

УДК 544.654.2

А.Ф. Дресвянников, проф., д-р хим. наук,  
А.Н. Ахметова, канд. техн. наук,  
До Тхи Тху Хоа, магистрант  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань)

## **ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К КОРРОЗИИ ПАССИВИРУЮЩИХСЯ МЕТАЛЛОВ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ В ВИДЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СУБИНДИВИДОВ**

При защите пассивирующихся металлов от коррозии в агрессивных средах применяется метод катодного легирования, впервые предложенный в 1948 году Н.Д. Томашовым и получивший подтверждение и развитие в работах Стерна, Фишера, Цвикера, Грина, Шлейхера, Рюдигера и др., объектами которых являлись нержавеющие стали, титан, его сплавы и прочие пассивирующиеся металлы. Суть метода заключается в повышении эффективности катодных процессов в пассивирующихся системах, в результате чего потенциал системы смещается в сторону положительных значений, при этом она переходит в пассивное состояние. В качестве катодных легирующих добавок применяют небольшие количества (0,1-0,5%) палладия, платины, рутения и других металлов с относительно высоким электрохимическим потенциалом [1].

В патентной литературе описаны и другие методы защиты пассивирующихся металлов от коррозии путем легирования малой площади поверхности (не более 1%) металлами семейства платины. Поверхностное легирование осуществляется разными способами, среди которых – облучение поверхности ионами металлов, обладающих высокой энергией, либо с помощью сварки, либо нанесением локальных покрытий из газовой фазы. Все эти методы энергозатратны и предполагают использование специализированного уникального оборудования, что препятствует широкому применению подобных подходов.

В связи с этим задачей настоящего исследования является разработка простого и надежного способа поверхностного легирования, который заключается в осаждении наноразмерных точечных покрытий из благородных металлов, например, палладия. Функция палладия заключается в снижении перенапряжения выделения водорода до значений, соизмеримых с таковыми на чистом

палладии, и тем самым, смещению потенциала всей системы в область пассивации стали [2]. По данным ряда авторов [3] на защищаемом металле образуется слой пассивирующегося оксида, самопроизвольно регенирующийся при его повреждении. Кроме того, атомы палладия способны выполнять функцию донора электронов в полупроводниковом пассивирующемся оксиде, образующемся на поверхности металла в коррозионной среде.

Поверхностное легирование может быть реализовано путем использования явления дофазового выделения металла (underpotential deposition – UPD) на подложке из другого металла, в данном случае, пассивирующегося.

В качестве пассивирующегося металла использовали высоколегированную хромоникелевую сталь марки 12Х18Н10Т. Электрохимические исследования проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 при комнатной температуре. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ - ИМЗ, вспомогательным электродом служил проволочный платиновый электрод. Экспериментальная установка состояла из потенциостата – гальваностата РС – Про и персонального компьютера. В качестве рабочей среды использовали 0,1 М раствор хлорида натрия с введением в него хлорида палладия в количествах, не превышающих сотые доли процента. Для контроля динамики процесса фиксировали изменение потенциала исследуемого электрода во времени. После обработки в указанном режиме, образцы тестировали на предмет оценки коррозионных свойств посредством поляризационных измерений в растворе 0,1 М NaCl.

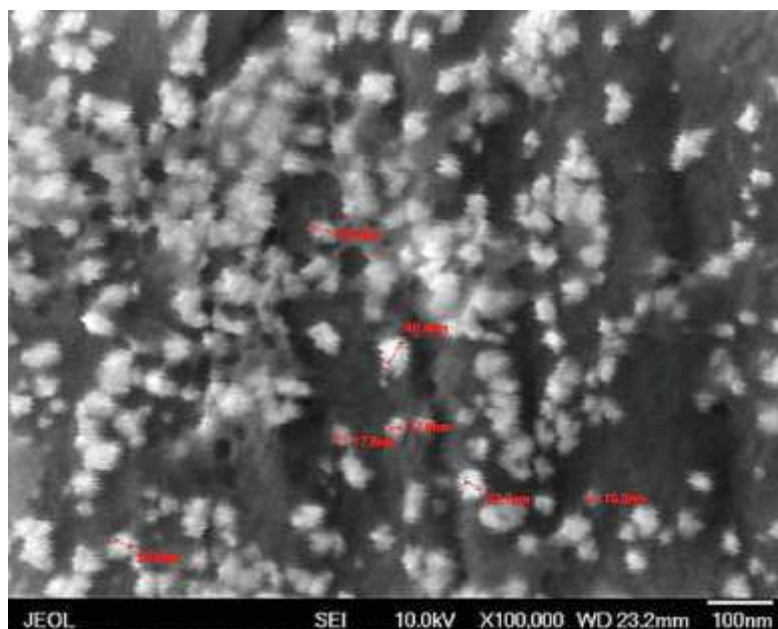
Морфологию поверхности исследуемых образцов, элементный состав поверхности и приповерхностных слоёв, распределение элементов по глубине определяли методами растровой электронной микроскопии, Оже-электронная спектроскопии с использованием Оже-микронда JAMP-9500F (JEOL) в соответствии с методикой ASTM E 827 08.

Поляризация слабыми токами применена исходя из фактов протекания локальных процессов на поверхности пассивирующегося металла, приводящих к появлению локальных субмикроскопических очагов растворения, сопровождаемых флуктуациями потенциала, максимум которых обусловлен появлением фаз нулевой размерности, представляющих собой группы атомов металла, сконцентрировавшихся вокруг микроскопических дефектов (изломов, поверхностных дислокаций).

Анализ хронопотенциограмм, полученных в процессе поляризации, показал, что при повышении частоты с соблюдением названных условий имеет место смещение среднего тренда зависимости  $E-t$  в сторону более положительных значений. Это косвенно свидетельствует об изменении поверхностного слоя и, в частности, о формировании поверхностных структур, обеспечивающих повышение устойчивости поверхности металла к коррозии. Наложение переменной составляющей тока, по нашему мнению, способствует вытравливанию поверхностных примесей или нивелированию потенциала поверхности в полупериод, максимум значений тока которого наиболее отрицателен, а также – локальному осаждению благородного металла в противоположный полупериод.

Установлено, что образцы, поляризованные при плотности тока  $1 \text{ мкА/см}^2$ , имеют потенциал коррозии в хлоридсодержащем растворе, равный  $-15 \text{ мВ}$ , что почти на  $150 \text{ мВ}$  положительнее значения, полученного на образцах – свидетелях, не подвергавшихся электрохимической обработке.

Исследуемые образцы были аттестованы методами электронной микроскопии и Оже - спектрометрии. На рисунке 1 представлено микроизображение поверхности образца, подвергнутого электрохимической обработке током плотностью  $1 \text{ мкА/см}^2$ .



**Рисунок 1. – Микроизображение поверхности стали 12X18H10T, подвергнутого в растворе  $0,1 \text{ М NaCl} + 0,01 \text{ М PdCl}_2$  электрохимической поляризации током, характеризуемым малой плотностью.**

Таким образом, на основании результатов экспериментального исследования можно констатировать следующее:

-разработан способ поверхностного легирования нержавеющей сталей, основанный на использовании режимов, характеризуемых током плотностью порядка  $1 \text{ мкА/см}^2$ , реализуемых в хлоридсодержащих средах в присутствии иона благородного металла ( $\text{Pd}^{2+}$ ).

-показано, что облагораживание поверхности стали 12Х18Н10Т обусловлено присутствием субиндивидов новой фазы (Pd) с размерами порядка 5-80 нм, имеющих сглаженную форму, наибольшее скопление которых наблюдается на участках, имеющих искусственно созданные дефекты поверхности (царапины).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии: Пер с болг./ Перевод Нейковского С.И.; под редакцией и с предисл. Н.И. Исаева. – М.: Мира, 1982. – 520 с.

2. Томашов Н.Д., Ташлыков И.С., Жильцова О.А., Чернова Г.П., Гусева М.И., Владимиров Б.Г. Коррозионное поведение поверхностных слоев сплава Ti - Pd, полученного путем полиэнергетической имплантации ионов Pd<sup>+</sup> в титан // Защита металлов. – 1987. – Том 23, №5. С.791-795.

3. J. Tanga, Zh. Zhanga, Y. Wanga, P. Ju, Y. Tang, Yu Zuo. Corrosion resistance mechanism of palladium film-plated stainless steel in boiling H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution / Corrosion Science 135 (2018), pp.222–232.