

На правах рукописи

**ТРОФИМОВА Елена Викторовна**

**ВЗАИМОСВЯЗЬ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО  
ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ Fe-Cr И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО  
СОСТОЯНИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ**

05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от  
коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2007 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова» в лаборатории коррозии и электрохимии металлов

Научный руководитель: доктор химических наук  
**Реформатская Ирина Игоревна**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Пахомов Владимир Сергеевич**

кандидат химических наук  
**Сирота Дмитрий Сергеевич**

Ведущая организация: **Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина**

Защита состоится «29» мая 2007 г. в 10.30 час. на заседании диссертационного совета Д 217.024.05 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова» (105064, г. Москва, ул. Воронцово поле, д. 10).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

Автореферат разослан « 23 » апреля 2007 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д.217.024.05,  
кандидат химических наук

А.Н. Подобаев

**Актуальность темы.** Нержавеющие стали представляют собой металлические конструкционные материалы, основным компонентом которых является железо, обладающее низкой коррозионной стойкостью. Для придания сталям определенных технологических свойств в их состав специально вводят легирующие и модифицирующие элементы, например Cr, Ni, Mo, Ti, Cu и др., хорошо растворимые в железе и в идеальном случае образующие с одной из его модификаций (при изоморфности кристаллических решеток железа и легирующего элемента) непрерывный ряд твердых растворов. Коррозионно-электрохимическое поведение железохромовых сплавов при различных условиях привлекало внимание отечественных и зарубежных исследователей на протяжении многих десятилетий и не ослабевает до сих пор. Однофазность сплавов при всех возможных сочетаниях концентрации компонентов обеспечена однотипностью и близостью параметров кристаллических решеток Fe и Cr (ОЦК). Хотя сплавы Fe-Cr достаточно дорогостоящие, они находят широкое применение в качестве конструкционных материалов для работы в средах повышенной агрессивности, а также в качестве биметаллов, где используются как плакирующие слои.

Особое внимание исследователей продолжает привлекать вопрос объяснения критических составов сплавов (12-13%, 17-20 и 27-28% Cr), при достижении которых происходит резкое улучшение их коррозионно-электрохимических характеристик. Однако существуют данные, свидетельствующие о том, что заметное улучшение характеристик пассивируемости и питтингостойкости сплавов может происходить и при более низком, чем 13%, содержании Cr.

Часто встречающимся объяснением благоприятного влияния хрома при достижении его концентрации в сплаве 13%, является обогащение поверхностной оксидной пленки хромом сверх объемного состава сплава и развитая позднее теория изменения электронного состояния металла при достижении рассматриваемого критического состава. Скачкообразное улучшение корро-

зионно-электрохимических характеристик сплавов при введении в них ~28% Cr некоторые авторы связывали с полной аморфизацией пассивирующей пленки. Однако попытки объяснения существования всех обнаруженных критических составов до сих пор не существовало, а предполагаемые гипотезы, не вскрывали физической сущности явлений, происходящих при достижении критических концентраций Cr в сплавах Fe-Cr. В настоящей работе уточнены критические составы сплавов Fe-Cr, сделана попытка с единых позиций объяснить существование всех обнаруженных критических составов, и дан подход к прогнозированию критических составов двойных сплавов других систем.

Особое внимание в работе уделено определению взаимосвязи коррозионно-электрохимических свойств сплавов Fe-Cr и особенностей энергетического состояния их поверхности. С этой целью методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) изучены энергетические свойства поверхности сплавов при атомном разрешении.

#### **Цели работы:**

- с использованием комплекса коррозионно-электрохимических и физических методов исследований подтвердить обнаруженные ранее критические составы сплавов Fe-Cr и дать им объяснение с единых позиций;
- определить закономерности начальных стадий пассивации сплавов в сернокислых средах с целью выявления природы пассивирующих частиц;
- установить взаимосвязь коррозионно-электрохимических характеристик сплавов Fe-Cr, энергетического состояния их поверхности на атомном уровне и кристаллографического строения.

#### **Научная новизна работы.**

1. С использованием широкого комплекса электрохимических и физических методов исследований подтверждено существование критических составов сплавов системы Fe-Cr: 6,5; 10-13; 17 и 27 масс.% Cr.

2. С использованием методов СТМ и СТС выявлен четкий экстремум энергетических свойств поверхности воздушноокисленных сплавов с содержанием ~6,5; 10-13 и 25,2 масс.% Cr. Указанным критическим составам сплавов отвечают экстремумы на кривых зависимости фундаментальных энергетических наносвойств поверхности – вероятности туннельного переноса электрона с образца на иглу ( $\alpha$ ), туннельной проводимости  $G_0$  и туннельного тока обмена  $I_{00}$  от содержания хрома.
3. Экспериментально обнаружено, что на поверхности сплавов Fe-Cr свойства атомов элементов не проявляются индивидуально, а лишь во взаимосвязи их совокупных электрофизических характеристик.
4. Методом скачка потенциала изучены начальные стадии пассивации сплавов Fe-Cr. Введено понятие максимального критического потенциала пассивации сплава  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$ , соответствующего началу пассивации сплава с неизменным составом поверхности.
5. Выявлен механизм пассивации сплавов Fe-Cr и определена природа пассивирующей частицы. При  $\text{pH} < 1,2$  пассиваторами сплавов Fe-Cr являются кислородсодержащие соединения двухвалентного хрома, а при более высоких  $\text{pH}$  – трехвалентного. Для сплавов с содержанием хрома  $\leq 27,78\%$  при  $\text{pH} \leq 1,2$  накопление частиц-пассиваторов при  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$  происходит благодаря избирательному растворению атомов железа. При большем содержании Cr и в менее кислых растворах состав поверхности сплава во времени практически не меняется, и в пассивационном процессе участвуют только поверхностные атомы хрома.

#### **Практическая значимость работы.**

- развит научный подход к созданию коррозионно-стойких сталей на основе сплавов Fe-Cr, позволяющий при минимально возможных добавках легирующего элемента хрома, добиваться максимально возможной коррозионной стойкости;

- впервые метод туннельной микро- и спектроскопии адаптирован к исследованию на воздухе железа и его сплавов с хромом, что позволит проводить подобные исследования на таких конструкционных материалах, как ферритные нержавеющие стали с целью подбора их составов, обладающих повышенной склонностью к пассивации.

**Апробация работы.** По материалам диссертации сделано 5 докладов. Результаты работы были представлены на: 1-ой Всероссийской конференции «ФАГРАН-2002» (Воронеж, 2002); 10-ой межрегиональной научно-технической конференции по проблемам химии и химической технологии (Тамбов, 2003); Ежегодной научной конференции НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Москва, 2003); XVI Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2004); 2-ой Всероссийской конференции «Фагран-2004» (Воронеж, 2004).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 7 статей и 4 тезиса докладов. В т.ч. 4 статьи в журнале из Перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук.

#### **Объем и структура диссертации.**

Диссертация содержит 142 страницы машинописного текста, 45 рисунков, 4 таблицы, состоит из введения, литературного обзора, методики, экспериментальных результатов и выводов. Список литературы содержит 186 наименований.

**На защиту выносятся:** 1) закономерности влияния кристаллографической структуры сплавов на их коррозионно-электрохимическое поведение в растворах электролитов; 2) закономерности начальных стадий пассивации сплавов Fe-Cr; 3) локальная топография поверхности сплавов на воздухе при атомном разрешении; 4) фундаментальные наносвойства поверхности сплавов, полученные расчетными методами при анализе данных туннельной микро- и спектроскопии - локальные и усредненные значения туннельной прово-

димости  $G_0$ , туннельного тока обмена  $I_{00}$  и коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$ , отражающие кинетические особенности туннельного переноса электрона.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируется цель исследования, отмечается научная новизна и практическая значимость результатов, приводятся положения, выносимые на защиту.

### Глава 1. Обзор литературы

В 1 главе проведен обзор работ, касающихся механизма активного растворения и пассивации железа, выполненных за последние 50-60 лет. Рассмотрены начальные стадии активного растворения железа в кислых сульфатных средах, общие закономерности пассивации и питтинговой коррозии, электрохимические критерии питтингостойкости металлов, морфология питтингов. Проанализированы данные по коррозионно-электрохимическому поведению хрома и железохромовых сплавов. Резкие изменения коррозионно-электрохимических характеристик активного растворения, пассивируемости и питтингостойкости сплавов Fe-Cr происходят при достижении определенных критических составов. Рассмотрены современные теории, объясняющие существование указанных критических составов. Проведен обзор литературы по сканирующей туннельной микро- и спектроскопии и их использования для исследования поверхностей металлов и сплавов.

### Глава 2. Методика эксперимента

Исследовали сплавы Fe-Cr с содержанием Cr, масс. %: 0; 2,4; 5,7; 8,65; 10; 12,8; 17,38; 22,4; 26,28; 27,75; 40,3; 60; 100. В качестве электролитов использовали деаэрированные аргоном растворы: 1,0 N  $H_2SO_4$  (pH 0,48); 0,5 N  $H_2SO_4$  (pH 0,72); 0,5 N  $H_2SO_4$  + 0,5 N  $Na_2SO_4$  (pH 0,9); 0,1 N  $H_2SO_4$  (pH 1,2); 0,1 N  $H_2SO_4$  + 0,9 N  $Na_2SO_4$  (pH 1,81); 0,003 M NaCl на основе боратного буфера (pH 7,4); 0,01 N  $H_2SO_4$ .

Электрохимические измерения проводили стационарными методами (потенциодинамическим со скоростью развертки потенциала 0,2 мВ/с и потенциостатическим с шагом смещения потенциала 5 мВ) и методом скачка потенциала. В качестве физических методов использовали сканирующую туннельную микро- и спектроскопию. Анодные поляризационные кривые прямого и обратного хода снимали от установившегося после катодного восстановления ( $i = 5 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>, 200 с) потенциала свободной коррозии. Реверсирование направления развертки потенциала при определении характеристических потенциалов питтинговой коррозии производили при достижении тока  $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>.

Методом скачка потенциала исследовали начальные стадии пассивации сплавов Fe-Cr. Получали спады тока во времени  $i(t)$ . Время регистрации кривых составляло 0,02-30 с, частота съема данных – 33-10000 Гц.

Измерения методами СТМ и СТС проводили на установке, приведенной на рис.1; основной подвижный узел прибора подробнее выделен на фрагменте "А". Особенность прибора "С4-СТМ-МДТ" - наклонное (под 45°) взаимно перпендикулярное крепление образца и иглы с автоматизированным подводом образца к игле. Это позволяет проводить электрохимические измерения.

Для поддержания на исследуемом образце контролируемого потенциала использовали потенциостатический комплекс ПИ-50-1.1. Установка в целом управляется компьютером. Микроскоп представляет собой малогабаритный прибор, в котором пьезокерамический сканнер (1с) и подвижная миниатюрная круглая платформа с образцом и электрохимической ячейкой (20) размещены на массивном основании (3), подвешиваемом на трех резиновых тяжах (4), обеспечивающих устранение наводок от вибраций в помещении. Сверху система закрывается металлическим экранирующим колпаком; имеется дополнительный звукоизолирующий колпак для защиты от акустических шумов и термических дрейфов (на рис. 1 колпаки не показаны). Параметры сканнера обеспечивают

проведение СТМ-измерений локальных координат анализируемой части поверхности и получение картины электронного образа поверхности.

Комплекс позволяет регулировать туннельное напряжение в интервале от -5 до +5 В с погрешностью до 2-3 мВ, поддерживая стабильным потенциал как образца, так и иглы.

Туннельный ток ( $I_0$ ) задается с точностью 0,01 нА в интервале до 10 нА; имеется возможность компенсации Фарадеевского тока на игле. При измерении задают режим сканирования (туннельный ток -  $I_t = \text{const}$ , либо расстояние от иглы до образца -  $Z = \text{const}$ ), требуемую скорость развертки изображения  $Vel$ , число измерений в каждой точке. Исследуемый образец 11 прочно крепится на подвижную часть прибора в держатель 16 и нижним концом может быть погружен в

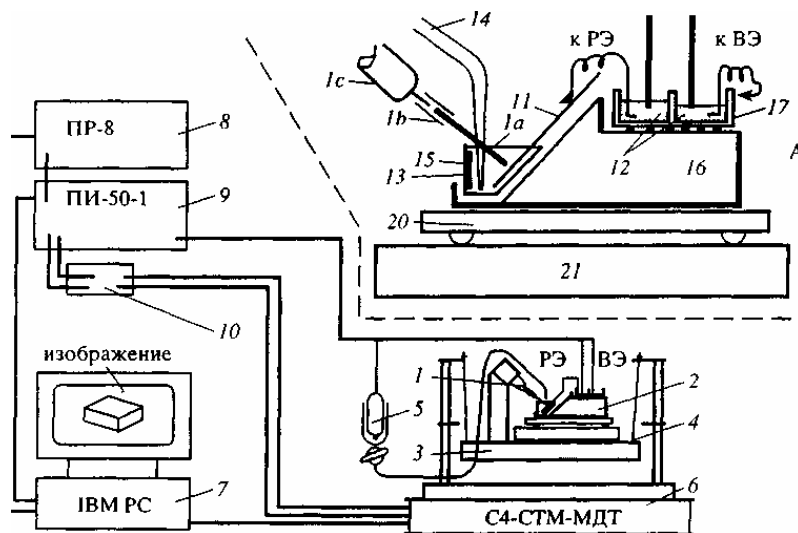


Рис. 1. Общая схема установки электрохимического сканирующего туннельного микроскопа СТМ-МДТ. 1 - сканнер с иглой, 1а - сканирующая игла, 1б - держатель иглы, 1с - пьезокерамический трубчатый сканнер, 2 - подвижная часть с образцом и ячейкой, укрупненная на фрагменте А, 3 - массивная подвесная платформа, 4 - тяжи амортизаторов подвески, 5 - электрометр и хлорсеребряный электрод сравнения, 6 - основание СТМ с электронным блоком, 7 - персональный компьютер с платами управления СТМ и ПИ-50-1.1, 8 - программатор ПР-8, 9 - потенциостат ПИ-50-1, 10 - блок фильтров сигналов компенсации, 11 - образец - РЭ, 12 - жидкометаллические контакты с рабочим и вспомогательным электродами РЭ и ВЭ, 13 - вспомогательный электрод из Рт-фольги (ВЭ), 14 - капилляр Луггина, 15 - электрохимическая открытая ячейка из фторопласта-4, 16 - держатель образца, ячейки и контактной кюветы, 17 - контактная кювета с жидким Ga-Al-сплавом, 18, 19 - неподвижные контакты к разъемам РЭ и ВЭ потенциостата, 20 - пьезокерамический двигатель подвижной части "блохи", 21 - зеркальное основание под пьезокерамическим двигателем.

электрохимическую ячейку 15. Напротив него в пазах ячейки по ее длине крепится вспомогательный электрод 13. Как держатель образца, так и ячейка прочно закреплены на подвижной платформе 16, прикрепленной к пьезокерамическому движителю 20, который имеет возможность под действием пода-

ваемых импульсов напряжения дискретно перемещаться по горизонтальной зеркальной поверхности 21 массивной платформы 3, обеспечивая сближение или отвод иглы сканнера и образца. От исследуемого и вспомогательного электродов, закрепленных на подвижной части прибора, отведены контакты в укрепленную на ней сдвоенную кювету 17 с жидким эвтектическим Ga-Al-сплавом. Туда же вводятся жесткие неподвижные проводники, закрепленные на основной платформе прибора, связывающие таким образом через жидкий металл электроды ячейки с поляризующими проводами потенциостата. Экранированный хлор-серебряный электрод сравнения 5 установлен рядом и связан с ячейкой через силиконовый капилляр, который заканчивается стеклянным капилляром Лугина 14, закрепленным в головке СТМ рядом со сканнером и вводимым в ячейку сверху.

Иглы для СТМ- и СТС-измерений готовили из Pt-Ir и W проволоки по специально разработанной методике, поскольку согласно литературным данным в настоящее время нет общепринятой методики изготовления игл.

СТМ изображения на воздухе получали для всех исследуемых Fe-Cr сплавов, в растворе 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - только для сплавов Fe-5,7%Cr и Fe-25,2%Cr. Измерения в растворе выполнены с целью доказательства принципиальной возможности проведения электрохимических исследований железохромовых сплавов. Измерение зависимости туннельного тока от изменяемого напряжения проводили «по сетке», «по линии», либо в одной точке. Скорость развертки U<sub>t</sub> составляла 0,134; 0,183; 0,286; 0,658; 1,974; 88,46 мВ/с.

### **Глава 3. Экспериментальные результаты.**

#### **3.1. Потенциостатические и потенциодинамические испытания.**

Из анодных поляризационных кривых, снятых в сернокислых растворах, определяли потенциал свободной коррозии E<sub>корр</sub>, критический потенциал пассивации E<sub>пас</sub> и критический ток пассивации i<sub>пас</sub> (рис.2).

В 1,0 N растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> E<sub>корр</sub> резко разблагораживается с ростом содержания Cr (C<sub>Cr</sub>) в сплавах от 0 до ~10%, затем плавно в интервале концентраций

10 – 100%. В двух других сульфатных растворах – 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1,2) и 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,9 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1,8) E<sub>кор</sub> практически не зависит от C<sub>Cr</sub> в сплавах Fe-(10-27)%Cr, а затем резко смещается в положительную сторону - сплавы Fe-(27-100)%Cr самопассивируются.

Наиболее существенное (на 500 или более мВ) разблагороживание E<sub>пас</sub> сплавов Fe-Cr соответствует росту C<sub>Cr</sub> от 2,5 до 8,65 % (рис. 3а). Чем выше содержание хрома в сплаве, тем менее существенным оказывается разблагороживание E<sub>пас</sub> с его изменением.

Зависимости i<sub>пас</sub> от C<sub>Cr</sub> в сплавах Fe-(0-27)%Cr симпатны во всех исследованных сульфатных средах (рис. 3б). В 1,0 N. растворе росту C<sub>Cr</sub> в интервале 27-100 % соответствует первоначальный рост i<sub>пас</sub>, за которым следует его повторное небольшое снижение. В менее кислых растворах сплавы с C<sub>Cr</sub> >27% самопассивируются. Полученные результаты несколько расходятся с литературными данными.

### 3.2. Начальные стадии пассивации сплавов Fe-Cr.

Для разрешения выявленной несогласованности результатов, полученных различными авторами, были исследованы закономерности начальных стадий пассивации сплавов.

Во всех использованных кислых сульфатных средах значения E<sub>пас</sub><sup>макс</sup> оказываются положительнее соответствующих значений E<sub>пас</sub>. Причиной это-

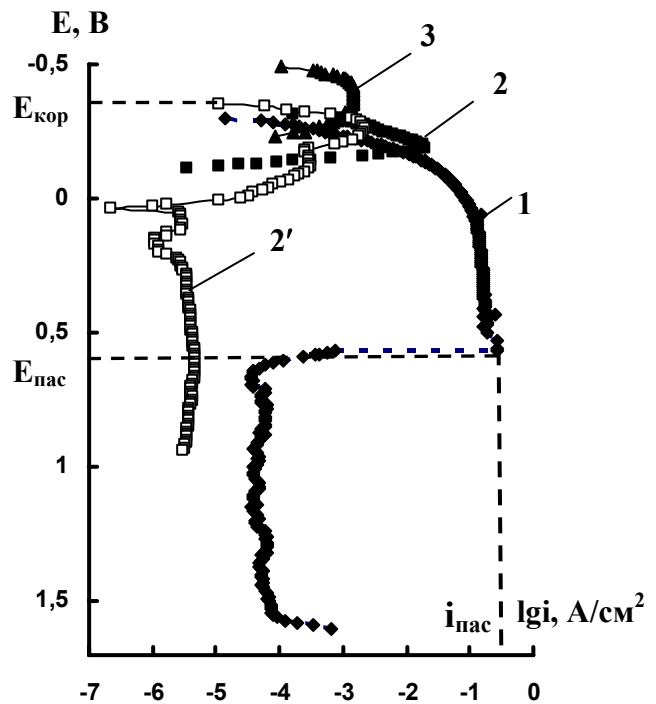


Рис. 2. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые: 1 – Fe; 2, 2' - Fe25,2%Cr; 3 –Cr; 1-3 - 1,0 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2' – 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

го может являться то, что в первый момент поляризации поверхность сплавов не успевает обогатиться хромом, как это происходит при снятии медленных потенциодинамических или стационарных потенциостатических кривых, когда металл длительное время находится в контакте с раствором. В таком случае  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$  - это потенциал активно-пассивного перехода сплава с неизменным составом поверхностных слоев. Любое увеличение времени контакта сплава с агрессивной средой неизбежно приведет к росту концентрации хрома на его поверхности, т.е. разблагораживанию критического потенциала пассивации. Характер зависимости  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$  от  $C_{\text{Cr}}$  коррелирует с таковой для  $E_{\text{пас}}$ , однако значения  $E_{\text{пас}}$  всегда оказываются отрицательнее, чем  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$ .

Снижение pH кислых сульфатных растворов более существенно затрудняет пассивацию сплавов Fe–Cr, чем увеличение концентрации сульфат – ионов, т.е. в рассматриваемом диапазоне pH сульфат-ионы относительно слабо влияют на пассивационный процесс, протекающий на поверхности сплавов Fe – (8,65-100)%Cr.

Причиной медленного спада тока на  $i(t)$ -кривой может быть накопление на электродной поверхности  $\text{Cr(O)}_{\text{ads}}$  по реакции:

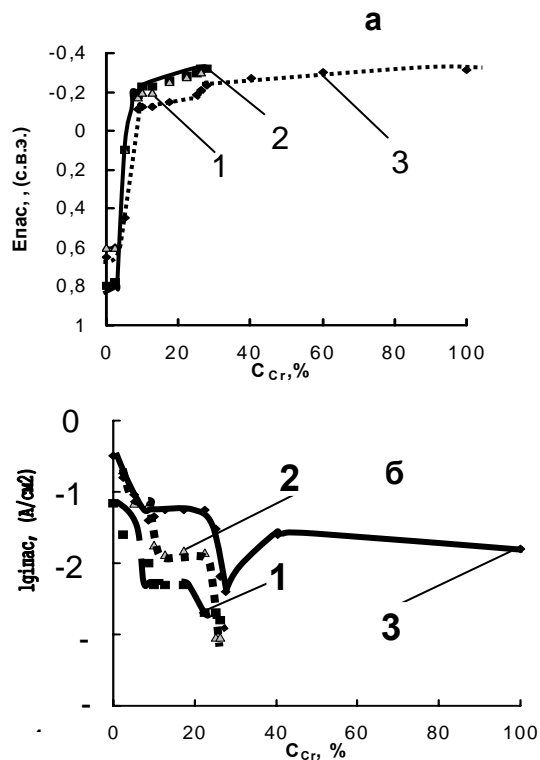


Рис. 3. Зависимость критического потенциала (а) и тока (б) тока пассивации от содержания хрома в сплавах железо-хром: 1 – 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,9 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 3 – 1,0 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Количество атомных слоев ( $n$ ), растворившихся до стабилизации скорости растворения сплава при  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$  зависит от  $C_{\text{Cr}}$  и pH ( $n$  приблизительно рассчитывали интегрируя  $i(t)$ -кривые при  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$ . При расчетах полагали период кристаллической решетки сплавов равным  $\approx 2,49 \cdot 10^{-10}$  м, а количество электронов, переносимых при ионизации атома сплава, равным 2). В интервале pH сернокислых растворов 0,48-0,9 зависимости  $n$ - $C_{\text{Cr}}$  одинаковы для растворов различной ионной силы. Во всех случаях, когда  $n \gg 1$ , с момента переключения потенциала до момента стабилизации скорости растворения при  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$  имеет место накопление частиц-пассиваторов на поверхности сплавов. В интервале  $C_{\text{Cr}}$  8,65-22,4% при pH < 1,2 это, очевидно, результат преимущественного растворения атомов железа.

В области  $C_{\text{Cr}} = 26,28$ –100 %,  $n$ , независимо от  $C_{\text{Cr}}$ , составляет  $\sim 60\%$  Cr, т.е. стабилизация скорости растворения даже чистого Cr происходит только после растворения указанного количества монослоев. Это свидетельствует о том, что реакция (2) в указанном интервале pH протекает в прямом направлении со значительной скоростью.

В менее кислых растворах сплавы с  $C_{\text{Cr}} = 25,2$ –100 % самопассивируются непосредственно в момент переключения потенциала, т.е. для достижения устойчивого пассивного состояния какого-либо изменения состояния поверхности не требуется. В интервале  $C_{\text{Cr}}$  8,65- 12,8% повышение pH сопровождается снижением  $n$ , тем большим, чем меньше  $C_{\text{Cr}}$ .

Скорость растворения железа из сплава при этом не должна сильно меняться, поскольку повышение pH одновременно сопровождается разблагороживанием  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$ , поэтому в накоплении частиц пассиваторов на поверхности сплава преимущественную роль должно играть равновесие (2), смещающееся влево при подщелачивании раствора. С повышением  $C_{\text{Cr}}$  в сплаве влияние pH на  $n$  ослабевает и, начиная с  $C_{\text{Cr}} = 17,38\%$ , практически прекращается.

Резкое изменение поведения  $i$  при  $\text{pH} \geq 1,2$ , вероятно, связано с изменением природы частицы–пассиватора.

Согласно термодинамическим данным при  $\text{pH} \leq 1,2$  на поверхности сплава возможно образование кислородсодержащих соединений  $\text{Cr}^{2+}$ , а при  $\text{pH} \geq 1,2$  -  $\text{Cr}^{3+}$ .

Экспериментальные  $i(t)$ -кривые адекватно описываются эмпирическим уравнением:

$$i(t) = A_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (3),$$

в котором  $A_0, A_1, A_2$  – константы.

Постоянные времени релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  характеризуют скорость процесса пассивации сплавов (чем выше  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , тем медленнее протекает пассивация).

Постоянная времени  $\tau_1$  мало чувствительна к  $\text{pH}$  во всех случаях, кроме  $C_{\text{Cr}} \leq 10\%$  и  $\text{pH} 0,48$  (рис. 4а). Это, по-

видимому, связано с тем, что при малых длительностях пассивационного процесса образование частиц–пассиваторов протекает благодаря

взаимодействию с молекулами воды (1) только поверхностных атомов хрома.

Расчет показывает, что за время, соизмеримое с  $\tau_1$  (порядка 0,2 с), растворяется не более 1-2 атомных слоев, т.е. накопление частиц–пассиваторов вследствие преимущественного растворения железа из сплава можно практически исключить. Скорость же взаимодействия атомов  $\text{Cr}$  с молекулами воды

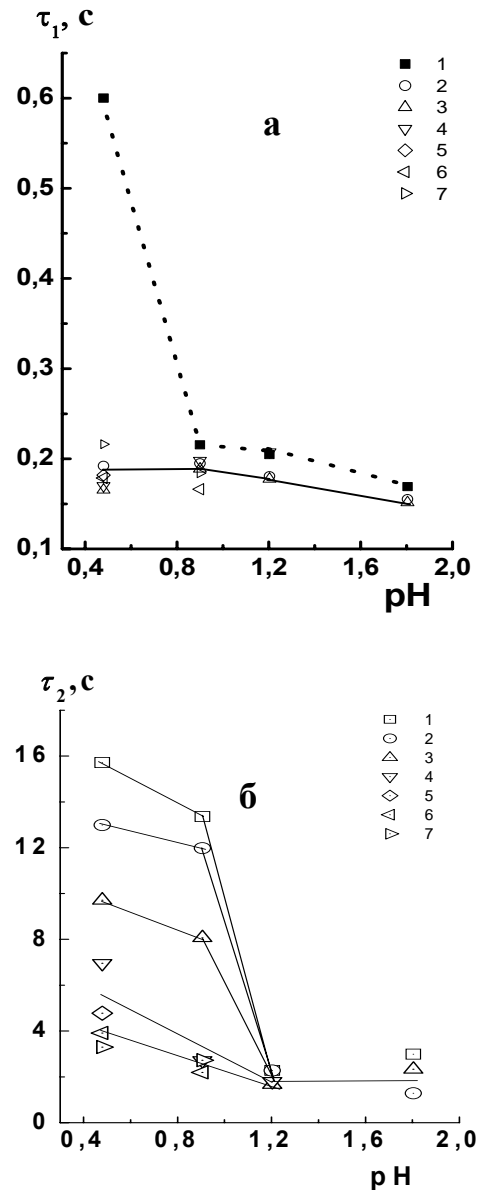


Рис. 4. Зависимости постоянных времени релаксации тока  $\tau_1$ (а) и  $\tau_2$ (б) от  $\text{pH}$  при переключении потенциала на  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$  при  $C_{\text{Cr}}$  в сплавах (мас.%): 1 - 10; 2 - 12,8; 3 - 17,38; 4 - 22,4; 5 - 26,28; 6 - 40,3; 7 - 60.

в соответствии с (1) нечувствительна к рН, а растворение частиц-пассиваторов (2) может вносить заметный вклад в процесс пассивации при значительно больших длительностях процесса.

Для всех исследованных сплавов при подщелачивании раствора от рН 0,48 до 1,2 постоянная времени  $\tau_2$  снижается, а в менее кислых растворах – не зависит от рН (рис. 4б). Различие в поведении  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , очевидно, обусловлено значительно большей длительностью пассивационного процесса, отвечающего  $\tau_2$  (5-16 с). Очевидно, при таких временах накопление частиц-пассиваторов на поверхности сплава вследствие избирательного растворения железа становится значимым - количество растворившихся атомных слоев составляет десятки и сотни. Чувствительность  $\tau_2$  снижается по мере увеличения  $C_{Cr}$  в сплаве, вследствие того, что сплав все более приобретает кинетические характеристики чистого хрома, скорость активного растворения которого не зависит от рН среды.

При  $pH \geq 1,2$  нечувствительность  $\tau_2$  к рН, видимо, связана с упомянутым изменением природы частицы-пассиватора.

### 3.3. Питтингостойкость сплавов Fe-Cr.

Как и пассивируемость, питтингостойкость сплавов Fe-Cr скачкообразно улучшается с увеличением  $C_{Cr}$  при достижении его определенных критических значений. Введение хрома в сплавы приводит к улучшению всех основных характеристик питтингостойкости: снижению весовых потерь  $K$ , повышению потенциала питтингообразования  $E_{по}$  и росту базисов питтингостойкости. Для всех исследованных сплавов  $\Delta E_{по} = E_{по} - E_{кор}$  больше нуля.

Увеличение  $C_{Cr}$  в сплавах способствует росту защитной способности пассивирующих пленок, приводящему к затруднению их пробоя, выражающемуся в достижении величиной  $E_{по}$  более положительных значений. С ростом  $C_{Cr}$  происходит и рост базиса питтингостойкости  $\Delta E_{pp}$ . Наиболее существенные изменения рассматриваемых параметров происходят при введении в

сплавы ~13 и ~27 % Cr. Сплавы с  $C_{Cr} > 27$  % вообще не подвергаются питтинговой коррозии.

### 3.4. Влияние структурных изменений сплавов Fe-Cr на их коррозионно-электрохимические характеристики.

Приведенные результаты совокупно свидетельствуют, что в системе Fe-Cr существует несколько критических составов: ~6, ~11-13, ~17 и ~27 масс.% Cr, из которых один, два или три могут разграничивать специфические области изменения той или иной коррозионно-электрохимической характеристики. Долгое время основное внимание уделялось попыткам объяснить так называемый «первый тамманов предел» -  $C_{Cr} \approx 12$  %. Однако существование других критических значений  $C_{Cr} \approx 6$  % и  $C_{Cr} = 27$  % и их физический смысл до сих пор не обсуждались.

Можно предположить, что основной причиной существования критических концентраций хрома в сплавах Fe-Cr являются особенности их кристаллографического строения и принадлежность так называемым 3d-металлам. Имея близкие атомные радиусы ( $R_{Fe}/R_{Cr} = 1,01$ ) Fe и Cr при температурах, близких к температуре солидус, образуют непрерывный ряд твердых растворов с ОЦК решеткой.

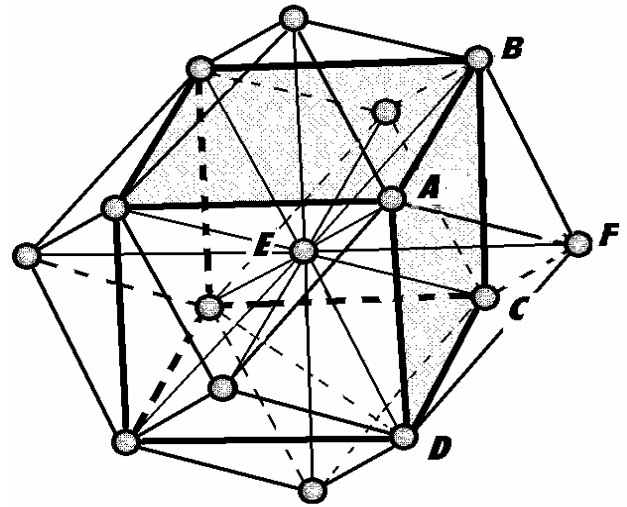


Рис. 5. Координационный многогранник ОЦК решетки твердых растворов сплавов Fe-Cr: EABCFD – квазиромбоэдрическая пора; ACDE – тетраэдрическая пора.

Известно, что ОЦК решетка идеально упакована, имеет координационное число 14 и характеризуется наличием только тетраэдрических пор (рис. 5). Если принять, что атомы в сплаве смешаны статистически равномерно, то при содержании в сплаве более 7 ат. % (~6,5 мас. %) Cr его атом будет вхо-

дуть в среднем в каждую координационную сферу, обеспечивая создание более сильной связи между всеми атомами сплава. Согласно приведенные данным при введении в сплав  $\sim 6\%$  Cr характеристики его пассивируемости и питтингостойкости существенно улучшаются.

При  $C_{Cr} \approx 11\%$  уже на каждую элементарную ячейку ОЦК решетки будет приходиться атом хрома, что должно способствовать еще большему усилению связи между атомами сплава и повышению коррозионной стойкости. Как упоминалось ранее, концентрация  $C_{Cr} = 12-13\%$  известна как тамманов предел, при котором сплавы Fe-Cr приобретают свойства нержавеющей

Следующая критическая концентрация - это  $C_{Cr} = 17\%$ . Координационный многогранник ОЦК решетки состоит из 24-х плотно упакованных тетраэдров, восемь из 14 вершин которых должны быть общими вершинами шести соседних граней, а 6 – четырех граней. Однако в структуре все же можно выделить квазиромбоэдрические поры, составляющими которых являются центральные атомы, расположенные в соседних элементарных ячейках, и атомы, расположенные на разделяющей их грани куба. Такие квазипоры имеют 6 вершин, и для того, чтобы хоть в одном из узлов каждого тетраэдра находился атом Cr, его концентрация в сплаве должна составлять 16,7 ат. % или  $\sim 17,5$  масс. %. Таким образом, рассматриваемая граничная концентрация хрома обусловлена вхождением хрома в каждый тетраэдр структуры.

При  $C_{Cr} = 27\%$  сумма  $s+d$  электронов, приходящихся на 1 атом сплава Fe-Cr становится равной 7,46, что предполагает возможность выделения  $\sigma$ -фазы (для среднего состава  $\sigma$ -фаз  $s+d = 6,5-7$ ). Вероятно, даже выше температуры ее выделения происходит упорядочивание твердого раствора по типу ближнего порядка, приводящее к образованию сверхструктурных образований типа сеток Кагомэ, в которых более крупные атомы (в рассматриваемом случае немного крупнее атомы Fe) занимают позиции с большим координационным числом. Подобные состояния характеризуются максимумом плот-

ности состояний на поверхности Ферми, что и должно обеспечивать повышение коррозионной стойкости.

Таким образом, резкие изменения коррозионно-электрохимических характеристик активного растворения, пассивируемости и питтингостойкости сплавов Fe-Cr происходит при достижении составов, соответствующих вхождению хрома в определенные структурные составляющие кристаллической решетки. Наиболее значительное повышение коррозионной стойкости должно происходить при образовании сверхструктурных соединений, что и наблюдается для сплавов с  $C_{Cr}=27\%$ .

### **3.5. Морфология поверхности железохромовых сплавов, выявляемая с помощью СТМ и СТС.**

Методами СТМ и СТС впервые были получены изображения электронных профилей воздушноокисленных железохромовых сплавов в широком диапазоне концентраций хрома. Из экспериментальных измерений рассчитаны характеризующие фундаментальные наносвойства поверхностей локальные и усредненные значения туннельной проводимости  $G_0$ ; туннельного тока обмена ( $I_{00}$ ); вероятности туннельного переноса электрона с образца на иглу ( $\alpha$ ); наклоны логарифмической зависимости  $U_t/\lg(I_t)$  - ( $\beta$ ).

Выраженный в милливольтгах коэффициент  $\beta$  эквивалентен по смыслу тафельскому наклону электрохимических поляризационных кривых.

СТМ-изображения, полученные на воздухе с различным увеличением, выявили гладкую поверхность механически полированных образцов (рис. 6). Поверхность изучаемых сплавов при низком разрешении имеет, как правило, рельеф с перепадом высот от 50 до 300 нм (рис.6а). При максимальном (атомном) разрешении регистрируется нерегулярный (порядка 0,2 – 5 нм) электронный нанорельеф (рис.6б), характеризующий различие электронных свойств выходящих на поверхность атомов, в том числе и адсорбированных компонентов воздушной среды.

Гистограммы распределения  $G_0$ ,  $I_{00}$ ,  $\alpha_{\max}$  и  $\beta_{\max}$  строили по всем обработанным  $I_t(U_t)$ -кривым для каждого сплава. Рассчитанные локальные и усредненные значения  $G_0$  лежат в диапазоне от 5 до 15 нСм, что указывает на достаточное различие энергетических свойств исследованных поверхностей.  $\alpha_{\max}$  и  $\beta_{\max}$  отвечают положению максимально высоких пиков на гистограммах распределения этих параметров.

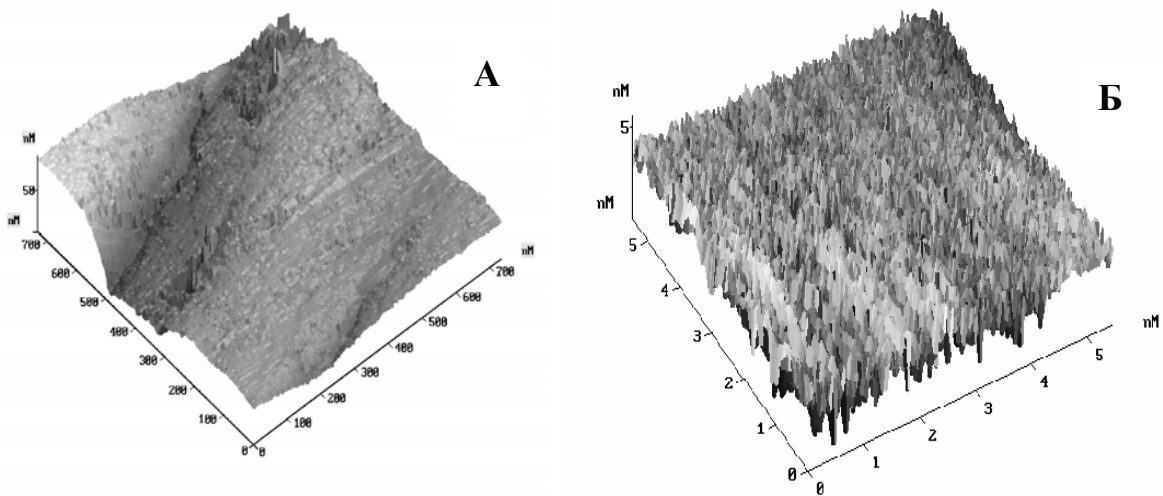


Рис.6. СТМ изображения поверхности сплавов Fe-Cr на воздухе с низким (А) и высоким (Б) разрешением.  $I_t = \text{const} = 1,010$  нА,  $U_t = 0,120$  В. А - Fe-8,65%Cr. Сканируемое поле  $739,0 \times 739,7$  нм<sup>2</sup>, максимальный перепад высот 92,5 нм, скорость сканирования 482,1 нм/с; направление по оси Y, шаг 5 нм, «активных мест» на поверхности 0,46%. Б - Fe-10%Cr. Сканируемое поле  $5,48 \times 5,54$  нм<sup>2</sup>, максимальный перепад высот 5,58 нм, скорость сканирования 15,7 нм/с; направление по оси Y, шаг 0,0365 нм, «активных мест» на поверхности 0,803%, «пассивных» - 2,93%.

Максимумы  $\alpha_{\max}$  приходятся на сплавы с содержанием хрома 6; 10-12,8; 25,2% (рис.7а). Максимумы  $\beta_{\max}$  соответствуют сплавам 10 и 25,2%Cr (рис.7б). Высокое значение параметра  $\beta_{\max}$  для 100% Cr и тенденция повышения  $\beta_{\max}$  с ростом концентрации Cr (рис.7б), очевидно, взаимосвязаны с увеличением степени запассивированности поверхности металла при нахождении на воздухе, что способствует созданию барьера туннелирования и отражается в росте  $\beta_{\max}$ .

Итак, критические концентрации сплавов, обнаруженные при обработке СТС-спектров, соответствуют содержанию хрома в сплаве 6; 10,0-12,8; 25,2

масс. %. То есть для сплавов с  $C_{Cr} \sim 6$ ; 10-13 масс.% наблюдается корреляция между критическими составами сплавов, обнаруженными различными электрохимическими методами и методом СТС.

Известные из литературы критические составы с  $C_{Cr}$  17 и 27 масс. %, соответствующие не основным структурным образованиям - квазиромбоэдрической поре и сверхструктурному образованию, не проявили себя явно в СТС- и СТС-измерениях, выполненных на воздухе. Возможно, вхождение атома хрома в указанные структурные образования приводит к более слабому изменению поверхностной энергии сплавов, а воздушно-окислительная пленка еще более снижает возможность обнаружения эффекта физическими методами, в том числе – СТС. Литературные данные об обнаружении критических составов сплавов при  $C_{Cr}$  17 и 27 масс.% получены электрохимическими методами в растворах электролитов (серной кислоте и боратных буферных средах), когда на поверхности металла отсутствует воздушноокисная пленка. Кроме того, чувствительность электрохимических методов к изменению энергетического состояния поверхности металла, вероятно, выше, чем физических методов.

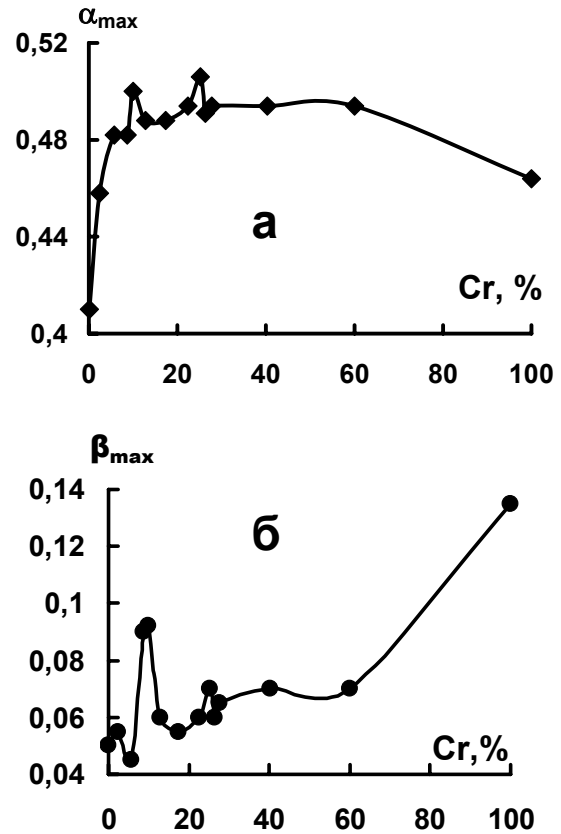


Рис. 7. Зависимости параметров  $\alpha_{max}$  и  $\beta_{max}$  от содержания хрома в сплавах Fe-Cr: **а** –  $\alpha_{max}$  - %Cr; **б** –  $\beta_{max}$  - %Cr.

## ВЫВОДЫ

1. Стационарными и нестационарными электрохимическими методами и методами сканирующей туннельной микро- и спектроскопии подтверждено наличие всех обнаруженных ранее критических составов железохромовых сплавов ( $C_{Cr} = 6; 10-13; 17$  и  $27$  масс.%), отвечающих скачкообразным изменениям коррозионно-электрохимических и электрофизических характеристик. В приближении статистически равномерного смешения близких по размерам атомов различного сорта (Fe и Cr) в сплаве они объяснены обязательным вхождением атома хрома в одну из структурных единиц ОЦК решетки – первую координационную сферу ( $\sim 6,5\%$  Cr), элементарную ячейку ОЦК решетки ( $\sim 11\%$  Cr), квазиромбоэдрическую пору ( $\sim 17\%$  Cr), или же образованием сверхструктурных соединений ( $\sim 27\%$  Cr).
2. Впервые получены изображения электронных профилей сплавов Fe-(0-100)%Cr методами СТМ и СТС. Из экспериментальных зависимостей туннельного тока от туннельного напряжения рассчитаны локальные и усредненные значения туннельной проводимости  $G_0$  и коэффициентов  $\alpha_{max}$  и  $\beta_{max}$ , характеризующие фундаментальные наносвойства поверхностей.
3. Выявлена взаимосвязь электрохимического поведения сплавов Fe-Cr с локальными (на атомном уровне) и усредненными электрофизическими свойствами их поверхности, выявленными методами СТМ. Экспериментально обнаружено, что свойства атомов Fe и Cr на поверхности не проявляются индивидуально, а лишь во взаимосвязи их совокупных электрофизических характеристик.
4. При анализе результатов, полученных методом СТС на воздушно-окисленных образцах сплавов Fe-Cr, впервые получено прямое доказательство изменения поверхностной энергии сплавов с  $C_{Cr} 6; 10-12$  и  $\sim 25\%$ . При указанных  $C_{Cr}$  один атом Cr среднестатистически занимает место в

каждой координационной сфере, элементарной ячейке или тетраэдрической поре ОЦК-решетки – ее основных структурных единицах.

5. Изучены начальные стадии пассивации хрома и сплавов Fe-x%Cr ( $8,65 \leq x \leq 60$  мас.%) в кислых сульфатных средах методом скачка потенциала. Предложено понятие максимального критического потенциала пассивации сплава  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$  - наиболее положительного потенциала, при котором сплав еще может находиться в состоянии активно-пассивного перехода.
6. Показано, что для сплавов с содержанием хрома  $\leq 27,78\%$  при  $\text{pH} \leq 1,2$  накопление частиц-пассиваторов при  $E_{\text{пас}}^{\text{макс}}$  происходит благодаря избирательному растворению атомов железа, при большем содержании хрома и в менее кислых растворах состав поверхности сплава во времени практически не меняется, и в пассивационном процессе участвуют только поверхностные атомы хрома. Сделано заключение, что при  $\text{pH} < 1,2$  пассиваторами сплавов Fe-Cr являются кислородсодержащие соединения двухвалентного хрома, а при более высоких pH – трехвалентного.
7. На основе систематического анализа коррозионно-электрохимического и электрофизического поведения железа и его двухкомпонентных сплавов с хромом развиты теоретические представления о роли их кристаллической структуры в процессах пассивации и локальной питтинговой коррозии.
8. Сделано заключение, что для сплавов, образованных металлами других групп периодической системы и образующих непрерывные ряды твердых растворов, критическими будут составы, отвечающие изменению структуры кристаллической решетки.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Флорианович Г.М., Реформатская И.И., Ащеулова И.И., Трофимова Е.В. / Закономерности пассивации высокочистых сплавов Fe-Cr. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. Вип. № 3. 2002. С.17-21.

2. Трофимова Е.В., Реформатская И.И. / Исследование начальных стадий пассивации железохромовых сплавов импульсным методом. // Тезисы докладов 1-ой Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». Воронеж. 2002. С. 141-142.

3. Трофимова Е.В., Реформатская И.И., Подобаев А.Н. / Исследование пассивации сплавов Fe-Cr методом скачка потенциала. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2003. Т.5. № 2. С.129-132.

4. Трофимова Е.В., Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Сапутина Е.В. / Начальные стадии пассивации сплавов Fe-Cr в кислых сульфатных средах. // Тезисы докладов X Межрегиональной научно-технической конференции «Проблемы химии и химической технологии». Тамбов. 2003. С.40-42.

5. Трофимова Е.В., Касаткин Э.В., Реформатская И.И. / Исследование железохромовых сплавов методами СТМ и СТС. // Тезисы докладов 2-ой Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». Воронеж. 2004. С. 175-177.

6. Трофимова Е.В., Касаткин Э.В., Реформатская И.И. / Свойства поверхности железохромовых сплавов, выявляемые с помощью СТМ. // Тезисы докладов «Современная химическая физика». XVI Симпозиум. Туапсе. 2004. С. 175-176.

7. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Трофимова Е.В., Ащеулова И.И. / Развитие представлений о роли хрома в процессах пассивации и питтинговой коррозии сплавов Fe-Cr. // Защита металлов, 2004. Т.40. № 3. С.229-235.

8. Трофимова Е.В., Касаткин Э.В., Реформатская И.И. / Исследование железохромовых сплавов методами сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопией. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2004. Т.6. № 4. С.392-399.

9. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Трофимова Е.В. / Кремний как легирующий элемент ферритных нержавеющей сталей 8-13% Cr. // Защита металлов, 2006. Т.42. № 6. С. 591-597.

10. Подобаев А.Н., Реформатская И.И., Трофимова Е.В. / Закономерности пассивации железохромовых сплавов на начальных стадиях в кислых сульфатных средах. // Защита металлов, 2005. Т.41. № 6. С. 579-584.

11. Трофимова Е.В., Касаткин Э.В., Реформатская И.И. / Сканирующая туннельная микро- и спектроскопия в исследованиях нержавеющей сталей Fe-Cr. // Защита металлов, 2006. Т.42. № 3. С. 245-255.