

**Вікторія ШТЕФАН¹, Надія КАНУННІКОВА¹, Олександр СМІРНОВ²,
Тетяна ШЕПІЛЬ²**

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ СТАЛІ 08X18H10 ІЗ КОМПОЗИЦІЙНИМИ ОКСИДНИМИ ПОКРИТТЯМИ

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова 2, 61002, Харків, Україна.

²Акціонерне товариство "Український інститут по проектуванню нафтопереробних і
нафтохімічних підприємств «УКРНАФТОХІМПРОЕКТ»
Кудрявський узвіз, 5-б, 04053, Київ, Україна. E-mail: smirnov_alex@ukr.net

Viktoria SHTEFAN¹, Nadiia KANUNNIKOVA¹, Oleksandr SMYRNOV², Tanya SHEPIL²

CORROSION RESISTANCE OF AISI 304 STEEL FROM COMPOSITIONAL OXIDE COATINGS

¹National technical university "Kharkiv polytechnic institute"
2, Kyrpychova St., Kharkov, 61002, Ukraine.

²Joint stock company "Ukrainian institute for design of refining and
petrochemical plants "UKRNAFTOKHIMPROECT"
5-b, Kudryavskiy uzviz, Kyiv, 04053, Ukraine. E-mail: smirnov_alex@ukr.net

ABSTRACT

Obtaining materials with high corrosion properties is one of the priorities of the modern world. The modification of the oxide coatings of the steel surface will significantly reduce material costs for repair and downtime.

The purpose of this work is the electrochemical study of the resistance of stainless steel with Cr-CrO_x; Cr-CrO_x-TiO_y; Cr-CrO_x-Al_xO_y in chloride medium.

The corrosion resistance of composite oxide coatings on steel in a solution of 3,5% NaCl was determined by an electrochemical method, which consisted in the measurement of the free corrosion potentials, the potentiodynamic polarization of the samples, followed by the determination of the pitting potential and the calculation of the pitting resistance. Direct polarization of the working electrode was carried out at a velocity sweep of the potential of 1 mV / s to a value of current density $j_{max} = 1,5 \text{ mA} / \text{cm}^2$, then the scan was reversed to fully determine the electrochemical parameters of the resistance. Studies on the surface morphology of the samples after polarization were performed using a ZEISSAxio metallographic microscope.

The obtained polarization dependences of the forward and backward motion allowed us to determine the potentials of pitting, the potentials of repassation. Calculated bases of pitting resistance ΔE_b , ΔE_p indicate that oxidized steel has good protective properties in chloride environment.

It is revealed that on the surface of AISI 304 steel there are pits and results of fracture at grain boundaries after polarization by surface micrograph. Obtaining composite oxide coatings prevents the formation of pits on materials, which also confirm the obtained electrochemical parameters of pitting.

KEY WORDS: *stainlesssteel, potential, corrosion, aluminum, titanium, polarizationresistance.*

ВСТУП

Одним із найнебезпечніших видів корозійного руйнування високолегованих сталей є поява пітингів та язв на поверхні матеріалів в певних промислових умовах. Це відбувається, коли корозійне середовище проникає в пасивну плівку лише в окремих точках поверхні у формі дрібних глибоких уражень [1-3]. Пітингова корозія є особливо підступною, так як об'єкт може бути перфорований протягом декількох днів без помітних втрат ваги та структури в цілому. Найпоширенішою причиною появи пітингів та язв є розчини, що містять хлоридні, бромідні або гіпохлоритні іони, які за сприятливих умов локально активують поверхню; йодиди та

фториди набагато менш шкідливі [4-6]. Присутність сульфідів та H_2S також посилює корозію та систематично погіршує критерії стійкості для цього типу руйнування. Наявність окислювального катіону (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} та ін.) дає можливість утворити язви навіть за відсутності кисню. Ця форма корозії часто згубніша, ніж загальна корозія, через локальне розчинення, яке може спричинити швидке проникнення у товщину металу [7, 8]. У багатьох випадках така корозія не виявляється до появи серйозних пошкоджень, таких як, наскрізна перфорація матеріалу, зокрема, стінок ємностей, пластин теплообмінних апаратів, трубопроводів та може спричинити аварії у виробництві, що потягне за собою великі матеріальні втрати [4, 9].

Можливістю вирішення цієї проблеми є формування композиційних оксидних покриттів на металах та сплавах [10-13]. Відомо, що модифікування покриттів вентильними металами, такими, як титан, алюміній та інші, надасть матеріалам захисних властивостей в агресивних середовищах [9, 12]. Тому розробка оксидних систем на поверхні сталі 08X18H10 із високими корозійними характеристиками, які б забезпечували надійну експлуатацію обладнання, має важливе практичне значення [9].

Метою даної роботи є електрохімічне дослідження пітингостійкості нержавіючої сталі із оксидними системами $Cr \cdot CrO_x$; $Cr \cdot CrO_x \cdot TiO_y$; $Cr \cdot CrO_x \cdot Al_xO_y$ у хлоридному середовищі.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Матеріалами дослідження слугувала сталь 08X18H10 (табл. 1) із оксидними системами $Cr \cdot CrO_x$; $Cr \cdot CrO_x \cdot TiO_y$; $Cr \cdot CrO_x \cdot Al_xO_y$. Робоча поверхня зразків 1 cm^2 , решту – ізолювали воском [14].

Формування композиційних оксидних покриттів здійснювали у гальваностатичному режимі в електролітах, склад яких наведено в [15]. Процес проводили в двохелектродній комірці із системою безперервного перемішування при густині струму 50 A/dm^2 протягом 60 хвилин.

Випробування на стійкість до пітингової корозії одержаних покриттів проводили електрохімічним методом згідно [14], який полягає у вимірюванні потенціалу вільної корозії (E_{cor}) та проведенні потенціодинамічної поляризації зразків із наступним визначенням потенціалів пітингоутворення (E_b – потенціал пітингоутворення, E_{rp} – потенціал репасивації) та розрахунку базисів пітингостійкості (ΔE_b , ΔE_{rp}). Дослідження здійснювали у 3,5% водному розчині хлориду натрію за допомогою потенціостата-гальваностата IPC-pro в трьохелектродній комірці: робочий електрод – окисдована сталь 08X18H10, електрод порівняння – хлоридсрібний, допоміжний – платиновий дріт [2, 10, 14]. Всі значення потенціалів наведені відносно хлоридсрібного електроду.

Таблиця 1. Хімічний склад сталі 08X18H10 (mass. %)
Table 1. Chemical composition of the AISI 304 steel (mass %)

Елементи	C	Cr	Fe	Ni	Si	Mn
wt. %	0,08	17-19	69	9-11	$\leq 0,8$	$\leq 0,2$

Після встановлення E_{cor} (витримка зразків не менше 1 години) здійснювали пряму поляризацію робочого електроду зі швидкістю розгортки потенціалу 1 mV/s до значення густини струму $j_{max} = 1,5 \text{ mA/cm}^2$, далі розгортку змінювали на зворотню. Із поляризаційних залежностей прямого та зворотного ходу при густині струму $j_m = 0,1 \text{ mA/cm}^2$ визначали потенціали E_b та E_{rp} [8, 14].

Базиси пітингостійкості ΔE_b та ΔE_{rp} розраховували за формулами [14, 16]:

$$\Delta E_b = E_b - E_{cor} \quad (1),$$

$$\Delta E_{rp} = E_{rp} - E_{cor} \quad (2).$$

Дослідження морфології поверхні зразків після поляризації проводили за допомогою металографічного мікроскопа ZEISS Axio із цифровою відеокамерою AxioCamMRC 5, який забезпечує збільшення в 50–1000 разів [2, 7].

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Проведено електрохімічні дослідження на стійкість до пітингової корозії сталі 08X18H10 без та із оксидними системами $Cr \cdot CrO_x$; $Cr \cdot CrO_x \cdot TiO_y$; $Cr \cdot CrO_x \cdot Al_xO_y$. На рис. 1 представлені криві зміни потенціалу вільної корозії.

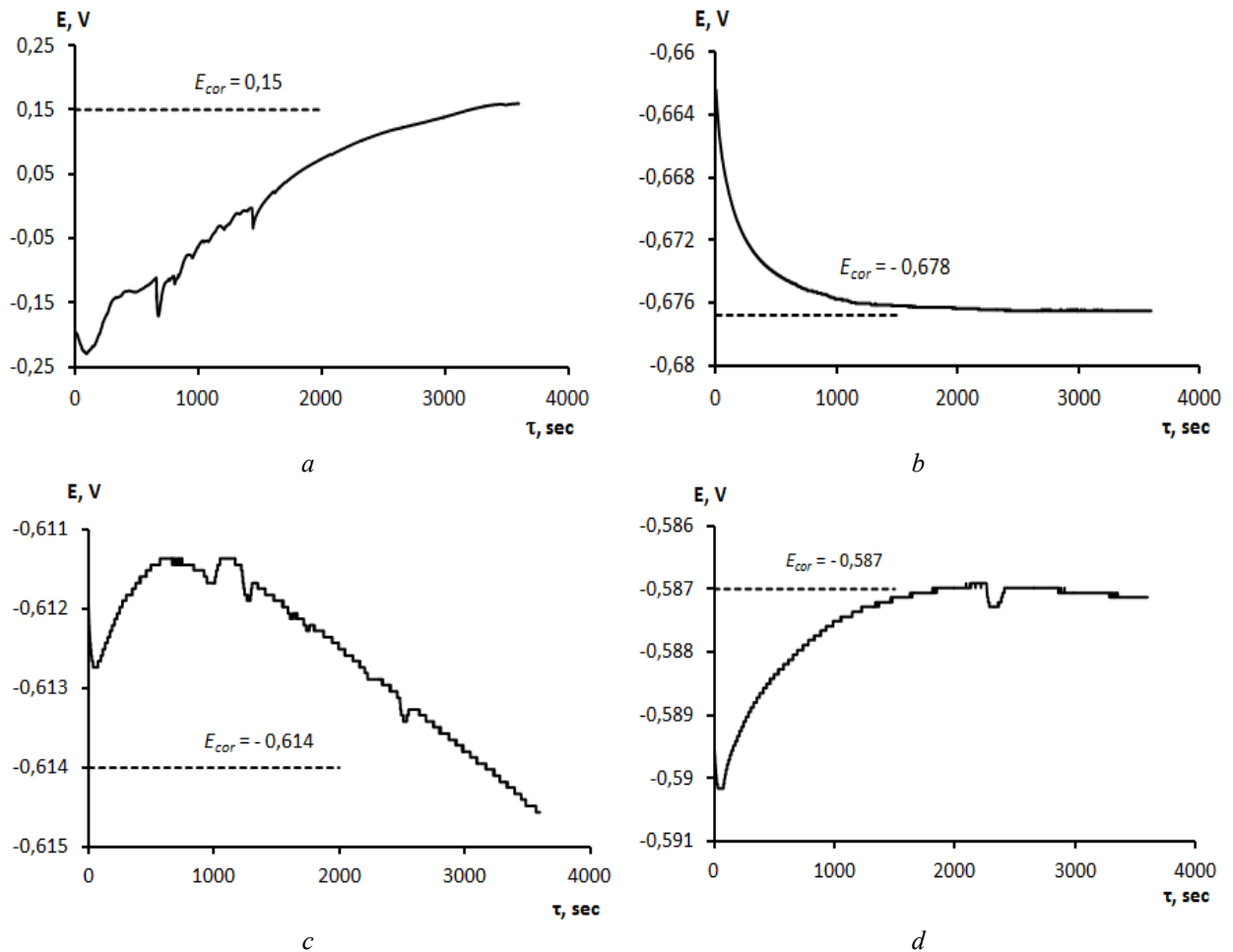


Рис. 1. Криві зміни потенціалу вільної корозії сталі 08X18Н10 без (а) та із оксидними системами $Cr \cdot CrO_x$ (b); $Cr \cdot CrO_x \cdot TiO_y$ (c); $Cr \cdot CrO_x \cdot Al_xO_y$ (d).
 Fig. 1. Free corrosion potential changes curves of AISI 304 steel without (a) and with oxide systems $Cr \cdot CrO_x$ (b); $Cr \cdot CrO_x \cdot TiO_y$ (c); $Cr \cdot CrO_x \cdot Al_xO_y$ (d).

Потенціал E_{cor} для сталі 08X18Н10 склав 0,15 V та є більш електропозитивний ніж потенціали для одержаних композиційних матеріалів. Крім того, спостерігається велика область для встановлення стаціонарності. Зміщення потенціалу вільної корозії для систем, що мають оксидні покриття вказує на суттєву зміну контролю корозійного процесу.

Виходячи з одержаних поляризаційних залежностей (рис. 2), було визначено потенціали пітингоутворення E_b , $E_{гр}$ та розраховано бази пітингостійкості ΔE_b , $\Delta E_{гр}$, які наведено у табл. 2.

Таблиця 2. Електрохімічні параметри пітингостійкості сталі 08X18Н10 без та із оксидними системами
 Table 2. Electrochemical parameters of pitting AISI 304 steel without and with oxide systems

Оксидні системи	E_{cor} , В	E_b , В	$E_{гр}$, В	ΔE_b , В	$\Delta E_{гр}$, В
Сталь 08X18Н10	0,150	0,570	-0,003	0,420	-0,153
$Cr \cdot CrO_x$	-0,676	-0,371	0,532	0,306	1,206
$Cr \cdot CrO_x \cdot TiO_y$	-0,614	0,094	0,680	0,708	1,294
$Cr \cdot CrO_x \cdot Al_xO_y$	-0,58	0,111	0,691	0,697	1,270

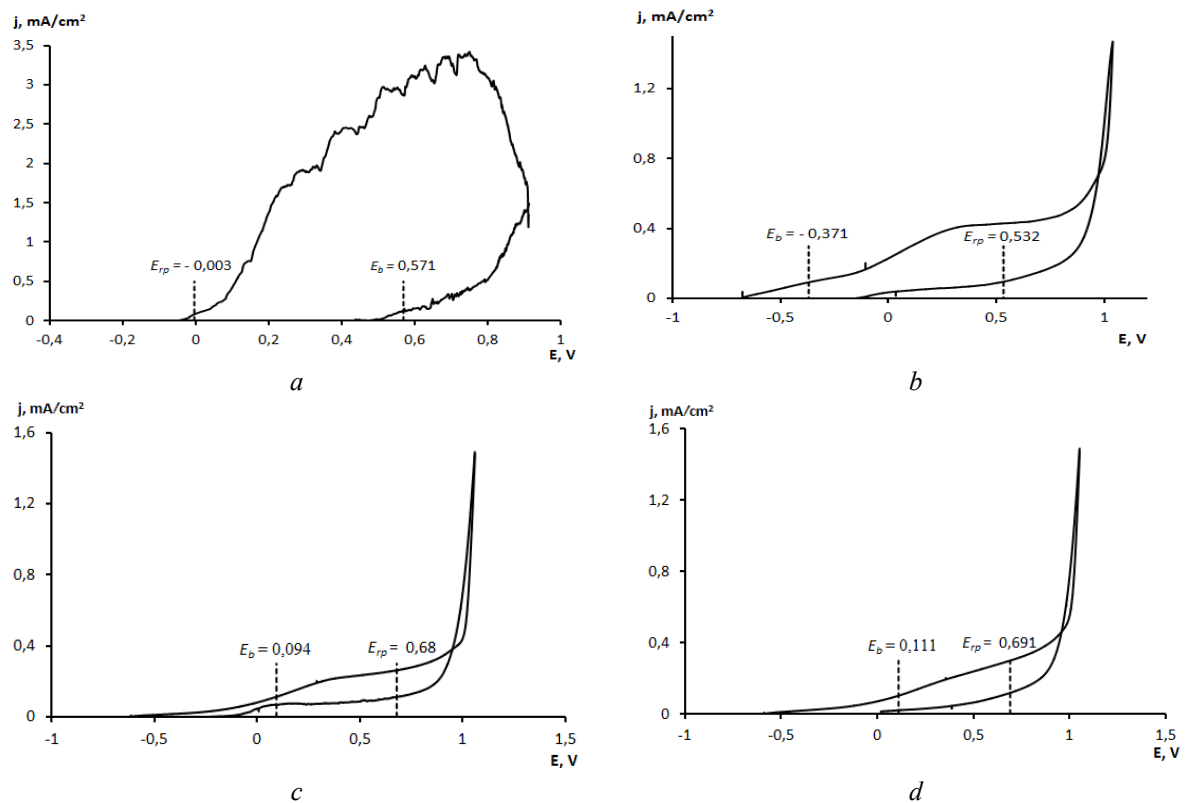


Рис. 2. Поляризаційні залежності прямого та зворотного ходу сталі 08X18H10 без (а) та із оксидними системами $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x$ (b); $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x\cdot\text{TiO}_y$ (c); $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x\cdot\text{Al}_x\text{O}_y$ (d)
 Fig. 2. Directional and reverse polarization dependences of AISI 304 steel without (a) and with oxide systems $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x$ (b); $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x\cdot\text{TiO}_y$ (c); $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x\cdot\text{Al}_x\text{O}_y$ (d)

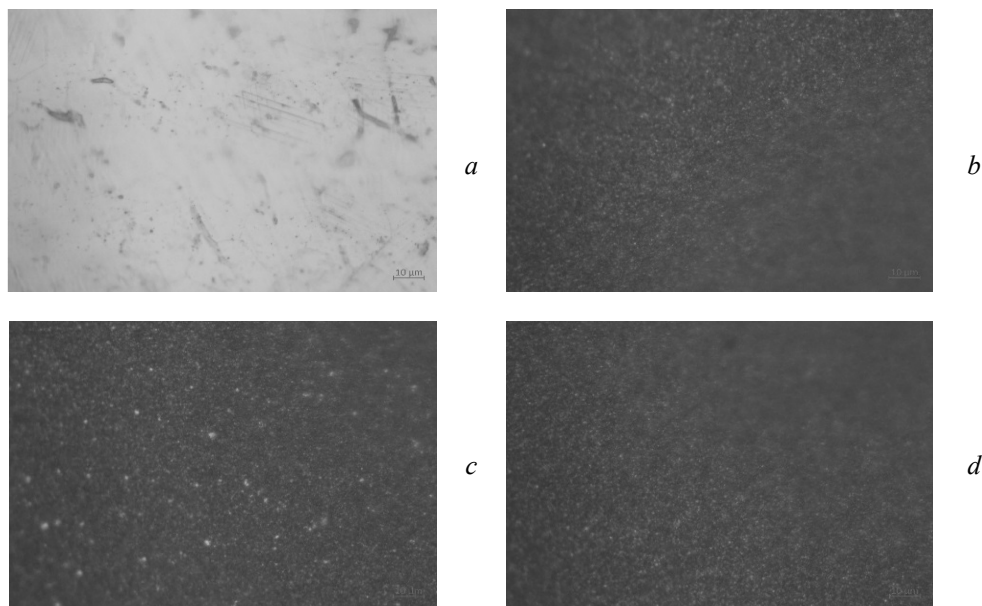


Рис. 3. Морфологія поверхні сталі 08X18H10 без (а) та із оксидними системами $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x$ (b); $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x\cdot\text{TiO}_y$ (c); $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x\cdot\text{Al}_x\text{O}_y$ (d) після електрохімічних досліджень у 3,5% NaCl; $\times 1000$
 Fig. 3. Surface morphology of AISI 304 steel without (a) and with oxide systems $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x$ (b); $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x\cdot\text{TiO}_y$ (c); $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x\cdot\text{Al}_x\text{O}_y$ (d)

Потенціал пітингоутворення для оксидної системи $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x$ -0,371 V, що має, у порівнянні з іншими, більш електронегативне значення, а найбільше спостерігається для сталі.

Розраховані електрохімічні параметри ΔE_b та ΔE_{rp} за формулами (1), (2) вказують на те, що композиційні оксидні покриття значно підвищують пітингостійкість нержавіючої сталі.

Таким чином, підводячи підсумки вище сказаного, треба відмітити, що оксидне покриття модифіковане діоксидом титану має найвищі показники пітингостійкості (табл. 2), що свідчить про надійну захисну властивість композиційного матеріалу.

Після поляризації зразки оглядали за допомогою мікроскопа зі збільшенням у 1000 разів. На поверхні сталі виявлено пітинги та руйнування металу на границях зерен. Композиційні матеріали не мають дефектів, що узгоджується із результатами електрохімічних досліджень.

ВИСНОВКИ

Отримано потенціодинамічні залежності та розраховано електрохімічні параметри пітингостійкості нержавіючої сталі без та із оксидними системами. Встановлено, що сталь 08X18H10 у хлоридних середовищах схильна до пітингоутворення про, що теж свідчать мікрофотографії поверхні після поляризації.

Композиційні оксидні покриття значно підвищують пітингостійкість сплаву та тим самим забезпечують надійний захист. Результати дослідження дають змогу зробити висновок, що найбільш високу пітингостійкість має сталь 08X18H10 із оксидною системою $\text{Cr}\cdot\text{CrO}_x\cdot\text{TiO}_y$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Improvement of pitting corrosion resistance of AISI 444 stainless steel to make it a possible substitute for AISI 304L and 316L in hot / T. Bellezze., G. Roventi, A. Quaranta, R. Fratesi // *Materials and Corrosion*. – 2008. – 59, № 9. – P. 727–731.
2. Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions / V. Shtefan, N. Kanunnikova, A. Pilipenko, H. Pancheva // *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 6, No. P2. – P. 149-156.
3. Ajeel Dr. Sami A. Electrochemical measurements of anodizing stainless steel type AISI 304 // *Journal Impact Factor*. – 2013. – 4, №3. – P. 63–74.
4. Research on the microstructure evolution of austenite stainless steel by surface mechanical attrition treatment / S. Liu., S. Y. Gao, Y. F. Zhou, XL Xing, XR Hou, Y.L. Yang, Q.X. Yang // *Mater. Sci. Eng.* – 2014. – 617. – P. 127–138.
5. Gaillard F., Romand M., Hocquaux H. et al. Characterization of Anodic Oxides on 304L Stainless Steel Surfaces // *Surface and interface analysis*. – 1987. – 10. – P. 163–167.
6. Shtefan V. and etc. Influence of chloride on the anode dissolution of AISI 304 steel // *Science, research, development. Technics and technology: monografia pokonferencyjna*, 29.11 - 30.11.2018, Rotterdam. – Warszawa: Diamond trading tour, 2018. – No 11. – P. 62–64.
7. Shtefan V., Kanunnikova N., Balamut N. Anodic oxidation of AISI 304 steel in acidic solutions // *Proceedings of Odessa Polytechnic University*. – 2018. – 56, № 3. – С. 89–94.
8. Shtefan V.V., Kanunnikova N.A., Leshchenko S.A. et al. Anodic dissolution of stainless steel in acid solutions. *Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського*. 2019. Т. 30(69). №2. Ч.2. С.136-141.
9. Varchenko E.A., Course M.G., Varchenko E.A. Slit corrosion of aluminum alloys and stainless steels in seawater // *Proceedings of VIAM*. – 2018. – 67, №7. – P. 96–105.
10. Shtefan V.V., Smirnova A.Y. Synthesis of Ce-, Zr-, and Cu-containing oxide coatings on titanium using microarc oxidation // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2015. – Т. 51. – № 12. – С. 1168-1175.
11. Shtefan V.V., Smirnova A.Y. Oxidation of Titanium in Zr- and Mo-Containing Solutions // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017. – Vol. 53. – No. 2. – P. 322–328.
12. Патент № 119022 Україна № а2018 07699, МПК C25D 11/34. Спосіб електрохімічного оксидування нержавіючої сталі / В.В.Штефан, Н. О. Кануннікова, Н. С. Баламут, О. В. Кобзев; Опубл. 10.04.2019, Бюл. № 7.
13. Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott–Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L / L.V. Taveira, M.F. Montemor, Belo M. Da Cunha, M.G. Ferreira, L.F.P. Dick // *Corrosion Science*. – 2010. – 52. – P.2813–2818.
14. ГОСТ 9.912-89 Единая система защиты от коррозии истарения. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговойкоррозии.
15. Патент № 137165 Україна № u 2019 02705, МПК C25D 11/38. Електроліт для формування ізоляційних покриттів на нержавіючій сталі / В.В.Штефан, Н. О. Кануннікова, М. В. Бофанова; Опубл. 10.10.2019, Бюл. № 19.
16. Khatak H.S., Raj B. (Eds.). *Corrosion of Austenitic Stainless Steel: Mechanism, Mitigation and Monitoring* // Woodhead Publishing. – 2002. – P. 385.