційний опір, імпеданс.*

The electrical conductivity and defectiveness of oxide coatings on stainless steel was investigated by the method of impedance spectroscopy. The morphology and X-ray phase composition of oxide materials formed in Mo-, Al-, Ti-containing electrolytes was studied. It was established that the addition of valve metals to the coating composition reduced the corrosion rate of the oxidized steel in chloride environments. The results of impedance spectroscopy correlated with the results of corrosion tests.

Keywords: *stainless steels, morphology, oxide coatings, molybdenum, aluminum, titanium, polarization resistance, impedance.*

Вступ. Розвиток сучасної науки та техніки вимагає створення новітніх оксидних покриттів, що успішно працюватимуть в умовах впливу агресивних середовищ. Численні дослідження [1–5] свідчать, що хромонікелева сталь достатньо корозійнотривка в багатьох кислотах, однак, хлоридні розчини для неї занадто агресивні, оскільки хлорид-йони порушують пасивність сплаву або, принаймні, перешкоджають її появі. Хлориди, впливаючи на корозію хромонікелевих нержавних сталей у присутності кисню, обумовлюють міжкристалітне корозійне розтріскування [6]. Це зумовлено тим, що йони хлору, проникаючи в оксидні плівки, витісняють з них кисень, утворюючи при цьому розчинний хлорид заліза. Досліджено [7] корозійну поведінку нержавної сталі в розчині хлориду натрію і виявлено, що вже через кілька годин на поверхні зразків виникають пошкодження у вигляді пітингів глибиною до 120 nm.

Саме тому необхідно створити надійні нові покриття з відповідними функціональними властивостями, в тому числі і в корозивних середовищах. Тут ефективний метод електрохімічного оксидування. Під час анодної поляризації на металах формуються безпористі щільні оксидні покриття, які не тільки забезпечують надійну експлуатацію, але й суттєво знижують витрати на ремонт та відновлення після поломок, руйнувань виробів та складних технічних систем за впливу кліматичних чинників [8–13]. Їх склад та властивості визначають природа металу та електроліт, а також умови одержання [14–16].

Спочатку оксидні покриття формували [3, 6] у висококонцентрованих гарячих розчинах хроматної та сульфатної кислот упродовж декількох годин, що дуже шкідливо для здоров'я персоналу та довкілля. Надалі хімічний процес замінили на електрохімічний, що дало можливість його пришвидшити та керувати ним. Одержали [11] пористі оксидні плівки на сталі 08X18H10 в 6 М розчині H_2SO_4 при 50°C , застосування яких для захисту обмежене.

Мета дослідження – проаналізувати вплив сполук вентильних металів (молібдену, алюмінію, титану) на структуру та корозійну тривкість оксидних покриттів на сталі AISI 304. Такі покриття із протикорозійними властивостями дадуть можливість розширити галузі застосування сталей [12, 15].

Методика. Досліджували зразки зі сталі AISI 304 (mass%): (0,08 C; 17...19 Cr; 69 Fe; 9...11 Ni; $\leq 0,8$ Si; $\leq 0,2$ Mn) з різними типами поверхні: із природною плівкою та оксидними покриттями, одержаними електролітом в Mo-, Al- та Ti-вмісних електролітах. Формували покриття в гальваностатичному режимі за густини струму $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ упродовж 25 min. Як катод використовували платиновий дріт, а як анод – сталь. Під час випроб електроліт перемішували. Температуру підтримували на рівні $50...55^\circ\text{C}$ [12, 16].

Електрофізичні параметри покриттів (електричні ємність (C) та опір (R)) вимірювали в 3%-му водному розчині хлориду натрію, використовуючи установку IPC-FRA (потенціостат + аналізатор частотного відгуку). Діапазон частот становив від 0,03 Hz до 50 kHz. Параметри імпедансу розраховували за відомою методикою [13, 16–18]. Випробовували методом лінійної вольтамперометрії та поляризаційного опору з допомогою потенціостата IPC-рго за триелектродною схемою: робочий електрод – оксидована сталь AISI 304, електрод порівняння – хлоридсрібний, допоміжний – платиновий дріт. Робоча поверхня зразків 1 cm^2 , решту ізолювали воском. Після витримання у 3%-му розчині NaCl 1 h робочий електрод поляризували у катодний та анодний бік на 100 mV від стаціонарного потенціалу [17].

Морфологію поверхні та елементний склад покриттів вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа (SEM) ZEISS EVO 40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350 (фірма Carl Zeiss, Німеччина) та Oxford Instruments (Англія). Збуджували вторинні промені, опромінюючи зразки пучком електронів із енергією $15...20 \text{ keV}$. Для оброблення зображення використовували програмне середовище SMARTSEM [13, 15]. Фазовий склад оксидних покриттів досліджували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 (CuK_α -випромінювання) [16, 18]. Ідентифікували фази за допомогою картотеки ASTM.

Результати та їх обговорення. Виявили, що поверхня покриттів, сформованих у розчинах (табл. 1), мікроглобулярна (рис. 1). Вони містять не тільки залізо, хром, нікель та кремній, але і сірку, хлор, а також молібден, алюміній, титан та кисень, причому в достатньо великих кількостях.

Оксидні покриття, одержані у розчинах № 1, 2 і 4, містять велику кількість сірки, тому можна припустити, що їх захисні властивості гірші, ніж алюміній-вмісних. У покритті, одержаному із розчину № 4, менше хрому, заліза, нікелю проти інших оксидних систем, а сірки більше, ніж титану, тому, очевидно, воно теж володіє низькими захисними характеристиками.

Таблиця 1. Склад електролітів та елементний склад сформованих оксидних покриттів

Елементи, mass%	Склад електролітів, g/l			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
	300 H ₂ SO ₄ ; 50 NaCl	300 H ₂ SO ₄ ; 50 NaCl; 10 Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	300 H ₂ SO ₄ ; 50 NaCl; 10 Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	300 H ₂ SO ₄ ; 50 NaCl; 10 TiOSO ₄
O	39,30	38,71	41,69	51,32
Si	1,34	1,05	4,90	3,09
S	6,54	6,58	4,71	7,18
Cl	0,69	0,75	1,02	1,07
Cr	11,30	10,43	7,69	4,08
Fe	34,07	31,73	30,14	25,33
Ni	6,76	5,45	5,05	3,83
Mo	–	5,3	–	–
Al	–	–	4,8	–
Ti	–	–	–	4,1
Всього	100	100	100	100

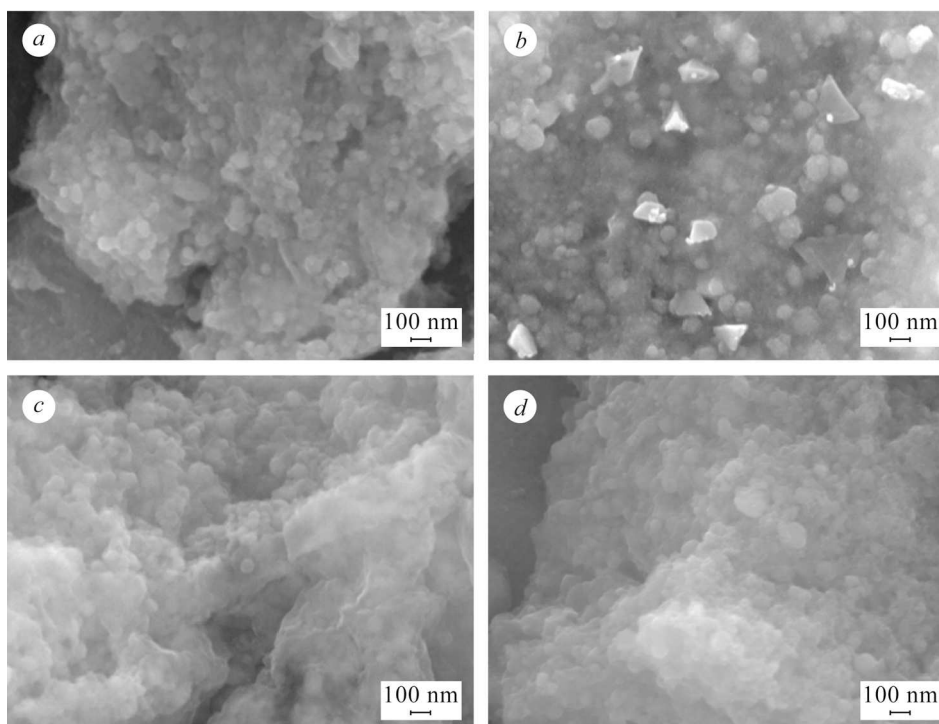


Рис. 1. Морфологія поверхні оксидних покриттів, одержаних із розчинів:
a – № 1; b – № 2; c – № 3; d – № 4. × 50000 (пояснення див. табл. 1).

Fig. 1. Surface morphology of oxide coatings formed in the solutions:
a – № 1; b – № 2; c – № 3; d – № 4. × 50000 (explanations in Table 1).

Поляризаційні дослідження. Виявили (рис. 2а), що з додаванням до складу сполук вентильних металів змінюється характер кривих сталі AISI 304 із оксидними покриттями та потенціал корозії зміщується в позитивний бік, тому процес відбувається із катодним контролем (рис. 2b). Вентильні метали впливають на катодну b_c та анодну b_a сталі Тафеля оксидних покриттів (табл. 2).

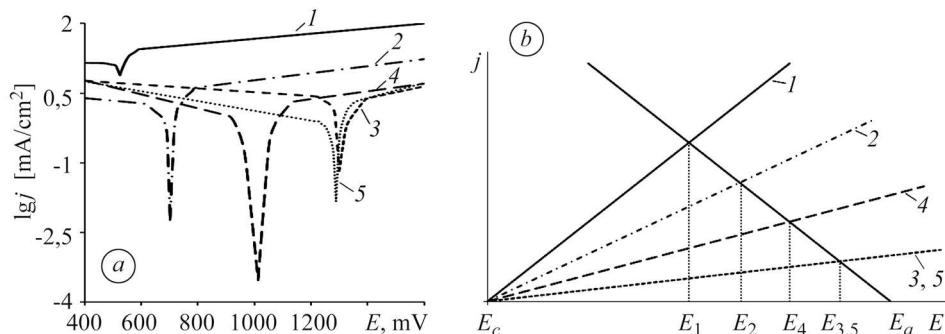


Рис. 2. Поляризаційні залежності (а) та корозійна діаграма (b) в 3%-му розчині NaCl сталі AISI 304 без покриття (крива 1) і з оксидними покриттями, сформованими у розчинах: 2 – № 1; 3 – № 2; 4 – № 3; 5 – № 4.

Fig. 2. Polarization curves (a) and corrosion diagram (b) in the 3% NaCl solution of AISI 304 steel without oxide coatings (curve 1) and with oxide coatings, formed in the solutions: 2 – № 1; 3 – № 2; 4 – № 3; 5 – № 4.

Таблиця 2. Корозійні характеристики сталі AISI 304 із оксидними покриттями, сформованими у досліджуваних розчинах

№ розчину	R_p , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	b_c	b_a	B	k_j , $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
		mV			
Без покриття	3,0	84	91	19	$1,24 \cdot 10^{-6}$
1	28,1	91	80	18	$1,33 \cdot 10^{-7}$
2	403,8	87	52	19	$3,54 \cdot 10^{-9}$
3	4976,3	71	79	16	$6,5 \cdot 10^{-10}$
4	50,6	68	26	8	$3,3 \cdot 10^{-8}$

Для титановмісних покриттів значення b_a вказують на анодну активацію зі збільшенням швидкості корозії внаслідок низького поляризаційного опору. Це, можливо, пов'язано із великим вмістом у них сірки і незначним хрому, заліза, нікелю, що перешкоджає формуванню суцільного покриву. Коефіцієнт B , який пов'язує поляризаційний опір і силу струму корозії, також залежить від вмісту оксидних покриттів. Найбільшим поляризаційним опором володіє покриття, отримане із розчину № 3 (рис. 2b).

Під час потенціодинамічних досліджень розраховали струмові показники корозії k_j та довели, що захисні властивості модифікованих оксидних покриттів зростають у ряду: $\text{Ti} < \text{Mo} < \text{Al}$.

Імпедансна спектроскопія. Згідно з відомими результатами [19, 20], імпедансний спектр системи “метал–оксид–електроліт” у кислому середовищі описує рівняння

$$Z = r - \frac{1}{\omega C_0} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\omega C_0 R_y} + \text{tg} \delta_0 \right)^2} \cdot \left(\frac{1}{\omega C_0 R_y} + \text{tg} \delta_0 + j \right),$$

де Z – еквівалентний послідовний опір; ω – частота; C_0 – ємність суцільного оксидного покриття; R_y – опір витоку струму по дефектах і провідних включеннях в оксидному покритті; r – опір шару електроліту; $\text{tg}\delta_0$ – тангенс кута діелектричних втрат.

Для еквівалентних ємності C_s та опору R_s цих систем залежності $1/C_s \sim \lg f$ та $R_s \sim 1/f$ лінійні. Отже, тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = \omega R_s C_s$ повинен мало змінюватися з частотою, тобто $\text{tg}\delta = \omega R_s C_s \approx \text{const}$, що підтверджено експериментально для танталу, алюмінію та титану [13–15, 18–20].

Визначимо параметри імпедансу за залежністю кута $\text{tg}\delta$ від частоти (рис. 3а) та опору R_s , використовуючи відомі формули [19, 20]. Ця залежність повністю відповідає наведеному рівнянню. Значення $\text{tg}\delta_0$, знайдені екстраполяцією лінійної частини залежності $\text{tg}\delta \sim f$ до нуля (рис. 3а) та за нахилом прямих $R_s \sim 1/f$ (рис. 3б), близькі, що підтверджує точність розрахунків.

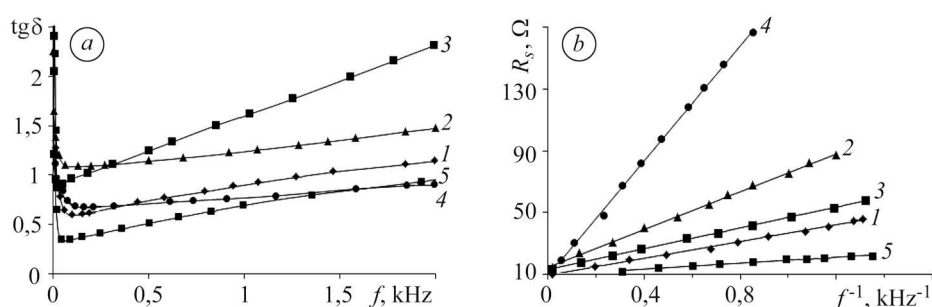


Рис. 3. Частотна залежність $\text{tg}\delta$ (а) та еквівалентний послідовний опір R_s (б) сталі AISI 304 без покриття (1) та із оксидними покриттями, одержаними у розчинах: 2 – № 1; 3 – № 2; 4 – № 3; 5 – № 4.

Fig. 3. Frequency dependence $\text{tg}\delta$ (a) and equivalent series resistance R_s (b) of AISI 304 steel without oxide coatings (1) and with the oxide coatings obtained for the solutions: 2 – № 1; 3 – № 2; 4 – № 3; 5 – № 4.

Покриття, одержане із електроліту № 1, має велику кількість дефектів, про що свідчить підвищене значення $\text{tg}\delta_0$. З додаванням до складу покриттів сполук молібдену, алюмінію, титану значення R_y збільшуються (табл. 3).

Таблиця 3. Залежність параметрів імпедансу системи “метал–оксид–електроліт” від складу електроліту

№ розчину	r	R_y	C_0 , μF	f_{min} , Hz	$\text{tg}\delta_0$
	Ω				
Без покриття	9,9	3,0	39,8	140	0,636
1	13,3	14,7	26,4	130	1,035
2	18,2	900,7	61,9	120	0,879
3	8,7	975,6	58,0	125	0,672
4	9,5	55,8	53,9	120	0,330

Розраховані параметри імпедансу вказують на зменшення дефектності та формування оксидних покриттів досконалішої структури проти одержаних із електроліту № 1. Найбільшим опором володіє покриття, сформоване з електроліту № 3, а отже, найменшою дефектністю, що узгоджується із результатами корозійних випробувань.

Рентгенофазовий аналіз. Встановили, що оксидні покриття, сформовані у досліджуваних розчинах, мають кристалічну структуру та містять оксиди заліза, хрому, молібдену (рис. 4a), алюмінію (рис. 4b) та титану (рис. 4c) з різним ступенем окиснення. Виявили також слабкі рефлекси сполук FeSO_4 та NiSO_4 . Нестехіометричні оксиди молібдену зменшують опір покриттів.

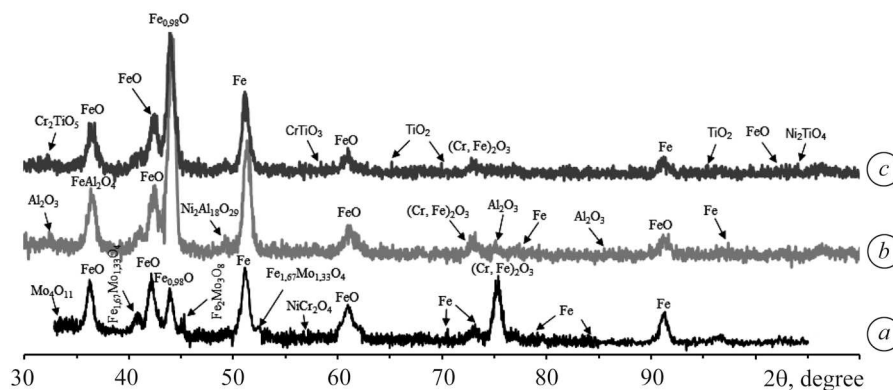


Рис. 4. Рентгенограма оксидних покриттів, сформованих у розчинах:
a – № 2; b – № 3; c – № 4.

Fig. 4. The X-ray photograph of oxide coatings formed in the solutions:
a – № 2; b – № 3; c – № 4.

ВИСНОВКИ

Експериментально встановлено, що з введенням сполук вентиляльних металів до розчину сульфатної кислоти та хлориду натрію формуються оксидні покриття, які захищають сталь AISI 304 від корозії. Результати електронної мікроскопії підтвердили наявність в них молібдену, алюмінію, титану, а також високорозвинену структуру. Покриття містять оксиди заліза, хрому, молібдену, титану, алюмінію та мають кристалічну структуру. Виявлено, що сполуки вентиляльних металів зменшують їх провідність та дефектність, що також підтверджують результати корозійних випробувань.

1. *Improvement of pitting corrosion resistance of AISI 444 stainless steel to make it a possible substitute for AISI 304L and 316L in hot natural waters* / T. Bellezze, G. Roventi, A. Quaranta, and R. Fratesi // *Mat. and Corr.* – 2008. – **59**, № 9. – P. 727–731.
2. *Ajeel Dr. Sami A. Electrochemical measurements of anodizing stainless steel type AISI 304* // *Int. J. of Mech. Eng. and Techn.* – 2013. – **4**, № 3. – P. 63–74.
3. *Characterization of anodic oxides on 304l stainless steel surfaces* / F. Gaillard, M. Romand, H. Hocquaux, and J. S. Solomon // *Surf. and Interface Analysis.* – 1987. – **10**, № 2–3. – P. 163–167.
4. *Shtefan V. V. and Smirnova A. Yu. Electrochemical formation of cerium-containing oxide coatings on titanium* // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2013. – **86**, № 12. – P. 1842–1846.
5. *A research on the microstructure evolution of austenite stainless steel by surface mechanical attrition treatment* / S. Liu, S. Y. Gao, Y. F. Zhou, X. L. Xing, X. R. Hou, Y. L. Yang, and Q. X. Yang // *Mater. Sci. Eng.* – 2014. – **617**. – P. 127–138.
6. *Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott–Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L* / L. V. Taveira, M. F. Montemor, M. Da Cunha Belo, M. G. Ferreira, and L. F. P. Dick // *Corr. Sci.* – 2010. – **52**, № 9. – P. 2813–2818.
7. *Varchenko E. A. and Course M. G. Slit corrosion of aluminum alloys and stainless steels in seawater* // *Proc. of VIAM.* – 2018. – **67**, № 7. – P. 96–105.
8. *Vasyliiev G., Brovchenko A., and Herasymenko Y. Comparative assessment of corrosion behaviour of mild steels 3, 20 and 08KP in tap water* // *Chemistry and Chemical Techn.* – 2013. – **7**, № 4. – P. 477–482.

9. *Maizelis A. and Bairachniy B.* Corrosion-electrochemical behaviour of low-alloy steel in alkaline media // *Chemistry and Chemical Techn.* – 2018. – **12**, № 2. – P. 258–262.
10. *Vasyliiev G. and Pidburtniy M.* Influence of ultrasonic vibration on corrosion resistance of austenitic steel // *Materials Today: Proc.* – 2019. – **6**, № P2. – P. 157–162.
11. *Mirzoev R. A. and Davydov A. D.* Anodic processes of electrochemical and chemical processing of metals: studying allowance. – St. Petersburg: Izot Politehn. Un-that, 2013. – 382 p.
12. *Patent № 119022 UA № a2018 07699, IPC C25D 11/34.* Method of electrochemical oxidation of stainless steel / V. V. Shtefan, N. A. Kanunnikova, N. S. Balamut, and O. V. Kobziev. – Publ. by 10.04.2019; Bull. № 7.
13. *Smirnova A. Y. and Shtefan V. V.* Corrosion resistance of MDO-coatings on titanium, formed in W-, Mo-, V-, Ce-containing electrolytes // *Corr.: Materials, protection.* – 2014. – № 8. – P. 14–19.
14. *Корозія алюмінію за контакту з окисдованими титаном та цирконієм / В. В. Штефан, Б. І. Байрачний, Г. В. Лісачук, О. Ю. Смирнова, В. А. Зуйок, Р. О. Рудь, О. В. Вороніна // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2015. – **51**, № 5. – С. 107–113.
(*Corrosion of aluminum in contact with oxidized titanium and zirconium / V. V. Shtefan, B. I. Bairachnyi, G. V. Lisachuk, O. Yu. Smyrnova, V. A. Zuyok, R. O. Rud', and O. V. Voronina // Materials Science.* – 2016. – **51**, № 5. – P. 711–718.)
15. *Shtefan V. V. and Smirnova A. Y.* Oxidation of titanium in Zr- and Mo-containing solutions // *Protection of Met. and Phys. Chem. of Surf.* – 2017. – **53**, № 2. – P. 322–328.
16. *Corrosion behavior of AISI 304 steel in acid solutions / V. Shtefan, N. Kanunnikova, A. Piliipenko, and H. Pancheva // Materials Today: Proc.* – 2019. – **6**, № P2. – P. 149–156.
17. *Корозія кобальто-молібденових сплавів у хлоридних розчинах / В. В. Штефан, О. О. Смирнов, А. О. Бсженко, А. С. Єпіфанова, Н. О. Кануннікова, М. М. Метеньканич, С. А. Князев // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2018. – **54**, № 4. – С. 62–67.
(*Corrosion of cobalt-molybdenum alloys in chloride solutions / V. V. Shtefan, O. O. Smyrnov, A. O. Bezhenko, A. S. Epifanova, N. O. Kanunnikova, M. M. Metenkanych, S. A. Knyazev // Materials Science.* – 2019. – **54**, № 4. – P. 512–518.)
18. *Shtefan V. V. and Smirnova A. Y.* Synthesis of Ce-, Zr-, and Cu-containing oxide coatings on titanium using microarc oxidation // *Russian J. Electrochem.* – 2015. – **51**, № 12. – С. 1168–1175.
19. *Odynets L. L., Prokhorova L. A., and Chekmasova S. S.* Impedance of metal-oxide-electrolyte system // *Elektrokhimiya.* – 1974. – **10**, № 8. – P. 1225–1228.
20. *Shtefan V. V. and Kanunnikova N. A.* Oxidation of AISI 304 steel in Al- and Ti-containing solutions // *Protection of Met. and Phys. Chem. of Surf.* – 2020. – **56**, № 2. – P. 379–384.

Одержано 31.07.2019