



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „НЕОРГАНИЧНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ПРОИЗВОДСТВА”

инж. Младенка Христова Лукайчева

ТЕМА

***“КОРОЗИЯ НА ВИСОКОАЗОТНИ НЕРЪЖДАЕМИ СТОМАНИ ВЪВ
ВОДНИ РАЗТВОРИ НА ФОСФАТИ”***

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научно направление 5.10. *Химични технологии*

научна специалност

Химично съпротивление на материалите и защита от корозия

Научен ръководител: доц. д-р Людмил Фачиков

Научно жури:

1. доц. д-р Любомир Петков - председател
2. проф. дхн Райчо Райчев - рецензент
3. проф. дтн Цоло Рашев - рецензент
4. доц. д-р Ива Бетова-Божинова
5. доц. д-р Людмил Фачиков

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 186 страници, съдържа 70 фигури и 23 таблици. Цитирани са 195 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „*Неорганични и електрохимични производства*”, състояло се на 25.10.2013г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на **20.02.2014** от **14:00** часа в зала **424**, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

ВЪВЕДЕНИЕ

Неръждаемите стомани са един от най-важните класове метални материали, намиращи широко приложение от обикновения бит (уреди за приготвяне на храна, принадлежности за баня, декоративни аксесоари и други), до космическите изследвания - апарати, оборудване, екипировки. Разнообразното им приложение и повсеместно присъствие е свързано, преди всичко, с надеждността на изработените от тях изделия при експлоатация.

Типична особеност на неръждаемите стомани е лесното им преминаване в пасивно състояние, в което те демонстрират корозионно поведение характерно за благородните метали. Пасивното състояние се дължи на формирането на непрекъснат защитен слой / филм от корозионни продукти върху металната повърхност. Така, на практика, корозионното поведение на неръждаемите стомани се определя в най-голяма степен от химичната устойчивост на пасивните слоеве в конкретна корозионна среда. Чрез добавяне към състава на стоманите на различни легиращи елементи, диапазонът на устойчивост на пасивните филми може да се разшири значително.

Въпреки, че пасивните слоеве осигуряват защита от обща корозионна атака, при определени условия и в присъствие на т. нар. агресивни йони в средата, е възможно тяхното разкъсване и развитие на локални корозионни форми, например: питингова корозия. От всички агресивни вещества, хлоридите предизвикват най-сериозни проблеми поради присъствието им в много природни и индустриални среди - морска вода, подпочвени води, технологични разтвори, противообледители, храната и т.н. Изключително опасният характер на локалните поражения се изразява в съсредоточаване на анодния процес на разтваряне на метала върху малки участъци от общата пасивирана повърхност. Този ограничен върху малка площ процес води до перфориране на метала, което освен отслабване на металната конструкция, предизвиква и сериозни икономически загуби и проблеми, свързани с екологията и безопасността при работа.

Хромът е основният легиращ елемент в неръждаемите стомани и е сред малкото метали с висока склонност към пасивиране, които са устойчиви към питингообразуване. Другият елемент, влизащ в състава на голям брой марки неръждаеми стомани, е *никела*. Въпреки високата си цена, той се влага в концентрации от 5 до 20 wt.%, тъй като придава някои ценни микроструктурни и механични качества на стоманите. Никеловите стомани с аустенитна структура са немагнитни и с висока

корозионна устойчивост. Съвременните тенденции обаче са към ограничаване използването на този елемент не само от икономически съображения, но и от екологични. Все по-често се обсъжда действието на никела като алерген при хора и животни, а по последни проучвания някои никелови сплави проявяват и канцерогенно действие. Като следствие от тези разкрития в САЩ и в някои европейски страни са приети директиви за забрана на използването като импланти в човешкото тяло на сплави, съдържащи никел (например европейската директива 94/27/ЕС от 30 юни 1994). Въпреки това, заради добрите си качества, никеловите неръждаеми стомани все още са най-широко използваните за медицински и хирургични инструменти. Поради потенциалния риск, който никелът носи за хората, през последните десетилетия значителни научни усилия са насочени към проектирането и разработването на без никелови стомани.

Като стабилизатор на аустенитната фаза, евтиният *манган* се използва като заместител на никела в нов клас неръждаеми стомани - манганови. Този елемент, обаче, има неблагоприятен ефект върху устойчивостта към обща и локална корозия. Като сериозна алтернатива на никела е признат и *азота*, който освен силно изразени аустенитообразуващи свойства, има и доказано положително влияние върху устойчивостта на пасивното състояние.

В Института по металознание, съоръжения и технологии (ИМСТ) към БАН от дълги години се разработват различни марки ниско- и високоазотни стомани, за които подробно се изследват влиянието на термичната и пластичната обработка върху микроструктурата и механичните им свойства. Извършено е и частично охарактеризиране на корозионното им поведение в някои класически моделни корозионни среди, като натриев хлорид и сярна киселина. Все още обаче остава неизяснено поведението им в други широко разпространени в бита и индустрията среди, което ограничава пълноценното им приложение.

Настоящата работа е посветена на определянето на корозионно-електрохимичното поведение на две високоазотни стомани ($Cr18Mn12N$ и $Cr23N1.2$) в разтвори на фосфорна киселина и на ортофосфати, съдържащи различни количества хлорни йони. За изследване процесите на пасивация и на развитие на локална питингова корозия са използвани четири електрохимични и четири физични метода. Получените за високоазотните стомани данни са сравнени с тези, получени за класическа хром-никелова стомана $Cr18Ni9$.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ И СИМВОЛИ

<i>Символ</i>	<i>Наименование</i>	<i>Мерна единица</i>
i_{cr}	Плътност на критичния ток	$A.cm^{-2}$
i_{corr}	Плътност на корозионния ток	$A.cm^{-2}$
i_{pass}	Плътност на пасивния ток	$A.cm^{-2}$
i_{ss}	Стационарна плътност на тока	$A.cm^{-2}$
i_{app}	Приложена плътност на тока	$A.cm^{-2}$
E_{corr}	Корозионен потенциал	V
E_{cr}	Критичен потенциал	V
E_{pass}	Потенциал на пасивиране	V
E_{pit}	Потенциал на питингообразуване	V
E_{trp}	Потенциал на транспасивно разрушаване	V
E_{rp}	Потенциал на репасивация	V
ΔE_{pass}	Широчина на пасивната зона	V
OCF	Потенциал на отворена верига	V
E_{ss}	Стационарен потенциал	V
E_{app}	Приложен потенциал	V
t_i	Инкубационно време	s
τ	Време	s
T	Температура	°C
$[A^{n\pm}]$	Концентрация	M
SCE	Наситен каломелов електрод	
$wt.\%$	Тегловни проценти	
$at.\%$	Атомни проценти	
XPS	Фотоелектронна спектроскопия	
EDX	Енергийно-дисперсивна спектроскопия	
SEM	Сканираща електронна микроскопия	
$CPPM$	Цикличен потенциодинамичен поляризационен метод	
a, b	Тафелови константи	
SS	Неръждаема стомана	

1. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

Целта на настоящата работа е изследване корозионната устойчивост на разработени по патент на ИМСТ-БАН в Р. България аустенитни хром-манган-азотна, $Cr_{18}Mn_{12}N$ и хром-азотна, $Cr_{23}N_{1.2}$ неръждаеми стомани и сравняване на получените резултати с тези, на класическата хром-никелова стомана, $Cr_{18}Ni_9$ при изпитване във фосфатни среди (фосфорна киселина и ортофосфати); охарактеризиране на въздействието на фосфатните йони, съдържанието на хлоридни йони и компонентите на изследваните сплави върху корозионното им поведение; определяне и предлагане на обобщена представа за вида на корозионните поражения, развиващи се върху на стоманите.

Задачи:

1. Да се извърши сравнително изследване на корозионното поведение на трите стомани в разтвори с широк диапазон на концентрации на фосфорна киселина и в ортофосфати, без или съдържащи Cl^- - йони и да се определи вида на корозионното разрушаване.
2. Да се определи влиянието на природата и концентрацията на ортофосфата върху основните електрохимични показатели, характеризиращи корозионното поведение на стоманите.
3. Да се изследва влиянието на концентрацията на хлоридните йони, прибавени към фосфатните среди, върху корозионно-електрохимичните параметри и характера на развиващия се корозионен процес.
4. Да се установи влиянието на отделните сплавни елементи, както и на състава на повърхностните филми (и особено влиянието на азота) на изследваните хром-манган-азотна, $Cr_{18}Mn_{12}N$ и хром-азотна, $Cr_{23}N_{1.2}$ стомани, върху характера и параметрите на корозионното разрушаване.

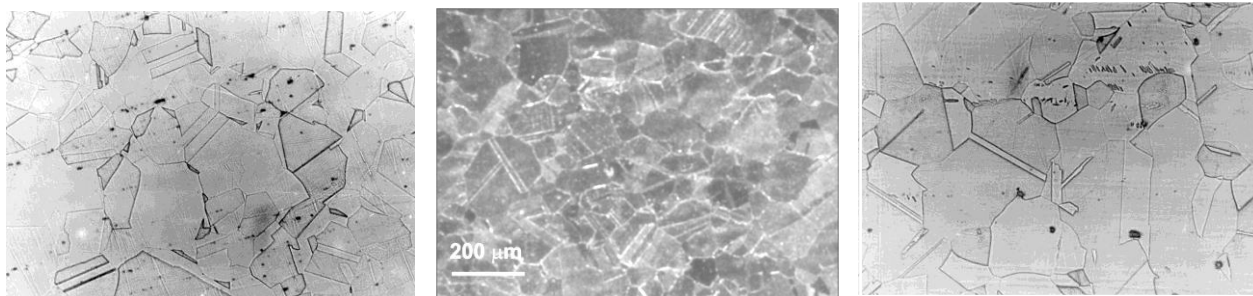
2. МАТЕРИАЛИ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ УСЛОВИЯ И МЕТОДИ

Предмет на изследване в настоящата работа са образци от хром-манган-азотна $Cr18Mn12N$, хром-азотна $Cr23N1.2$ и хром-никелова $Cr18Ni9$ стомани, чийто химичен състав е показан в **табл. 1**.

Таблица 1

Химичен състав на $Cr18Mn12N$, $Cr23N1.2$ и $Cr18Ni9$

Стомана		Cr	Ni	Mn	C	N	Si	P	S
$Cr18Mn12N$	wt. %	16.50	0.05	12.00	0.04	0.61	0.36	0.011	0.023
	at. %	17.07	0.05	11.74	0.16	2.37	0.70	0.02	0.005
$Cr23N1.2$	wt. %	22.35	-	1.10	0.04	1.23	0.36	< 0.01	< 0.01
	at. %	22.67	-	1.05	0.18	4.6	0.68	0.016	0.016
$Cr18Ni9$	wt. %	17.49	9.37	1.29	0.05	-	0.52	0.022	0.009
	at. %	18.74	8.85	1.23	0.23	-	1.03	0.04	0.016



Фиг. 1. Микроструктура на изследваните стомани след пластична и термична обработка: а) стомана $Cr18Mn12N$, $\times 100$; б) стомана $Cr23N1.2$, $\times 200$; в) стомана $Cr18Ni9$, $\times 100$

Стоманите са получени чрез леене под налягане (0.2 МПа) и са преминали пластична и термична обработка както следва:

- отгряване с цел предотвратяване образуването на пукнатини;
- горещо валцуване $1100 \div 1150^{\circ}\text{C}$ до получаване на листове с дебелина 3-5 mm;
- въздушно охлаждане;
- термична обработка – нагряване до $1150 \div 1250^{\circ}\text{C}$ и последващо закаляване.

Получената микроструктура на изследваните стомани е показана на **фиг. 1**. От нея се вижда, че и трите стомани са с аустенитна микроструктура. Големината на зърната, при стомани $Cr18Mn12N$ и $Cr18Ni9$ е приблизително еднаква, докато структурата на стомана $Cr23N1.2$ е значително по-дребнозърнеста.

Върху повърхността на $Cr18Mn12N$ преобладават **сулфиди**, удължени по направление на валцуването. Освен това са открити, макар и в по-малко количество,

нитриди, оксиди, както и незначителен брой **оксисулфиди** и **карбиди**, разпределени по границите на зърната.

На повърхността на стомана Cr23Ni1.2 се наблюдават смесен тип **оксидно-сулфидни включвания**, както и **карбонитриди**.

За стомана Cr18Ni9 са регистрирани фини **сулфиди, оксиди и нитриди**, малко количество **карбиди** и **карбонитриди**.

За определяне на склонността на изследваните стомани към корозия са използвани следните **моделни среди**:

- *Среди без хлорни йони:*
 - а) H_3PO_4 с концентрации: 5.0, 10.0, 20.0, 40.0, 60.0, 75.0 и 85.0 %;
 - б) NaH_2PO_4 с концентрации: 0.001, 0.01, 0.1 и 0.5 M;
 - в) Na_2HPO_4 с концентрации: 0.001, 0.01, 0.1 и 0.5 M;
 - г) Na_3PO_4 с концентрации: 0.001, 0.01, 0.1 и 0.5 M.
- *Среди с хлорни йони:*
 - а) 5.0, 40.0 и 75.0% $H_3PO_4 + NaCl$ с концентрации 0.005, 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 M;
 - б) $0.001 \div 0.1$ M $NaH_2PO_4 + NaCl$ с концентрации 0.01, 0.1, 0.5 M;
 - в) $0.001 \div 0.1$ M $Na_2HPO_4 + NaCl$ с концентрации 0.01, 0.1, 0.5 M;
 - г) $0.001 \div 0.1$ M $Na_3PO_4 + NaCl$ с концентрации 0.01, 0.1, 0.5 M.

Електрохимичните изследвания са проведени при стайна температура ($20 \pm 2^\circ C$), без деаерация на разтворите.

За изучаване корозията на стомани Cr18Mn12N, Cr23Ni1.2 и Cr18Ni9 са използвани четири електрохимични метода (измерване на потенциал при отворена верига /OCP/, цикличен потенциодинамичен поляризационен метод /CPPM/, потенциостатичен метод и галваностатичен метод), както и физични методи за анализ на повърхността (EDX- и XPS- анализи). За регистриране на вида и разпределението на локалните поражения, след провеждане на корозионните тестове, са използвани оптична и електронна микроскопии.

Електрохимичните изпитвания са извършени с помощта на потенциостат-галваностат PAR - 263A, а контролирането на поляризационния процес, както и записването, и обработването на експерименталните резултати е осъществено посредством компютърен софтуер PowerSuite.

Измерването на потенциала при отворена верига (OCP) е с продължителност 1 час, като в един от всеки от трите вида разтвори е направено и измерване в продължение на 30 дни.

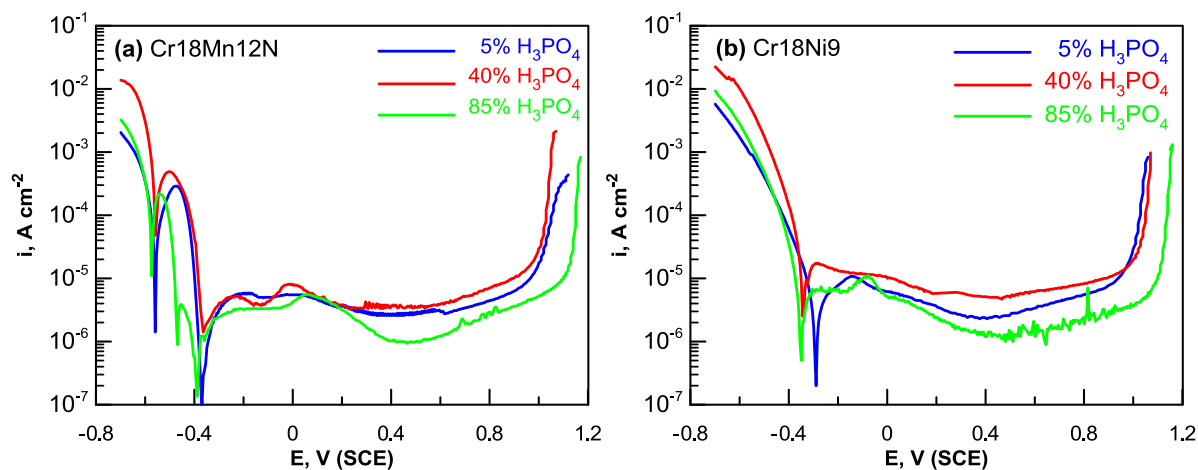
Поляризационните зависимости в дисертационната работа са снети от начален потенциал -0.70 V(SCE) и скорост на разгъване на потенциала в анодна посока 1 mV.s^{-1} . След задържане на образца при -0.70 V (SCE) за 5 min , започва сканирането на потенциала до достигане на плътност на тока над $10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$. Следва връщане на потенциала в обратно, катодно направление със същата скорост. Основните критерии за оценка на склонността на стоманите към питингова корозия, определени от поляризационните зависимости, са потенциалът на питингообразуване (E_{pit}) и потенциалът на репасивация (E_{rp}).

Зависимостите потенциал-време, получени чрез анодно зареждане на повърхността, са снети за 1 час. От тях се определя стойността на E_{pit} . Зареждането на повърхността се извършва с плътности на анодния ток $10, 20, 40, 60$ и $80 \mu\text{A.cm}^{-2}$.

Зависимостите плътност на тока-време са снети в продължение на 1 час при постоянни потенциали, вариращи от -0.2 до $+0.6 \text{ V (SCE)}$. От тях са определени инкубационното време (t_i), E_{pit} и скоростта на поява на питинги ($1/t_i$).

3. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

3.1. Резултати, получени в разтвори на фосфорна киселина



Фиг. 2. Поляризационни зависимости на стомани *Cr18Mn12N* (a) и *Cr18Ni9* (b) в разтвори на 5.0, 40.0 и 85.0 % H_3PO_4 , 1 mVs^{-1} , 20°C

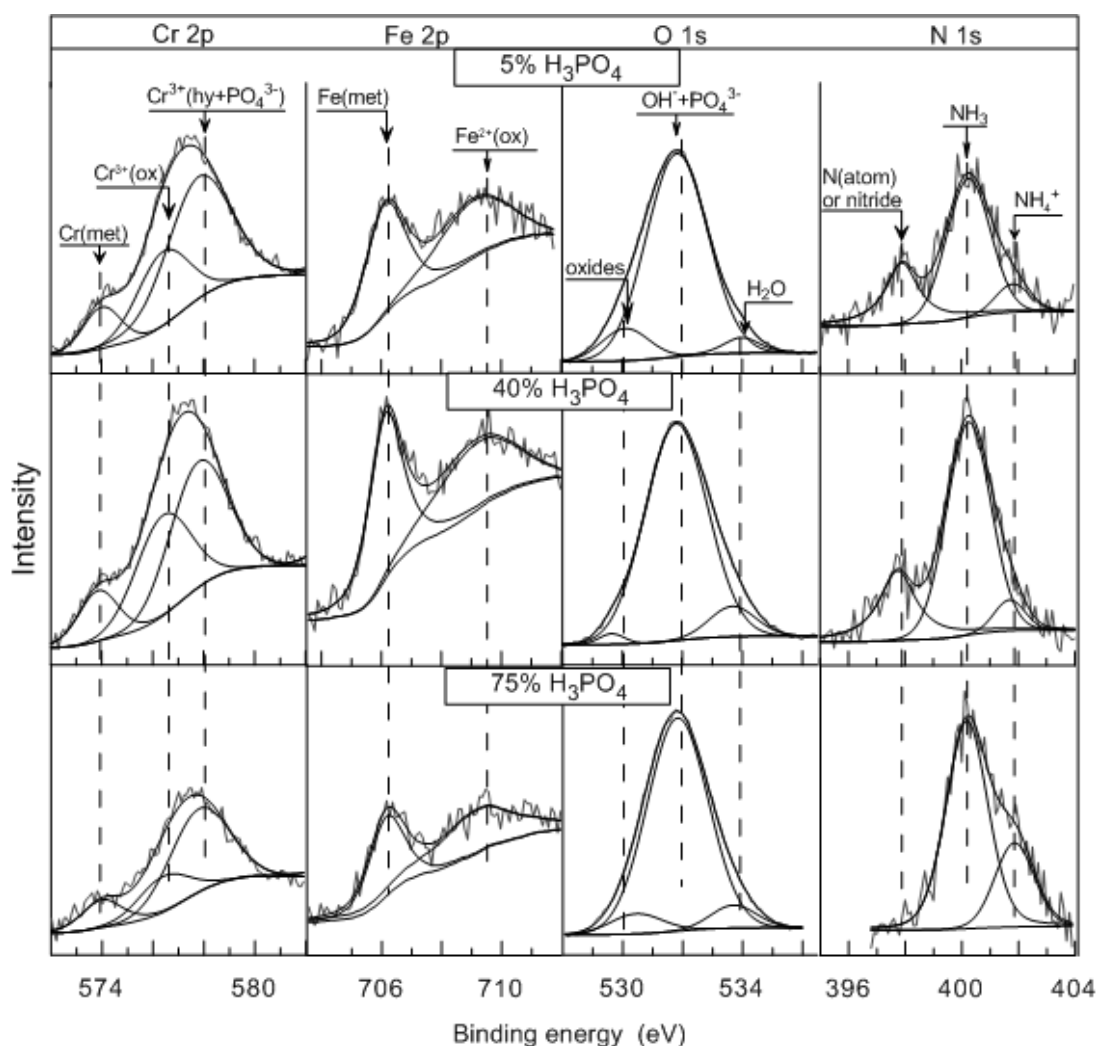
Резултатите, получени при изследване корозионно-електрохимичните отношения на хром-манган-азотната стомана *Cr18Mn12N* в разтвори на фосфорна киселина (фиг. 2) показаха, че тя проявява по-ниска устойчивост към обща корозия при всички концентрации на киселината, в сравнение със стомана *Cr18Ni9*. При анодна поляризация над -0.3 V (SCE) , стомана *Cr18Mn12N* преминава в състояние на анодна пасивност, при което характеризиращите я плътност на пасивния ток i_{pass} и ширина на

пасивната област ΔE_{pass} са със стойности, близки до тези, определени за класическата стомана, Cr18Ni9.

Таблица 2

Състав, at.% на повърхностния слой на Cr18Mn12N след 2h анодна поляризация при 0.4 V (SCE)

	Cr	Fe	Mn	O	P	N
5 % H_3PO_4	7.6	2.8	0.9	75.1	7.6	6.0
40 % H_3PO_4	8.0	3.4	0.7	72.9	7.5	7.5
75 % H_3PO_4	4.8	1.8	1.0	72.6	13.0	6.8

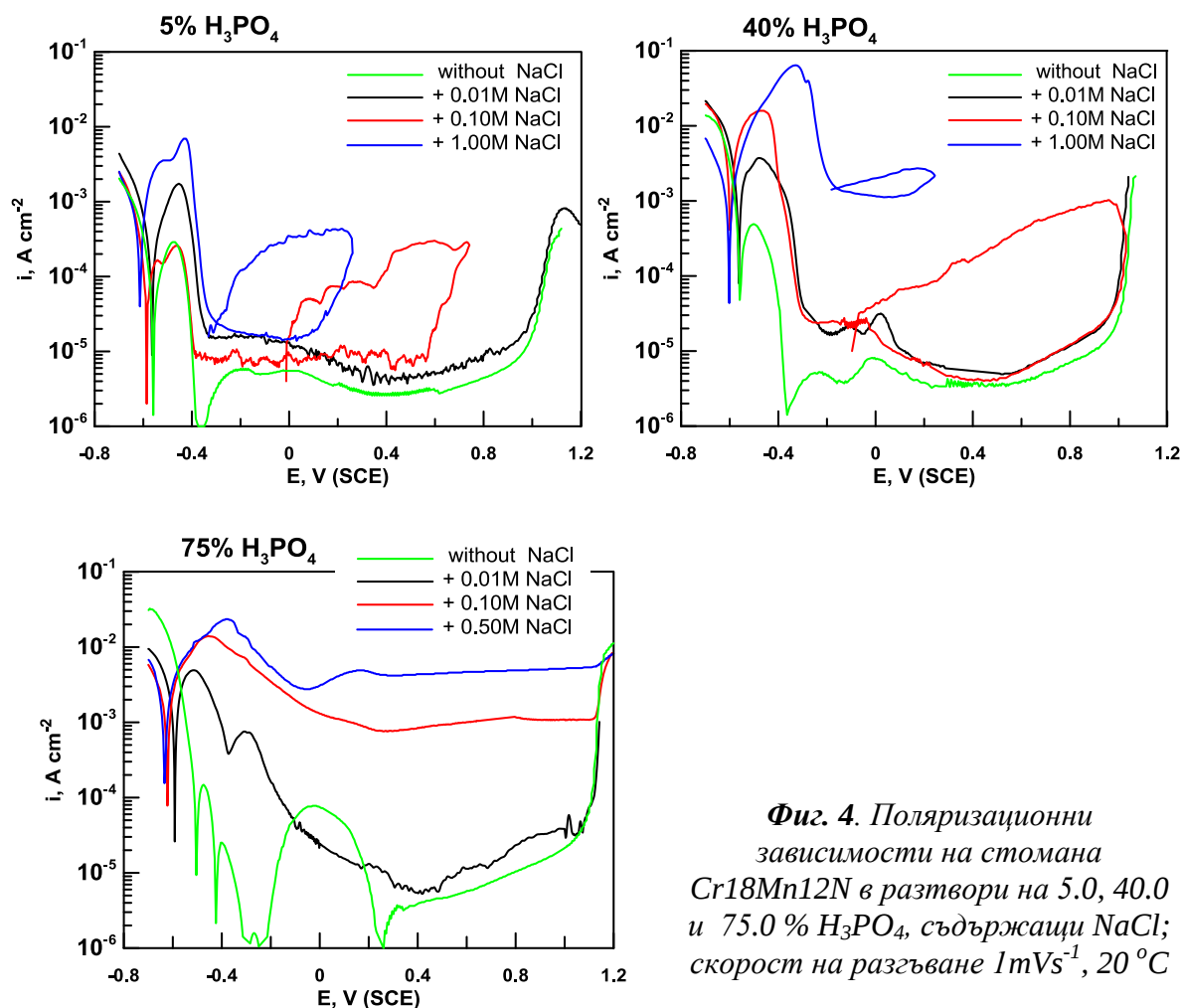


Фиг. 3. XPS спектри на Cr 2p, Fe 2p, O 1s и N 1s за стомана Cr18Mn12N, анодно поляризирана при 400 mV vs. SCE в продължение на 2h в 5.0, 40.0 и 75.0 % H_3PO_4

При анодна поляризация на стомана Cr18Mn12N в разтвори на фосфорна киселина, върху нейната повърхност се формират пасивни слоеве, изградени основно от оксиди и фосфати на хрома (табл. 2 и фиг. 3). Отчетената от поляризационните

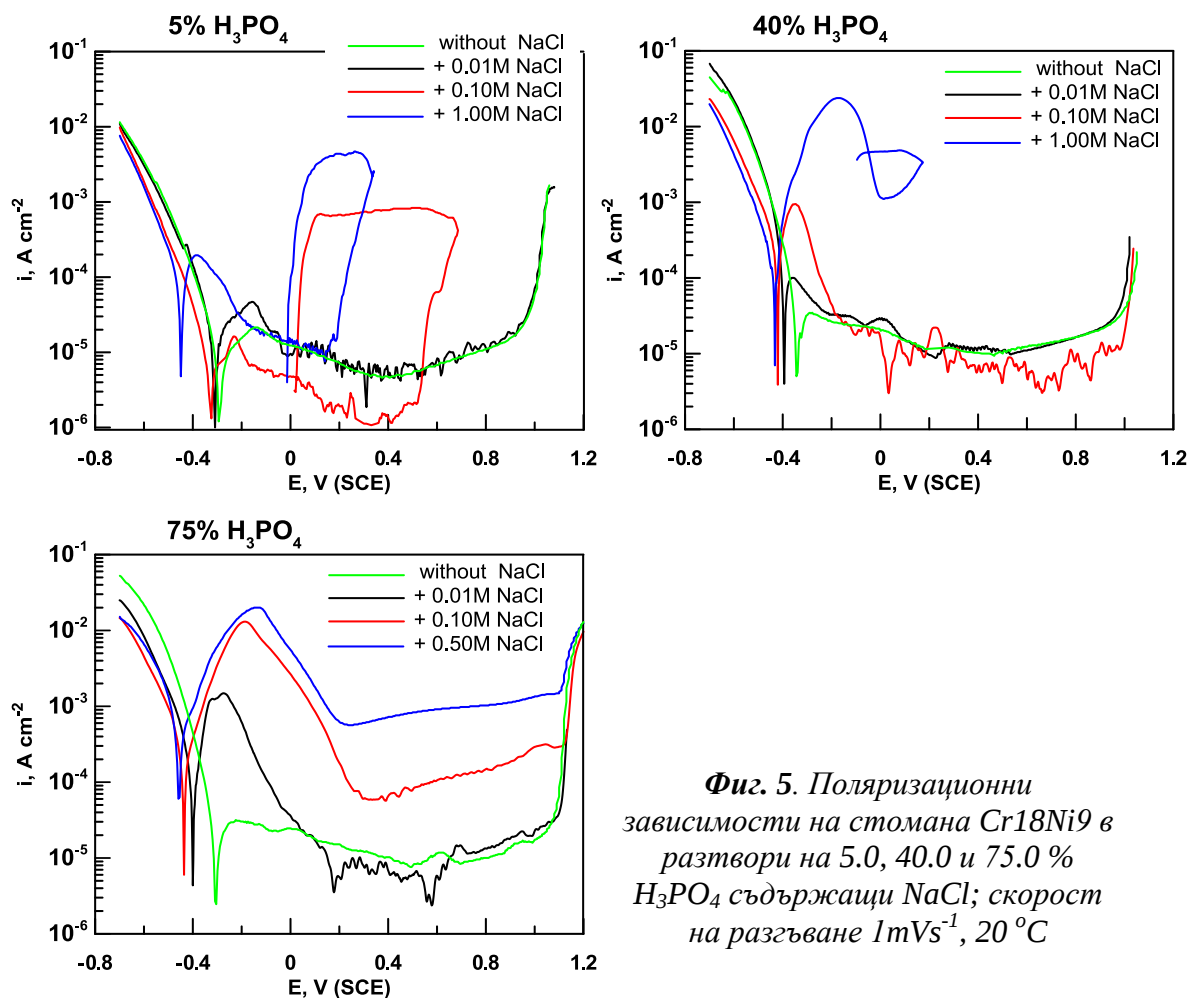
зависимости ниска плътност на i_{pass} за тази стомана, може да бъде свързано с установената сегрегация на азота в повърхностните слоеве.

Прибавянето на хлориди към разтвори на фосфорна киселина с различна концентрация (фиг. 4 и 5), оказва неблагоприятен ефект върху устойчивостта към обща корозия, както и върху формирането, устойчивостта и разрушаването на пасивните слоеве, и води до развитие на питингова корозия на изследваните *Cr18Mn12N* и *Cr18Ni9* неръждаеми стомани.



Фиг. 4. Поляризационни зависимости на стомана *Cr18Mn12N* в разтвори на 5.0, 40.0 и 75.0 % H_3PO_4 , съдържащи NaCl; скорост на разгъване $1mVs^{-1}$, $20^{\circ}C$

Съставът на неръждаемите стомани оказва силно влияние върху корозионното им поведение в разтвори на фосфорната киселина, съдържаща хлоридни йони. Замяната на никел с 12 wt.% манган и 0.6 wt.% азот в стомана *Cr18Mn12N* понижава устойчивостта към обща корозия и затруднява достигането на състояние на анодна пасивност, но не оказва съществено влияние върху пасивната област – ширина ΔE_{pass} , i_{pass} и E_{pitt} , в сравнение с класическата стомана *Cr18Ni9*.

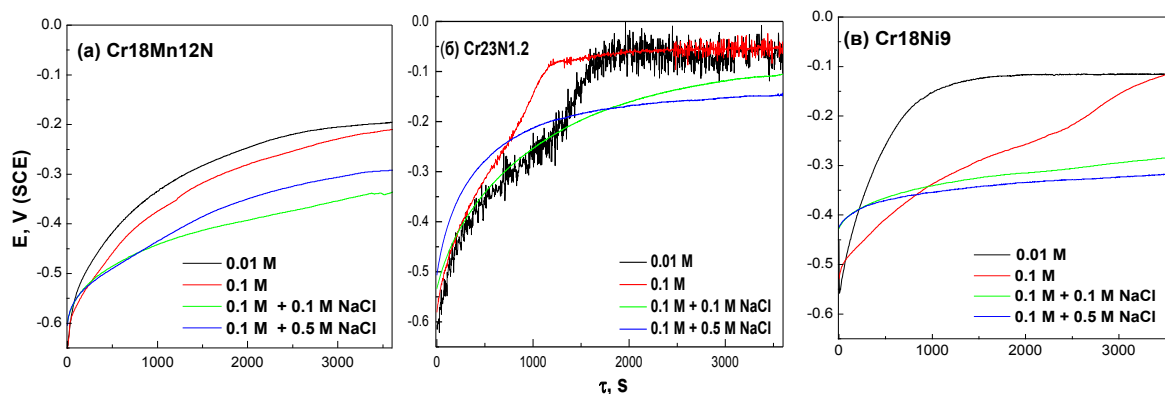


Фиг. 5. Поляризационни зависимости на стомана Cr18Ni9 в разтвори на 5.0, 40.0 и 75.0 % H_3PO_4 съдържащи NaCl; скорост на разгъване 1mVs^{-1} , 20°C

3.2. Резултати получени в разтвори на NaH_2PO_4

3.2.1. Резултати от измерване на ОСР

На **фиг. 6** е показано изменението на потенциала на отворена верига в продължение на 1 час, за стомани Cr18Mn12N, Cr23N1.2 и Cr18Ni9 във фосфатни разтвори с и без добавени хлориди.



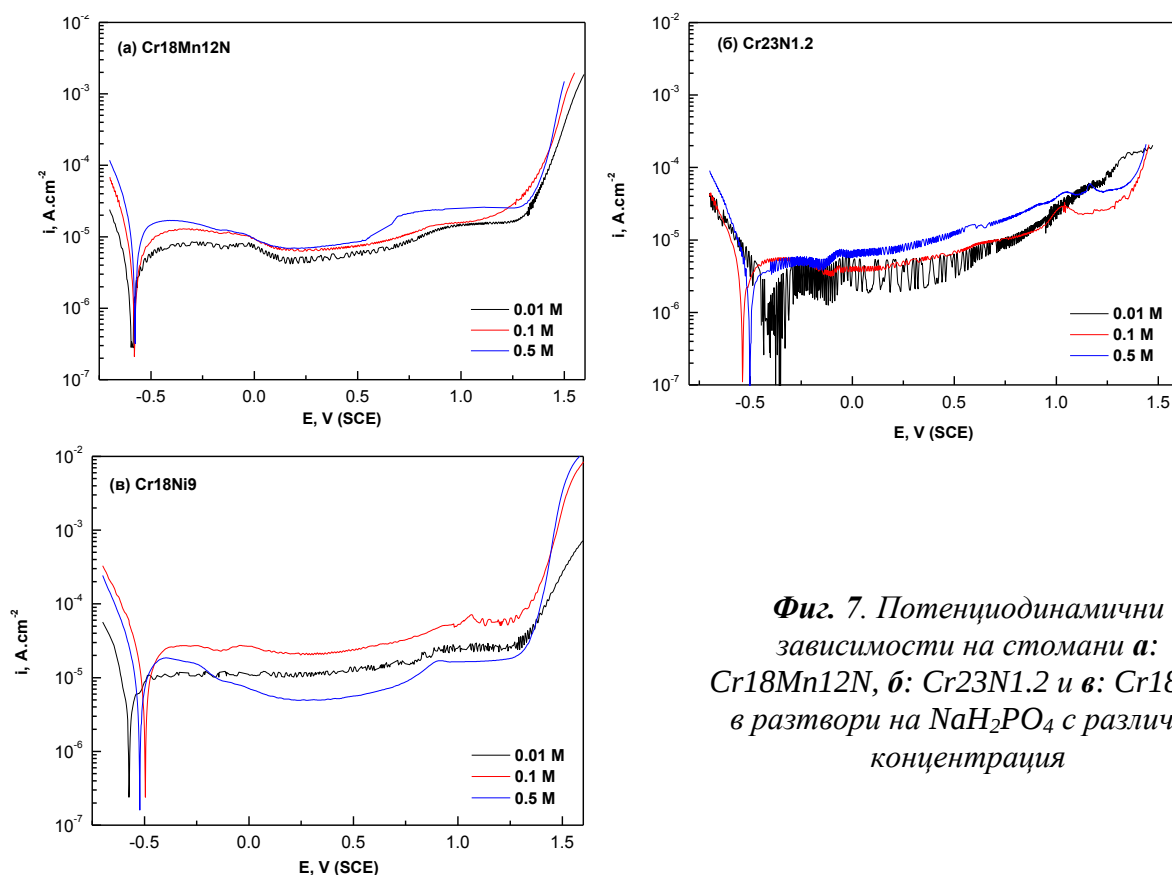
Фиг. 6. Зависимости ОСР-време за стомани: **а** - Cr18Mn12N; **б** - Cr23N1.2; **в** - Cr18Ni9, в разтвори на NaH_2PO_4 , с и без добавен NaCl

И за трите стомани, във всички изследвани среди, потенциалът се измества в положителна посока. Всички отчетени стойности остават в границите от -0.25 до -0.05 V (SCE), които отговарят съответно на потенциалите на двувалентните (FeO , CrO и NiO) и тривалентните (Fe_2O_3 и Cr_2O_3) оксиди на основните сплавни елементи на стоманите, като най-положителен е потенциалът, установен за високоазотната стомана Cr23N1.2.

3.2.2. Резултати от CPPM

На **фиг. 7, а, б и в** са представени типични потенциодинамични поляризационни зависимости E - $\lg i$, снети за стомани Cr18Mn12N, Cr23N1.2 и Cr18Ni9 във фосфатни разтвори с концентрации $0.01 \div 0.5$ M, при стайна температура (25°C). pH на разтворите е съответно: 4.6, 4.2 и 4.2, като при тези стойности на pH фосфатът се намира под формата на H_2PO_4^- .

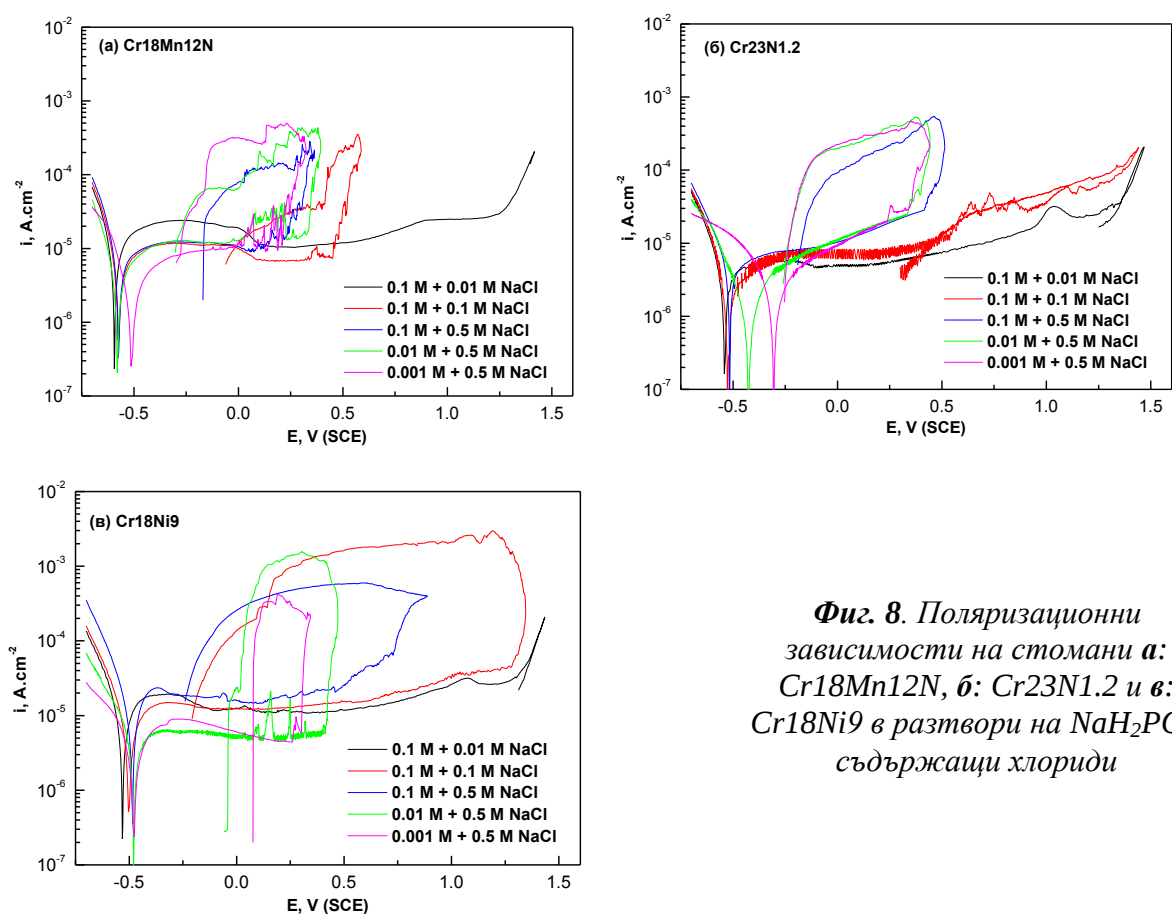
От поляризационните зависимости, се вижда, че във всички изпитвани фосфатни среди, трите стомани преминават в състояние на спонтанна пасивност (самопасивиране).



Фиг. 7. Потенциодинамични зависимости на стомани **а:** Cr18Mn12N, **б:** Cr23N1.2 и **в:** Cr18Ni9 в разтвори на NaH_2PO_4 с различна концентрация

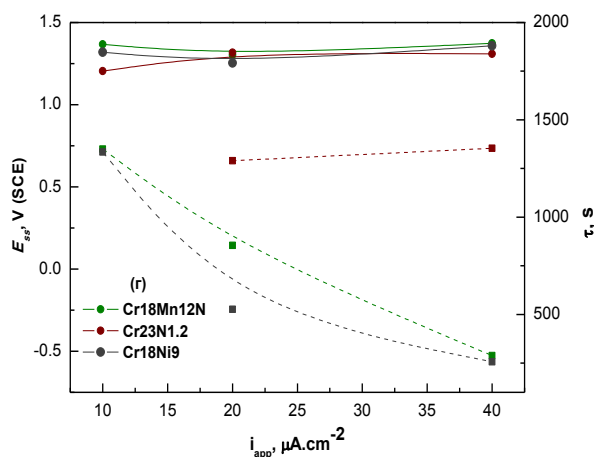
Хлоридните йони (**фиг. 8**) не оказват съществено влияние върху корозионния потенциал E_{corr} . От своя страна фосфатът показва слабо изразено негативно влияние

върху E_{corr} и плътността на корозионния ток i_{corr} (по-ясно изразено при азотсъдържащите стомани, където E_{corr} при най-ниската концентрация на фосфата е с най-положителна стойност). Концентрацията на хлоридните йони влияе най-силно върху ΔE_{pass} , като при концентрация 0.05 M NaCl за стомана Cr18Mn12N и при 0.1 M NaCl за стомани Cr18Ni9 и Cr23N1.2, пасивният слой се нарушава от развиваща се питингова корозия. Така в разтвори на 0.1 M NaH_2PO_4 , при увеличаване съдържанието на хлорида от 0.01 M до 0.5 M, пасивната област се стеснява с около 1 V за Cr18Mn12N и Cr23N1.2 и с около 0.6 V за Cr18Ni9. Влиянието на концентрацията на монозаместения натриев фосфат върху E_{pit} е изследвано в разтвори с концентрация 0.5 M NaCl. Получените резултати показват, че увеличаването на концентрацията на фосфата от 0.001 до 0.1 M затруднява възникването на питинги, за което се съди по изместването в положителна посока на E_{pit} . Този ефект на фосфата е по-силно изразен за хром-никеловата стомана, докато при Cr18Mn12N и Cr23N1.2 влиянието е значително по-слабо.



Фиг. 8. Поляризационни зависимости на стомани **а:** Cr18Mn12N, **б:** Cr23N1.2 и **в:** Cr18Ni9 в разтвори на NaH_2PO_4 , съдържащи хлориди

3.2.3. Резултати получени от галваностатичния поляризационен метод



Фиг. 9. Зависимост на стационарния потенциал (—) и времето за пасивиране (---) от приложената плътност на тока.

За изучаване поведението на трите стомани в разтвори на NaH_2PO_4 , бяха снети зависимостите потенциал-време в 0.1 М разтвор при плътности на приложения ток (i_{app}): 10, 20 и 40 $\mu A \cdot cm^{-2}$.

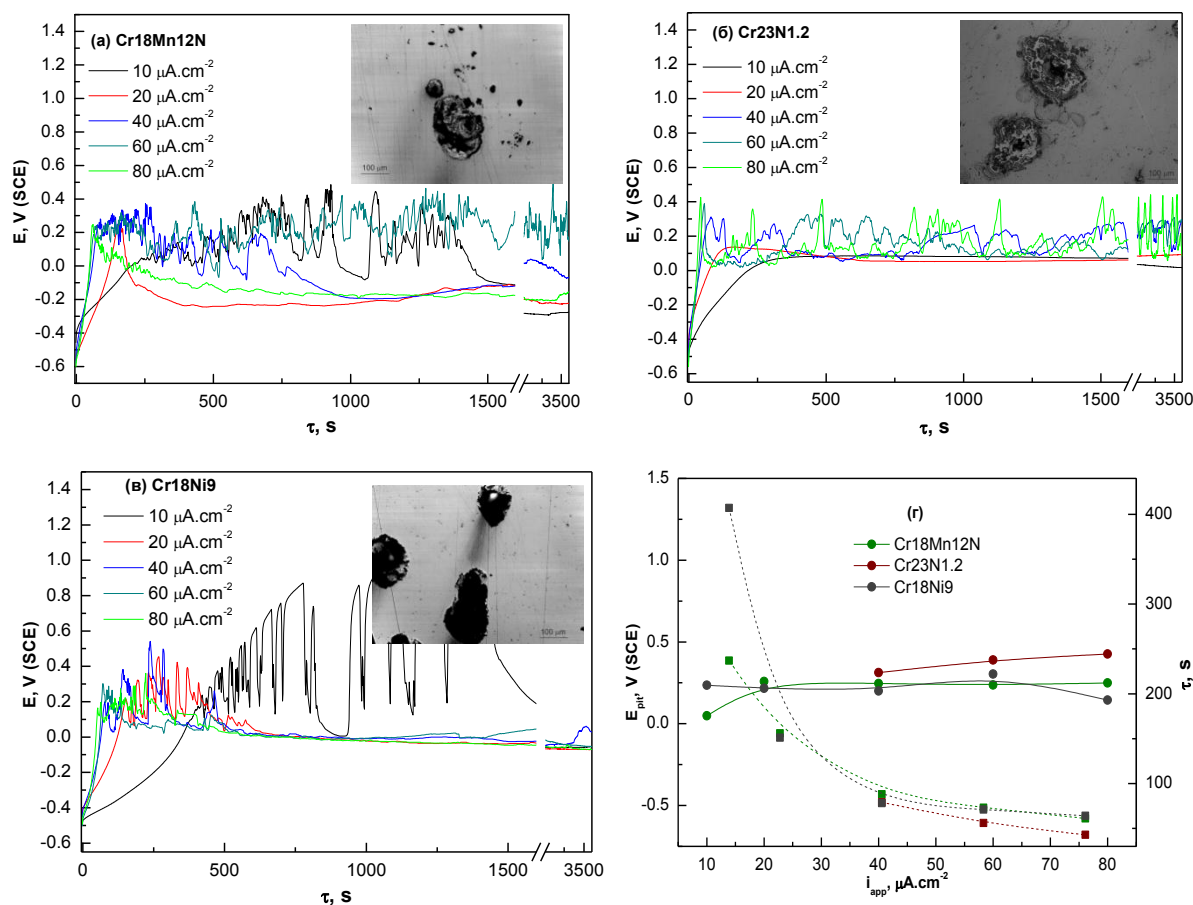
От представените на **фиг. 9** зависимости се вижда, че големината на приложената поляризация не влияе съществено върху стационарния потенциал. Стойностите на последния както за трите стомани, така и при трите i_{app} са много близки.

Приложената плътност на тока, обаче влияе върху времето за достигане на стационарния потенциал на пасивиране. Вижда се, че с повишаване на приложената анодна поляризация времето за пасивиране се съкращава. Изключение прави стомана Cr23Ni1.2, която при най-ниската i_{app} , не достига до стационариране на потенциала, а при другите две плътности на тока, големината на i_{app} не оказва влияние върху времето за пасивиране и то остава по-продължително в сравнение с другите две стомани.

След изследване поведението на стоманите в 0.1 М NaH_2PO_4 и определяне параметрите на пасивното им състояние, са снети зависимостите потенциал-време в същия разтвор, но с прибавени към него хлорни йони (0.5 М $NaCl$). За по-пълно охарактеризиране на системата и поради факта, че в литературата е общоприето, че оптималната плътност на тока за изследване на питингова корозия е около 60 $\mu A \cdot cm^{-2}$, в тази среда, освен при по-горе упоменатите плътности на тока, бяха включени и изследвания при 60 и 80 $\mu A \cdot cm^{-2}$. Получените зависимости са представени на **фиг. 10**. И тук i_{app} оказва влияние върху процеса на пасивиране, като това влияние е по-силно изразено при ниските плътности на тока.

Основна разлика в поведението на стоманите е появата или липсата на потенциал на стабилно нарастване на питингите. Вижда се, че ходът на зависимостта при Cr18Mn12N и Cr18Ni9 преминава през максимум, след което потенциалът се установява при една постоянна стойност, която е приета за потенциал на стабилно

нарастване на питингите. При стомана Cr23N1.2 при ниските i_{app} (10 и 20 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), в хода на зависимостта няма индикации за поява на питинги, едва при $i_{app} > 40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ се наблюдава непрекъсната промяна на стойността на потенциала, но той не се стационарира, както при другите две сплави, като не е възможно да бъде определен потенциал на стабилно нарастване на питингите. Колкото и да е непостоянен потенциала, той се задържа около стойности близки до състояние на устойчива пасивност. Този ход на зависимостта потенциал-време може да бъде обяснен с появата на метастабилни питинги.



Фиг. 10. Хронопотенциометрични зависимости на стомани **а:** Cr18Mn12N, **б:** Cr23N1.2, **в:** Cr18Ni9 в 0.1 M NaH_2PO_4 съдържащ 0.5 M NaCl; **г:** зависимост на потенциала на питингообразуване (—) и времето за поява на питинги (----) от приложената плътност на тока

На **фиг. 10, г** се вижда, че плътността на тока не оказва особено влияние върху E_{pit} , като за всяка от стоманите той остава относително постоянен, с близки по големина стойности. Плътността на тока оказва влияние върху времето за достигане на този потенциал, като с увеличаване на i_{app} времето до поява на питинги намалява.

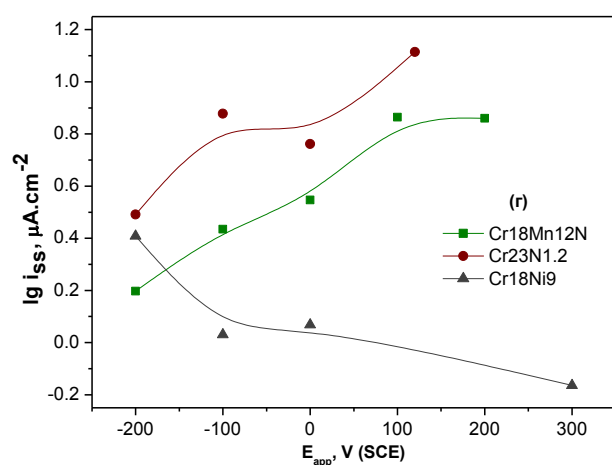
При задържане и поляризиране на образците, потопени в 0.1 M NaH_2PO_4 + 0.5 M NaCl , повърхностите им остават в по-голямата си част незасегнати, с изключение на малък брой формирани питинги. На повърхността на хром-манган-азотната стомана се образуват само един-два макроритинга (фиг. 10, а) с диаметър между 150 и 220 μm и множество микропитинги. Макроритингите са затворени с напукана коричка и неправилна форма и са образувани върху участък от повърхността, съдържащ неметални включения. Развилите се върху стомана Cr23N1.2 питинги (фиг. 10, б) са подповърхностни, с напукана коричка и отложени около тях корозионни продукти. На повърхността на хром-никеловата стомана се наблюдават около 20/ cm^2 сферични питинга (фиг. 10, в) с приблизително една и съща форма и размери: 150x180 μm , те са отворени и дълбоки с частично запазена коричка - наблюдават както единични, така и групирани в близост един до друг питинги.

3.2.4. Резултати получени от потенциостатичния поляризационен метод

Записването на анодната плътност на тока $i = f(\tau)$ по време на поляризация при потенциал по-нисък от E_{pit} , осигурява два типа информация: (i) средният аноден ток намалява с времето, вероятно отговаряйки на първоначално подобряване на пасивността; (ii) наблюдават се осцилации на анодния ток, за които чрез SEM изследвания при същите условия, е показано, че отговарят на зародили се и след това репасивирани питинги.

Намаляването на анодния ток с времето рефлектира върху оксидния слой. Токът, който се установява по време на формиране на пасивния филм е мярка за защитните свойства на последния, неговото намаляване с времето показва увеличаване

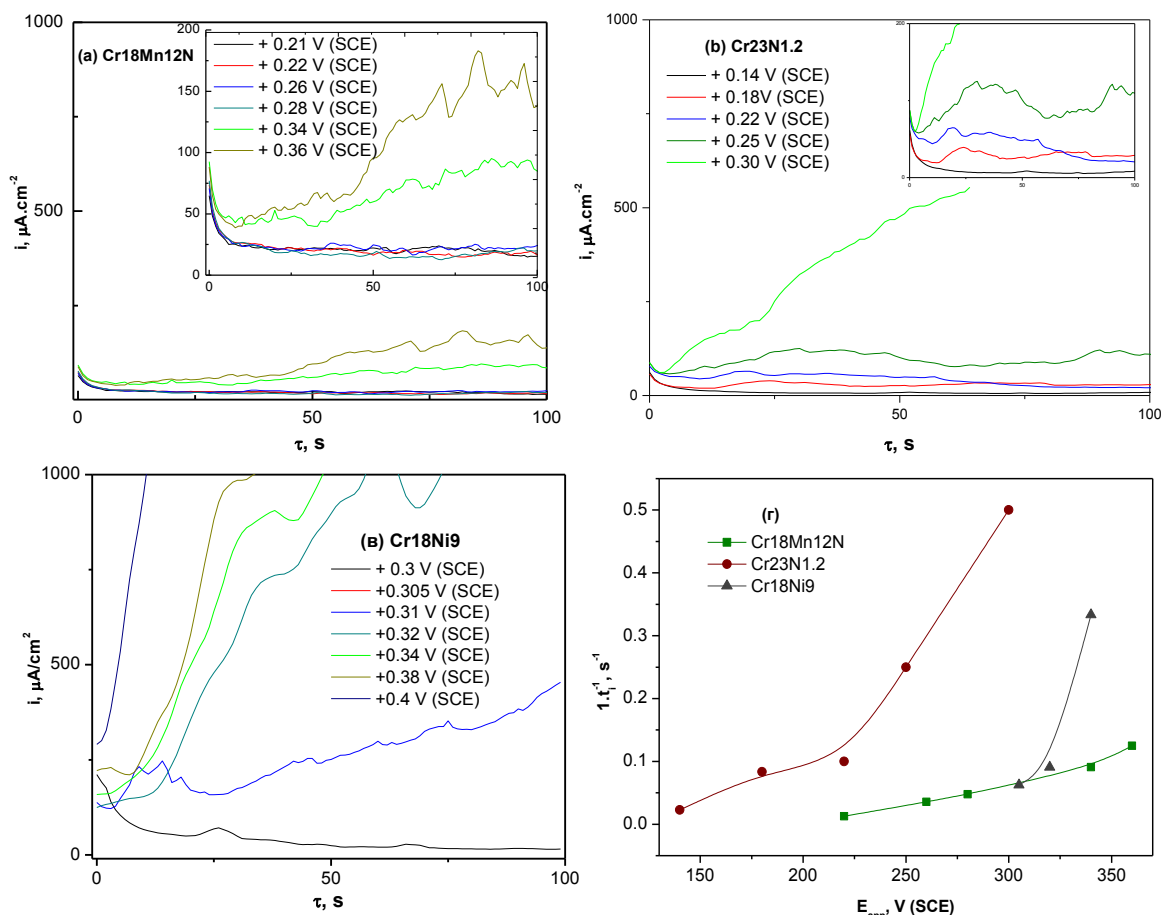
на дебелината и/или усъвършенстване структурата на пасивния слой.



Фиг. 11. Зависимост на стационарната плътност на тока от приложения потенциал

Снети са зависимостите $i = f(\tau)$ за трите стомани, при различни приложени потенциали E_{app} , съответстващи на пасивно състояние. При тези потенциали се достига до една стационарна плътност на тока i_{ss} (фиг. 11), която зависи от E_{app} .

Наблюдаваното нарастване на i_{ss} (с изключение на Cr18Ni9) е индикация за изтъняване на пасивния филм или влошаване на неговата структура.



Фиг. 12. Хроноамперометрични зависимости на стомани **а:** Cr18Mn12N, **б:** Cr23N1.2 и **в:** Cr18Ni9, при потенциали по-положителни от потенциала на питингообразуване; **г:** Скорост на поява на питинги в зависимост от приложенния потенциал

При потенциали по-положителни от E_{pit} (**фиг. 12**) плътността на тока първоначално намалява до една минимална стойност, по която може да се определи времеви параметър на питинговата корозия, наречен *инкубационно време* (t_i). След достигане на t_i , токът започва да нараства, което предполага, че доминиращ процес е зараждането и нарастването на питингите. На **фиг. 12, а, б и в** са показани зависимостите $i = f(\tau)$ при различни E_{app} , предизвикващи поява на питинги. Потенциалите могат да се разделят условно на две групи: такива, предизвикващи появата на метастабилни питинги и такива, водещи до поява на устойчиво развиващи се питинги. Вижда се, че азотсъдържащите стомани преминават през област от потенциали, в която появилите се питинги са нестабилни и се репасивират, за което можем да съдим по появяващите се флуктуации на тока, който обаче остава много нисък, от порядъка на $10^{-5} A/cm^2$. При хром-никеловата стомана питинги се появяват

при по-положителни потенциали, но при нея етапа на метастабилните питинги не е така ясно разграничим или дори липсва.

Вижда се, че и t_i и плътността на тока (нарастващата част от кривата) зависят от стойността на E_{app} . С изместването на потенциала в положителна посока t_i става все по-малко (**табл. 3**), а плътността на тока по-висока, показвайки повишена склонност към нарушаване на пасивния филм и развитие на питингова корозия.

Стойността на t_i , представена като $1/t_i$, е възприемана за скорост на зараждане на питингите. **Фиг. 12, г** показва, че *скоростта на зараждане на питингите* ($1/t_i$) нараства с повишаване на потенциала. С други думи, колкото е по-положителен E_{app} , толкова повече са активните места за възникване на питинги. Също така можем да кажем, че върху хром-никеловата стомана питингите, макар и появяващи се при по-положителни потенциали, нарастват с по-голяма скорост с отместването на потенциала в положителна посока. При стомана Cr23Ni1.2 $1/t_i$ първоначално бавно нараства с повишаване на E_{app} и след поляризация при около 0.22 V (SCE), рязко скача. Най-ниска в този разтвор, при всички приложени потенциали, е скоростта на поява на питинги върху стомана Cr18Mn12N.

Таблица 3
Зависимост на инкубационното време от приложения потенциал, E_{app}

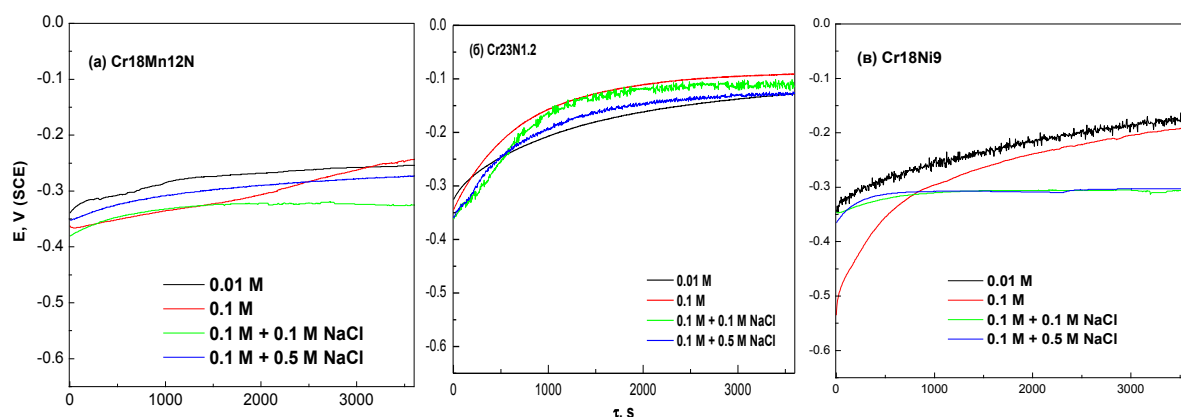
Cr18Mn12N		Cr23Ni1.2		Cr18Ni9	
E_{app} , V (SCE)	t_i , s	E_{app} , V (SCE)	t_i , s	E_{app} , V (SCE)	t_i , s
0.22	78	0.14	44	0.31	16
0.26	28	0.18	12	0.32	11
0.28	21	0.22	10	0.34	3
0.34	11	0.25	4	0.36	0
0.36	8	0.30	2	0.40	0

3.3. Резултати получени в разтвори на Na_2HPO_4

3.3.1. Резултати от измерване на ОСП

От представените на **фиг. 13** зависимости се вижда, че и в този фосфат (неутрален) с или без добавяне на хлорни йони, и трите стомани преминават в пасивно състояние. След престой в продължение на 1 час, стомана Cr23Ni1.2 показва най-положителен E_{ss} , като нито концентрацията на фосфата, нито добавянето на хлорида и неговата концентрация, оказват особено влияние върху стойността му. Присъствието на хлорни йони в разтвора оказва най-силно влияние върху потенциала на стомана

Cr18Ni9, за която след добавянето на хлорид, потенциалът се измества с около 100 mV в отрицателна посока.



Фиг. 13. Зависимости ОСП-време за стомани: а - Cr18Mn12N; б - Cr23Ni1.2; в - Cr18Ni9, в разтвори на Na_2HPO_4 , с и без добавен NaCl

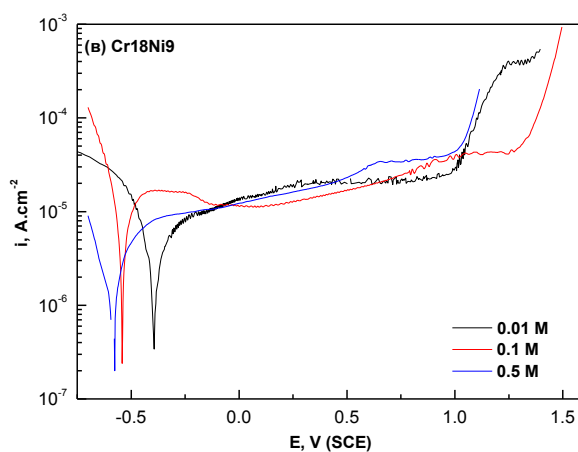
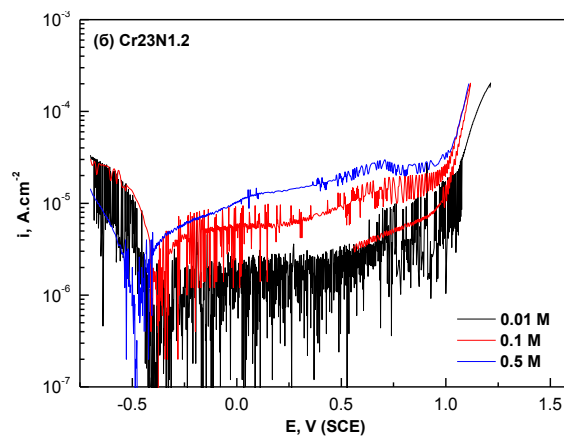
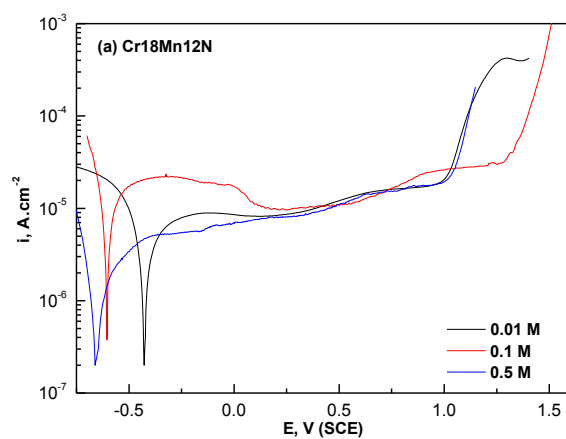
Отчетените стойности на потенциала за трите стомани в чистия фосфатен разтвор са в границите от -0.25 до -0.10 V(SCE), които отново отговарят на потенциалите на двувалентните (FeO , CrO и NiO) и тривалентните (Fe_2O_3 и Cr_2O_3) оксиди. Прави впечатление и липсата на начален линеен участък с бързо нарастване на потенциала, както е при киселия фосфатен разтвор. В неутралния фосфат началният потенциал е много по-положителен.

3.3.2. Резултати получени чрез CPPM

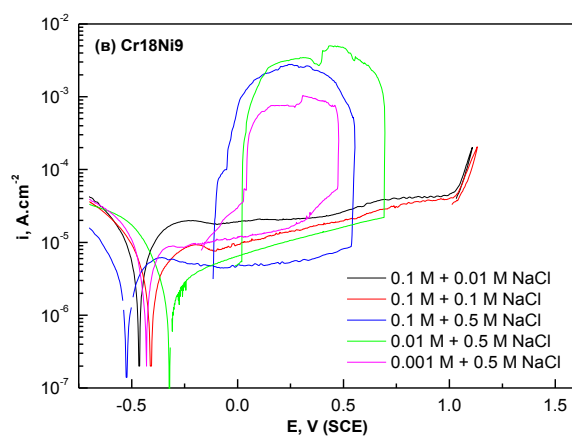
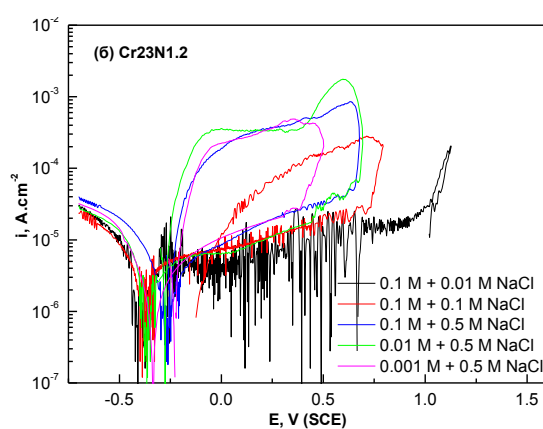
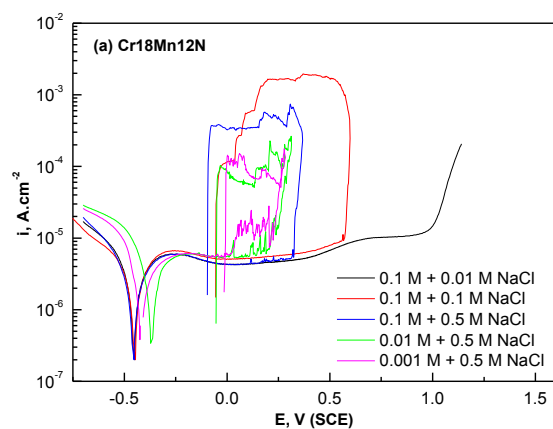
На фиг. 14, а, б и в са представени потенциодинамичните поляризационни зависимости, снети за изследваните стомани в разтвори на Na_2HPO_4 . рН на разтворите от разреждения към по-концентрираните е съответно: 8.4, 8.3 и 8.7, като при тези стойности на рН фосфатния йон се намира под формата на HPO_4^{2-} .

От поляризационните зависимости може да се заключи, че и трите стомани преминават в състояние на спонтанна пасивност като и тук, върху зависимостта на стомана Cr23Ni1.2, при най-ниската концентрация на фосфата, се наблюдават значителни флуктуации на тока.

Увеличаването на концентрацията на фосфата и при трите стомани води до слабо изместване на E_{corr} в отрицателна посока, а при стомана Cr23Ni1.2 и до повишаване на i_{pass} , което може да бъде свързано с по-високата йонна проникваемост на формирания при по-висока концентрация на фосфата филм.



Фиг. 14. Потенциодинамични зависимости на стомани **а:** Cr18Mn12N, **б:** Cr23N1.2 и **в:** Cr18Ni9 в разтвори на Na_2HPO_4 с различна концентрация



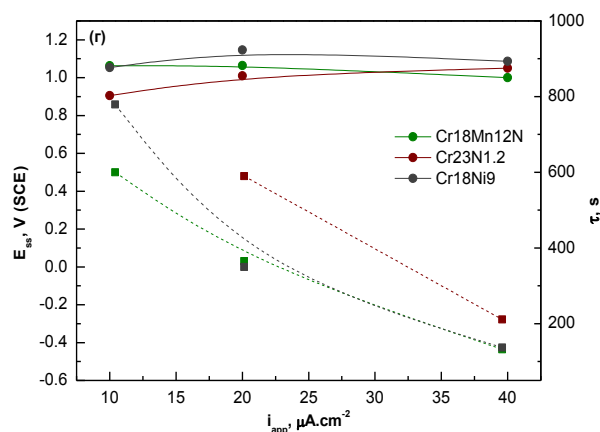
Фиг. 15. Поляризационни зависимости на стомани **а:** Cr18Mn12N, **б:** Cr23N1.2 и **в:** Cr18Ni9 в разтвори на Na_2HPO_4 , съдържащи хлориди

Фигура 15, а, б, в представя получените поляризационни зависимости за стоманите в разтвори на Na_2HPO_4 , съдържащи хлориди.

При стомана $Cr18Mn12N$ изменението на концентрацията на хлорида оказва влияние основно върху ΔE_{pass} и E_{pit} . С намаляване концентрацията на хлорида пасивната зона се разширява, а E_{pit} се измества в положителна посока, като при концентрация 0.01 M $NaCl$ не бе регистрирана поява на питинги. Същата зависимост се наблюдава и при другите две изследвани стомани, като при класическата хром-никелова развитие на питинги не настъпва и при добавянето на 0.1 M $NaCl$.

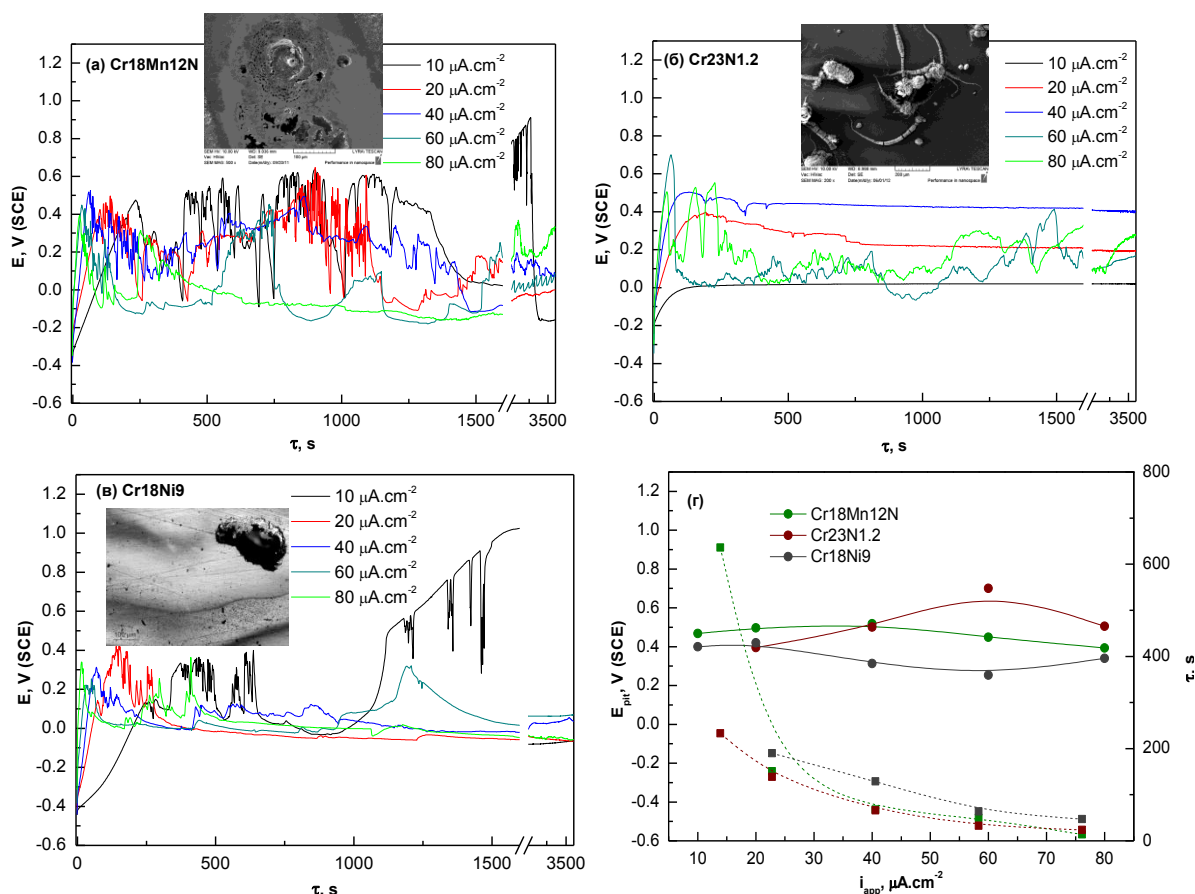
Увеличаването на концентрацията на фосфатите, при постоянно количество на хлорида в разтворите, влияе най-вече върху E_{pit} . И при трите стомани с повишаване концентрацията на фосфата E_{pit} се измества към по-положителни стойности, което показва инхибиращото му действие по отношение на питинговата корозия. От друга страна, количеството на фосфата показва слабо изразено негативно влияние върху E_{corr} и i_{corr} (по-ясно изразено при азот-съдържащите стомани, където E_{corr} при най-високата концентрация на фосфата е най-отрицателен).

3.3.3. Резултати получени чрез галваностатичния поляризационен метод



Фиг. 16. Зависимост на стационарния потенциал (—) и времето за пасивиране (----) от приложената плътност на тока

Снетите галваностатични зависимости, показват че достигането на пасивно състояние на стоманите зависи от i_{app} . Повишаването на степента на анодна поляризация ускорява процеса на пасивиране и при трите стомани, като стомана $Cr23Ni1.2$ се пасивира най-бавно, а при $i_{app} = 10 \mu A \cdot cm^{-2}$ не се достига до стационариране на потенциала в продължение на един час. Установяващият се стационарен потенциал E_{ss} не зависи от приложената плътност на тока, а сравняването на E_{ss} на трите стомани (**фиг. 16**) показва, че E_{ss} е най-положителен при никел-съдържащата стомана, като разликата между отделните потенциали при една и съща поляризация не надвишава 0.2 V.



Фиг. 17. Хронопотенциометрични зависимости на стомани **а**-Cr18Mn12N, **б**-Cr23N1.2, **в**-Cr18Ni9 в 0.1 М Na_2HPO_4 , съдържащ 0.5 М NaCl ; **г**-зависимост на потенциала на питингообразуване (—) и времето за поява на питинги (----) от приложената плътност на тока.

Както се вижда от **фиг. 17, а, б и в** добавянето на 0.5 М NaCl към неутралния фосфат предизвиква появата на осцилации на потенциала, което е признак за зараждане на питингова корозия. И тук, от наклона на първоначалното нарастване на потенциала може да се заключи, че i_{app} оказва влияние на процеса на пасивиране, като с увеличаване на поляризацията, този процес се ускорява. Така са определени E_{pit} на трите стомани, представени на **фиг. 17, г**. От фигурата се вижда, че при този метод най-отрицателен е E_{pit} за класическата стомана, а най-положителни са стойностите на E_{pit} при стоманата с по-високото съдържание на азот в състава си.

От формата на хронопотенциометричните зависимости се вижда, че при стомана Cr23N1.2 устойчиво развиващи се питинги възникват при поляризация с i_{app} по-голяма или равна на 60 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, което показва, че за да премине стоманата към устойчиво развитие на питингова корозия е необходимо не само достигането на определен критичен потенциал, но и на определена плътност на тока. От тук следва, че

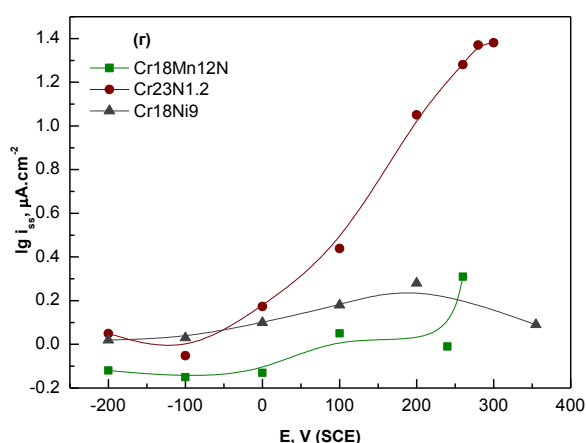
колкото е по-голямо съдържанието на азот в сплавта, толкова по-висока е поляризацията необходима за устойчиво развитие на питинги.

В 0.1 M Na_2HPO_4 + 0.5 M NaCl на повърхността на манган-съдържащата стомана се наблюдават единични питинги с размери около 90x130 μm както и по-малки питинги с размери около 20x24 μm (фиг. 17, а). Макропитингите са отворени, с неправилна форма и хлътнала навътре коричка.

Появилите се върху стомана Cr23N1.2 питинги са с микроразмери. Те са много на брой, покрити и свързани помежду си с отложени корозионни продукти (фиг. 17, б). Едва при много голямо увеличение от порядъка на 3000x може да се види пропукването на пасивираната повърхност в центъра на участък покрит с корозионни продукти и кристализирали соли. Явно атаката се развива подповърхностно, разтваря околната повърхност, което предизвиква наблюдаваното натрупване на твърди съединения.

Върху никеловата стомана (фиг. 17, в) питингите са около 3 - 4 на 0.5 cm^2 , с приблизително еднаква форма и максимален диаметър 320 μm . Те са отворени, с неправилна форма и частично запазена коричка. И тук, ясно се виждат местата на натрупване на корозионни продукти, като в долната си част те са сферични, а "опашките" им са насочени към външната част на питингите. Впечатление прави и факта, че в близост до питинга повърхността на стоманите остава незасегната.

3.3.4. Резултати получени от потенциостатичния поляризационен метод

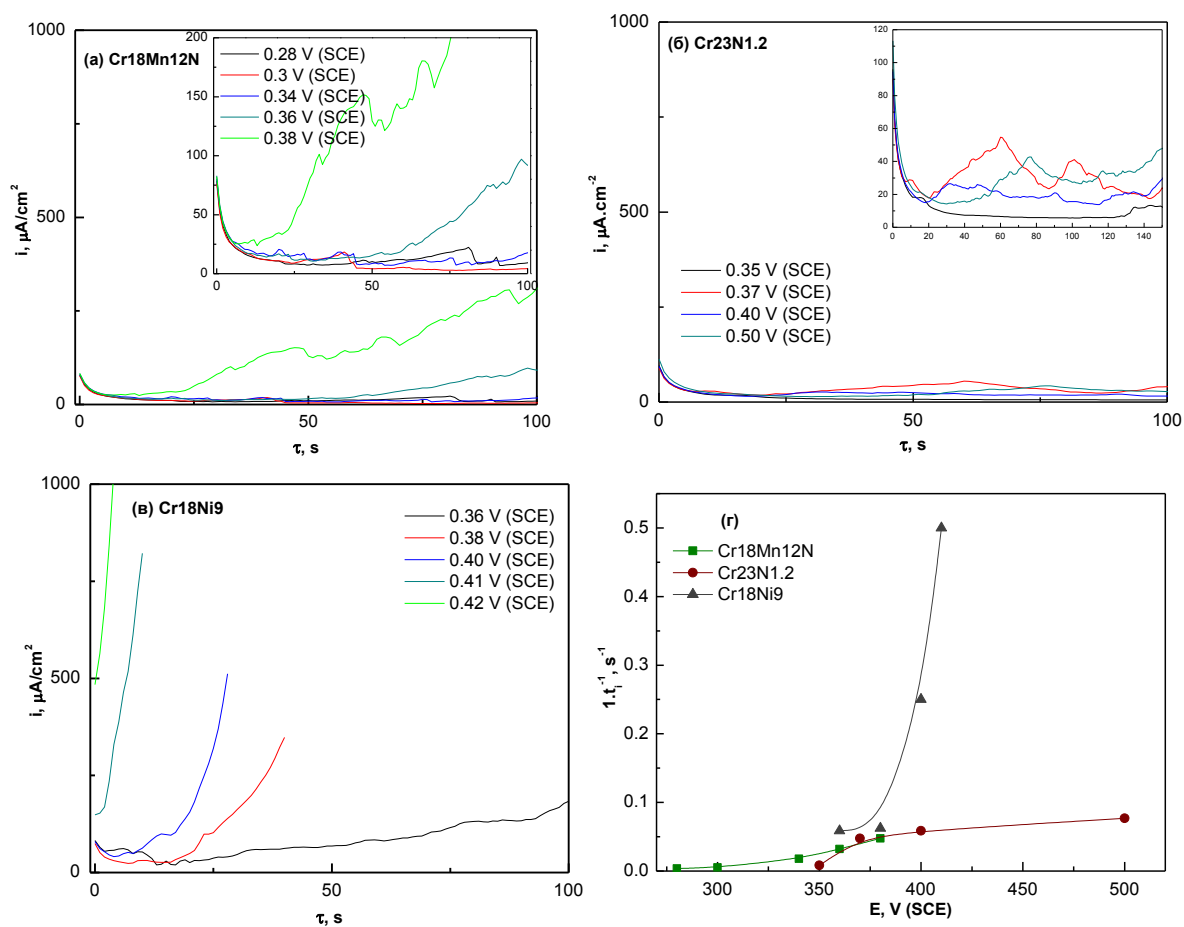


Фиг. 18. Зависимост на стационарната плътност на тока от приложения потенциал

Снети са хроноамперометричните зависимости на трите изследвани стомани в разтвор на 0.1 M Na_2HPO_4 с добавен 0.5 M NaCl , при потенциали по-отрицателни от E_{pit} . Стомана Cr18Ni9 запазва пасивното си състояние до най-положителни стойности на E_{app} . Следвайки приемането, че за стабилността и дебелината на пасивния филм се съди по достигнатата стационарна плътност на тока, може да се направи извода, че филмът върху стомана Cr23N1.2 изтънява с повишаване на E_{app} , докато пасивните филми върху другите две стомани запазват относително

постоянна дебелина. Според получените зависимости (фиг. 18), пасивният филм върху стомана *Cr18Mn12N* би трябвало да бъде с най-голяма дебелина (т.е. най-устойчив, най-подреден).

На фиг. 19, а, б и в са представени хроноамперометрични зависимости на стоманите при потенциали по-положителни от E_{pit} . От хода на отделните зависимости можем да съдим за характера на атака и вида на появилите се питинги. Върху стомана *Cr18Mn12N* първоначално се развиват метастабилни питинги и едва при потенциал +0.36 V(SCE), се появяват стабилно нарастващи такива. При стомана *Cr23N1.2*, за всички E_{app} , плътността на тока се задържа при едни много ниски стойности от порядъка на 20 до 60 $\mu A \cdot cm^{-2}$, което е индикация за поява на питинги, които в последствие се репасивират и не достигат етапа на стабилно нарастване. От представените потенциостатични зависимости се вижда, че стомана *Cr18Ni9*, достига най-високи плътности на тока още при +0.38 V, което показва че при нея етапът на поява на метастабилни питинги или е много кратък или въобще липсва.



Фиг. 19. Хроноамперометрични зависимости на стомани **а**-*Cr18Mn12N*, **б**-*Cr23N1.2* и **в**-*Cr18Ni9*, при потенциали по-положителни от потенциала на питингообразуване; **г**-скорост на поява на питинги в зависимост от приложен потенциал

От **фиг. 19, г** може да се направи заключение за $1/t_i$ при трите изследвани стомани. Вижда се, че при стомана $Cr18Ni9$ питингите, макар и появяващи се при по-положителен потенциал, се развиват с най-висока скорост, докато при двете азотни стомани $1/t_i$ остава ниска при всички E_{app} .

Таблица 4

Зависимост на инкубационно време за поява на питинги от E_{app}

Cr18Mn12N		Cr23N1.2		Cr18Ni9	
E_{app} , V (SCE)	t_i , s	E_{app} , V (SCE)	t_i , s	E_{app} , V (SCE)	t_i , s
0.20	280	0.30	122	0.36	17
0.30	188	0.37	21	0.38	16
0.34	56	0.40	17	0.40	4
0.36	31	0.50	13	0.41	2
0.38	21			0.42	0

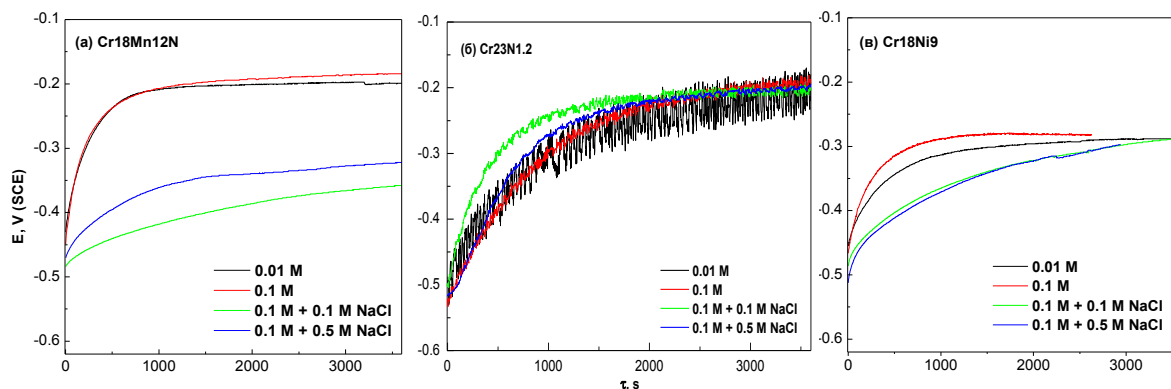
Показаните в **табл. 4** стойности на отчетеното t_i допълват получените данни за характера и скоростта на възникналите върху трите стомани питинги. Макар и възникващи при най-отрицателен потенциал, питингите върху стомана $Cr18Mn12N$ се появяват след най-продължително t_i . Следва t_i при $Cr23N1.2$ и с най-кратък инкубационен период е класическата стомана. Може да се направи заключението, че освен че се появяват след най-малко t_i , питингите върху стомана $Cr18Ni9$ се развиват и най-бързо. От така получените данни трите стомани, според времето и скоростта за поява и развитие на питингова корозия, могат да се подредят в следния ред: $Cr18Mn12N < Cr23N1.2 < Cr18Ni9$. Получените резултати показват, че информацията, получена чрез потенциодинамичния поляризационен метод, се нуждае от допълване със резултати от други електрохимични методи за пълното охарактеризиране на поведението на стоманите.

3.4. Резултати получени в разтвори на Na_3PO_4

3.4.1. Резултати получени от измерване на OCP

На **фиг. 20** са представени зависимостите $OCP = f(\tau)$ снети в продължение на 1 час в разтвори на Na_3PO_4 с и без добавен хлорид към тях. Вижда се, че във всички изследвани среди и трите стомани достигат пасивно състояние, като азотсъдържащите стомани са с приблизително еднакъв стационарен потенциал в разтворите на чистия фосфат (около -0.2 V(SCE)), който е по-положителен от потенциала достигнат при класическата стомана (около -0.28 до -0.3 V (SCE)). Както и в другите, изследвани по-

рано фосфатни разтвори, зависимостите получени за стомана $Cr23Ni1.2$ са с осцилации, по-силно изразени при по-ниската концентрация на фосфата.

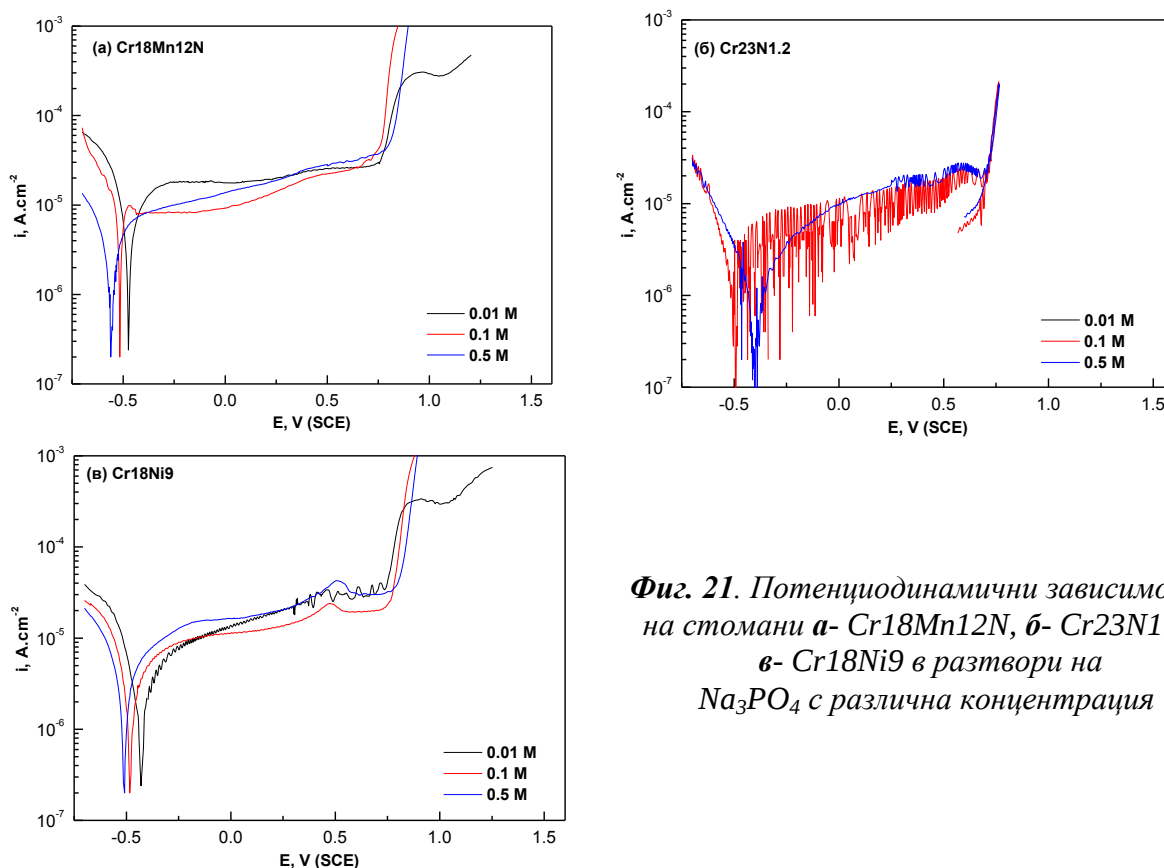


Фиг. 20. Зависимости ОСП-време за стомани: а - $Cr18Mn12N$; б - $Cr23Ni1.2$; в - $Cr18Ni9$, в разтвори на Na_3PO_4 , с и без добавен $NaCl$

Добавянето на хлорид към 0.1 М Na_3PO_4 в най-голяма степен влияе върху потенциала на стомана $Cr18Mn12N$ като го измества до -0.35 V (SCE) в разтвора с 0.5 М $NaCl$ и -0.38 V (SCE) при добавяне на 0.1 М $NaCl$. Тази по-положителна стойност на стационарния потенциал в разтвора с по-голямо съдържание на хлорни йони, може да бъде обяснена с по-високата му проводимост и по-бързото формиране на пасивен филм. Последното може да бъде потвърдено и от наклона на графичните зависимости. Колкото до другите две стомани, те си приличат по това, че добавянето на хлорид не променя техните стационарни потенциали, измерени в чистия фосфатен разтвор. Разликата е в това, че докато при $Cr23Ni1.2$ хлорида не променя скоростта на пасивиране, то при $Cr18Ni9$ процесът на пасивиране се забавя, без това да се влияе от концентрацията на хлорида.

3.4.2. Резултати получени чрез CPPM

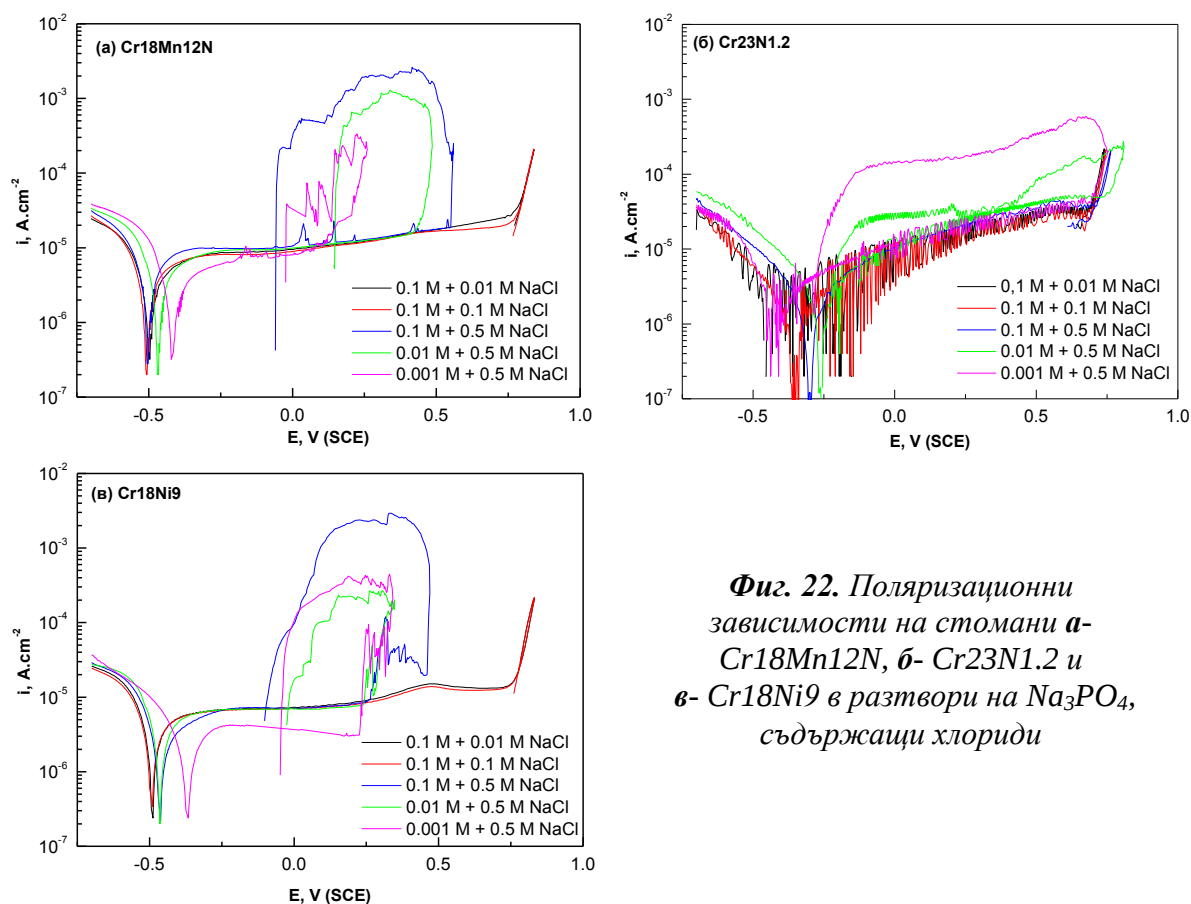
Фигура 21, а, б, в представя получените за трите стомани потенциодинамични зависимости в разтвори на Na_3PO_4 с различна концентрация. Зависимостта при най-ниската концентрация на фосфата за стомана $Cr23Ni1.2$ не е включена във фигурата, тъй като е с много осцилации и от нея не може да бъде извадена категорична информация по отношение на корозионно-електрохимичните параметри на сплавта. Влиянието на концентрацията на този фосфат е най-силно изразено върху E_{corr} на стоманите. С увеличаване концентрацията на Na_3PO_4 от 0.01 до 0.5 М, E_{corr} на стомани $Cr18Mn12N$ и $Cr18Ni9$ се изместват в отрицателна посока, докато при стомана $Cr23Ni1.2$ се наблюдава обратна зависимост.



Фиг. 21. Потенциодинамични зависимости на стомани **а-** Cr18Mn12N, **б-** Cr23N1.2 и **в-** Cr18Ni9 в разтвори на Na_3PO_4 с различна концентрация

Единствената по-съществена разлика между стоманите са по-ниските стойности на i_{corr} и i_{pass} при Cr23N1.2. Може да се направи заключението, че концентрацията на разтворения фосфат сама за себе си не оказва особено влияние върху поведението на трите стомани.

Показаните на **фиг. 22, а, б, в** зависимости са снети в разтвори с различна концентрация както на фосфата, така и на добавените към тях хлориди. И тук както и в разтворите на Na_3PO_4 , с намаляване концентрацията на фосфата, E_{corr} на стомани Cr18Mn12N и Cr18Ni9 се измества в отрицателна посока, докато E_{corr} на Cr23N1.2 - в положителна. Концентрацията на фосфата в присъствие на хлорни йони обаче, влияе силно върху възникването на питингова корозия. При концентрация 0.1M Na_3PO_4 , стомана Cr23N1.2 не показва развитие на питингова корозия, а E_{pitt} на другите две стомани са силно положителни. Намаляването на съдържанието на PO_4^{3-} в разтвора (0.01 и 0.001 M Na_3PO_4) води до поява на питинги и върху Cr23N1.2, но нейният E_{pit} е много близък до E_{tp} , когато питингова корозия не се развива. При другите две стомани с намаляване количеството на фосфата, при постоянна концентрация на хлорида, E_{pit} се измества в отрицателна посока.



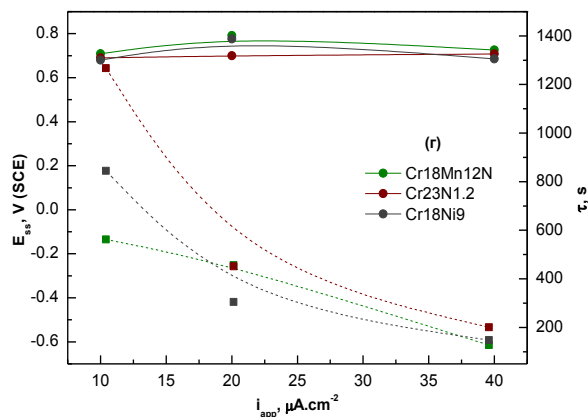
Фиг. 22. Поляризационни зависимости на стомани а- Cr18Mn12N, б- Cr23N1.2 и в- Cr18Ni9 в разтвори на Na_3PO_4 , съдържащи хлориди

Впечатление правят и стойностите на E_{rp} . Интересно е, че и трите стомани се репасивират най-рано (при най-положителен потенциал), не в разтвора с най-висока концентрация на фосфата, нито в този с най-ниска, а при концентрация 0.01 М. Това показва, че съществува оптимално съотношение на $[\text{PO}_4^{3-}]$ към $[\text{Cl}^-]$ по отношение репасивирането на появили се питинги.

От показаните зависимости може да бъде отчетено и влиянието на концентрацията на хлорида, при постоянна концентрация на разтвора - 0.1 М Na_3PO_4 . Вижда се, че питинги върху стоманите се зараждат само при най-високата концентрация на хлорни йони - 0.5 М. Стомана Cr23N1.2 развива питинги при същото количество на хлорида, но при по-ниски концентрации на фосфата. На **фиг. 22, в** за стомана Cr18Ni9 се вижда още, че след първоначалното нарастване на плътността на тока при E_{pit} , следва задържане или дори намаляване на тока, което е знак за частично репасивирание на питингите. Нито концентрацията на хлорида, нито на фосфата оказват особено влияние върху i_{pass} и i_{corr} .

3.4.3. Резултати получени от галваностатичния поляризационен метод

Снети са хронопотенциометрични зависимости на трите стомани в разтвор на 0.1 M Na_3PO_4 при прилагане на анодна поляризация с различна плътност на тока. По изместването на потенциала в положителна посока може да се заключи, че и трите стомани се пасивират, като i_{app} оказва влияние главно в началото. При стомани Cr23Ni1.2 и Cr18Ni9 се наблюдава двуетапно пасивиране при най-ниската приложена анодна поляризация, което не е ясно изразено за стомана Cr18Mn12N.

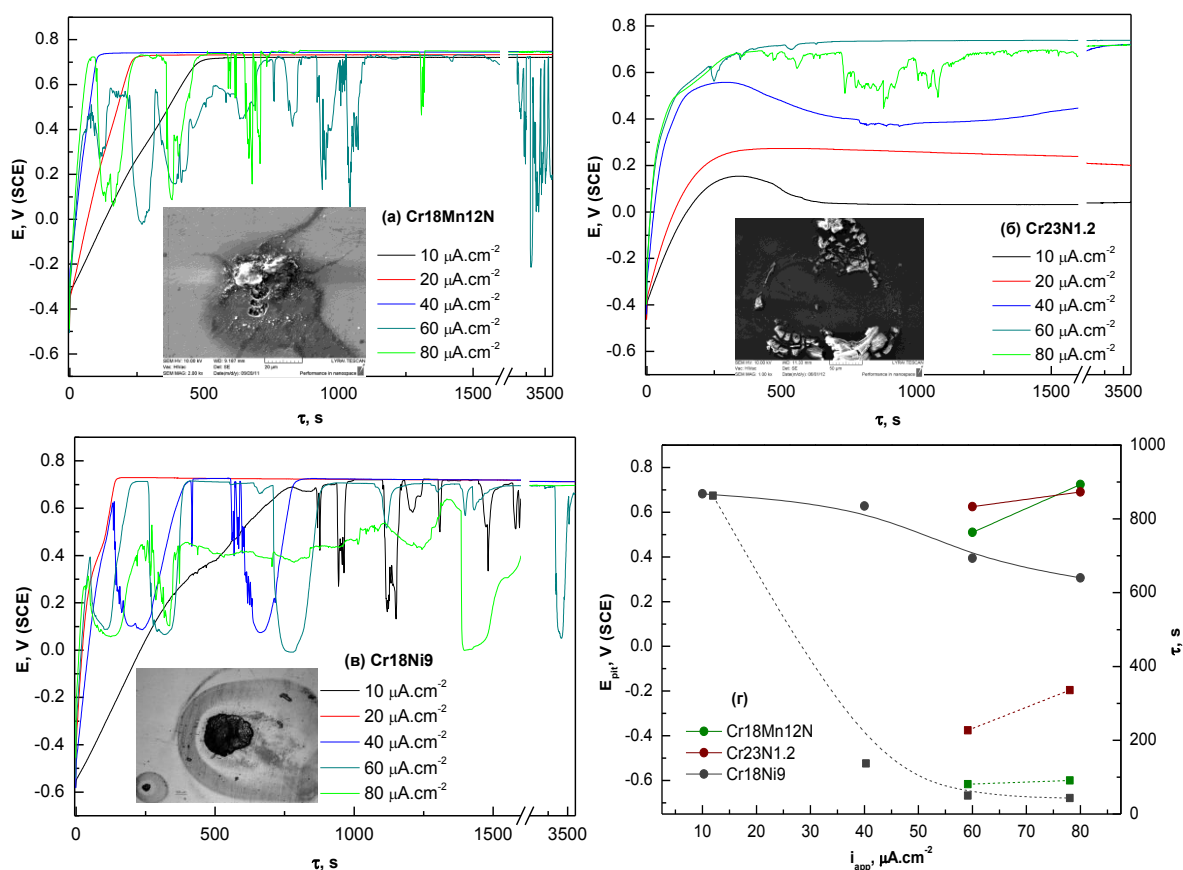


Фиг. 23. Зависимост на стационарния потенциал (—) и времето за пасивиране (- - -) от приложената плътност на тока

От определените от галваностатичните зависимости параметри (**фиг. 23**), може да се сравнят както стойностите на E_{ss} , така и времето за тяхното стабилизиране. Като критерий за определяне на E_{ss} е взет наклона в началната част на зависимостите. Когато потенциалът започва да се изменя със скорост по-малка от 1 mV.s^{-1} , той се приема за стационарен. Вижда се, че големината на приложената анодна поляризация не оказва особено влияние върху E_{ss} , като и за трите стомани стойностите са много близки. Големината на тока, обаче влияе съществено върху времето за стационариране на потенциала. Колкото е по-висока i_{app} , толкова е по-кратко времето за стационариране, като най-голяма е разликата при $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$; с нарастване на тока времената постепенно се изравняват. Също така може да се каже, че при $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$, най-бавно протича пасивирането при стомана Cr23Ni1.2, следвана от Cr18Ni9 и най-бърз е процеса на пасивиране на стомана Cr18Mn12N. Това, че скоростта на пасивиране зависи не само от състава на стоманата, а по-скоро от i_{app} означава, че по-положително натоварваната повърхност на сплавите привлича към себе си по-голямо количество отрицателно заредени йони от разтвора, които се адсорбират на повърхността и тя се покрива по-бързо с филм, състоящ се от оксиди, хидроксиди и фосфати. От данните за подвижността на йоните в разтвора следва, че най-бързо до повърхността ще достигат OH^- йоните и поради тази причина, и трите стомани се пасивират по-бързо при нарастване на поляризацията.

Как влияе добавянето на хлориди към алкалния фосфат в галваностатичен режим е представено на **фиг. 24, а, б, в**. Вижда се, че и трите стомани се стремят да

достигнат пасивно състояние, като при нарастване на тока и достигане на някаква критична стойност, започва развитие на питингова корозия. По своя характер появяващите се питинги могат да бъдат определени като метастабилни, защото в хода на зависимостта не се достига до потенциал на стабилното им нарастване. Макар и отклоняващ се в отрицателна посока, потенциалът се връща към една относително постоянна положителна стойност. Вижда се също, че докато при стомана $Cr18Ni9$ едва $10 \mu A \cdot cm^{-2}$ са достатъчни за появата на метастабилни питинги, то при стомани $Cr18Mn12N$ и $Cr23N1.2$ те възникват когато поляризиращата плътност на тока достигне $60 \mu A \cdot cm^{-2}$ и от броя, и времето на отместванията на потенциала към по-отрицателни стойности може да се каже, че по брой появяващи се и задържащи се за известно време на повърхността питинги стоманите могат да се подредят в следния ред $Cr23N1.2 < Cr18Mn12N < Cr18Ni9$.

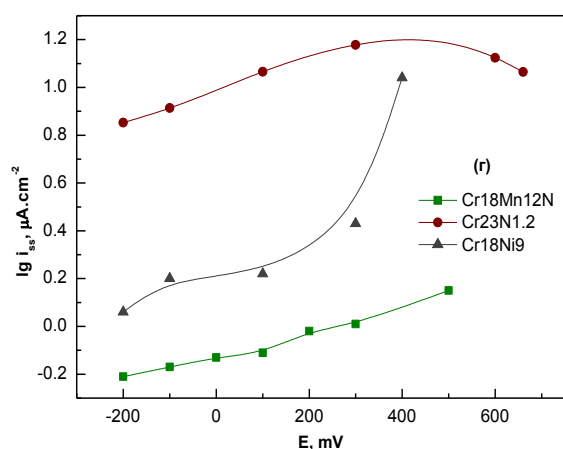


Фиг. 24. Хронопотенциометрични зависимости на стомани **а-** $Cr18Mn12N$, **б-** $Cr23N1.2$, **в-** $Cr18Ni9$ в $0.1 M Na_3PO_4$ съдържащ $0.5 M NaCl$; **г-** зависимост на потенциала на питингообразуване (—) и времето за поява на питинги(---) от приложената плътност на тока

След експониране в $0.1 M Na_3PO_4 + 0.5 M NaCl$ и прилагане на анодна поляризация в продължение на 1 час, на повърхността на стомана $Cr18Mn12N$ се

откриват само отделни макропитинги (**фиг. 24, а**) с неправилна форма и диаметър около $350\div 450\text{ }\mu\text{m}$. Останалата повърхност не е атакувана. Върху стомана Cr23Ni1.2 , с помощта на оптичен микроскоп и при по-малко увеличение, се наблюдават само участъци с неправилна форма, покрити с неразтворими съединения. С помощта на SEM и увеличение $1000\times$ (**фиг. 24, б**) се вижда, че под тези отложени продукти има пропукване на повърхностния слой на стоманата, но то е с микроразмери ($5\div 10\text{ }\mu\text{m}$) и се намират в участъци от повърхността в които са концентрирани неметални включвания. След експониране на никел-съдържащата стомана в алкалния фосфатен разтвор, на повърхността на образеца се виждат с невъоръжено око от 2 до 3 отворени питинга, разположени в близост един до друг и оградени от корозионни продукти разположени в кръг (**фиг. 24, в**). Дъната на питингите са блестящи и неравни с ясно различими зърна и междузърнова граница, която е разтворена, т.е. най-вероятно питингите се развиват в следствие развитието на интеркристална корозия. Освен по-горе описаните питинги, на повърхността са открити и множество микропитинги с диаметри до $10\text{ }\mu\text{m}$.

3.4.4. Резултати, получени от потенциостатичния поляризационен метод

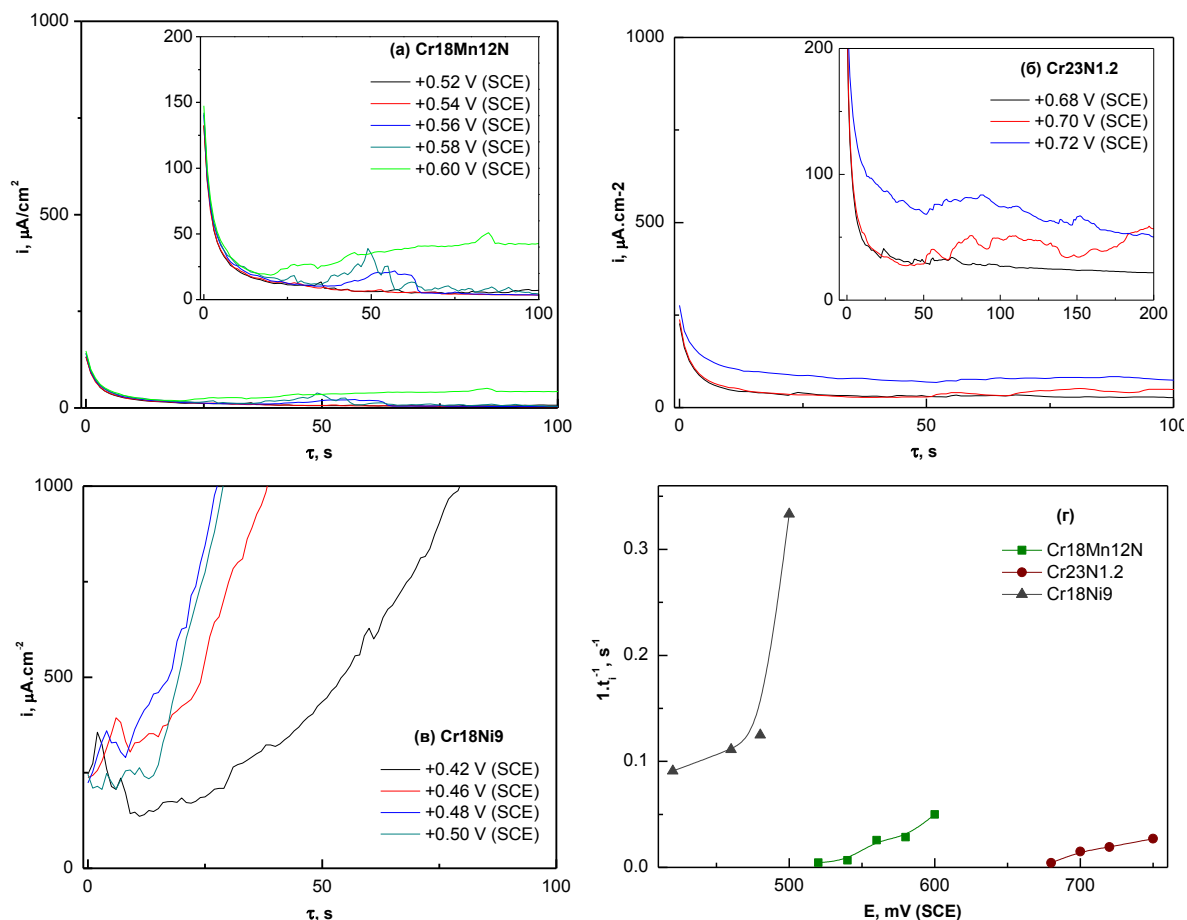


Фиг. 25. Зависимост на стационарната плътност на тока, i от приложеня потенциал, E

Снети са потенциостатични зависимости на изследваните стомани в разтвор на $0.1\text{ M Na}_3\text{PO}_4$, при потенциали по-отрицателни от E_{pit} . Индикации за зараждане на метастабилни питинги се появяват само за Cr18Ni9 в началото на процеса до около 100 s , след което потенциалът се стабилизира. Снетите от потенциостатичните зависимости стационарни плътности на тока, установени след 1 час престой на образците в разтвора, са представени във вида $\lg j_{ss} = f(E_{app})$ на **фиг. 25**.

От фигурата се вижда, че с най-голяма дебелина е филма формиран върху стомана Cr18Mn12N , като дебелината му намалява плавно с увеличаване на E_{app} . Следващ по дебелина е филма върху стомана Cr18Ni9 , като при нея той рязко изтънява след приложени 0.3 V поляризация. Филмът върху Cr23Ni1.2 е най-тънък или най-неподреден, но неговата зависимост се променя бавно и преминава през максимум, т.е.

след прилагането на определен потенциал, пасивният слой върху тази стомана увеличава дебелината си, а от там и защитните си свойства.



Фиг. 26. Хроноамперометрични зависимости на стомани **а-** Cr18Mn12N, **б-** Cr23Ni1.2 и **в-** Cr18Ni9, при потенциали по-положителни от потенциала на питингообразуване; **г-** скорост на поява на питинги в зависимост от приложенния потенциал

При поляризиране на образците с E_{app} , равен и по-положителен от E_{pit} , (фиг. 26, а, б, в) са определени E_{pit} и t_i за развитие на питинги (табл. 5). От фигурите се вижда, че макар и да има индикации за питингообразуване при двете азотсъдържащи стомани, резултатната плътност на тока е много ниска, което навежда на мисълта за образуване по-скоро на репасивиращи се питинги или питинги, чиято скорост на нарастване $1/t_i$ е много ниска. Очевидна е разликата при класическата стомана, където токът надвишава с няколко порядъка този при другите две стомани. Изведените зависимости на фиг. 26, г представят $1/t_i = f(E_{app})$. Вижда се, че $1/t_i$ е съизмерима при двете азотсъдържащи стомани, като бавно нараства с повишаване на E_{app} . Скоростта на поява на питинги при никел-съдържащата стомана е много по-висока и след определен потенциал (около +0.48 V) се увеличава скокообразно.

Може да се каже, че в този изследван разтвор питингите върху азотсъдържащите стомани се зараждат при по-положителни потенциали, с по-ниска скорост и се разпространяват по-бавно или даже репасивират, докато при никел-съдържащата стомана питингите са с устойчиво бързо развитие.

Таблица 5

Зависимост на инкубационното време, t_i от E_{app}

Cr18Mn12N		Cr23N1.2		Cr18Ni9	
E_{app} , V (SCE)	t_b , s	E_{app} , V (SCE)	t_b , s	E_{app} , V (SCE)	t_b , s
0.52	230	0.68	233	0.42	11
0.54	149	0.70	67	0.46	9
0.56	39	0.72	52	0.48	8
0.58	35	0.75	37	0.50	3
0.60	20				

3.5. Елементен анализ на повърхностите на стоманите след анодна поляризация

След галваностатичната анодна поляризация, при която се развива питингова корозия, е извършен елементен EDX-анализ върху някои характерни участъци от повърхността на изследваните SS. Анализирани са пасивирана повърхност, атакувана от локална корозия повърхност, корозионни продукти и типични неметални включвания. При анализ в точка, информация се извлича от обем $1 \mu\text{m}^3$.

3.5.1. Пасивирана повърхност

Анализът на пасивирана повърхност е направен в най-малко 3 точки върху участъци без дефекти. Най-общо съотношенията на елементите от повърхността запазват тези в обема на стоманата. Наблюдаваното понижаване на съдържанието на основните сплавни елементи Fe ($c \sim 7\%$) и Cr е за сметка на други елементи като N , C , P и O . Съдържанието на O е ниско, под 4 at.%, което може да се обясни с малката дебелината на пасивните слоеве, в сравнение с размера на анализираната проба. Елементите P и Cl са регистрирани в още по-ниско съдържание.

При стомана Cr18Mn12N, съдържанието на Mn е с около 1 - 1.5 at.% по-ниско от обемното, което показва, че този елемент (подобно на Fe) се разтваря по-активно в сравнение с Cr и преминава в средата. Най-общо съставът на повърхностните слоеве на тази стомана не зависи от вида на фосфата и pH на разтворите. Три пъти по-високото съдържание на N показва натрупване на този елемент в повърхностните слоеве при анодна поляризация.

За стомана Cr23Ni1.2 намаляването на съдържанието на Cr е най-съществено, в сравнение с другите SS и в 0.1M Na₃PO₄ + 0.5 M NaCl достига 6 at.%. Повишаването на N в сравнение с обемния състав е около 2 пъти. За тази SS са отчетени най-големите количества на елементите O и P, участващи в изграждането на пасивните слоеве. По-високо е и съдържането на Cl. Това позволява да се заключи, че изградените върху тази SS пасивни слоеве са с по-голяма дебелина, в сравнение с тези върху другите две SS.

При Cr18Ni9 се забелязва повишаване съдържанието на Ni до 2 at.% над обемното. В същото време обаче, съдържанието на O е най-ниското в NaH₂PO₄ и Na₃PO₄.

Влияние на хлорида върху състава на пасивните слоеве

Елементът Cl е отчетен в достатъчно количество върху всички повърхности, обработени във фосфатно-хлоридни разтвори, което показва, че Cl се адсорбира върху повърхността и образува хемисорбционен слой с достатъчно високо съдържание, за да бъде регистриран чрез този метод. Влиянието на Cl⁻ може да се търси при сравняване на състава на повърхностните слоеве, формирани в 0.1 M Na₂HPO₄ без и в присъствие на 0.5 M NaCl. Не се наблюдават съществени отклонения в състава на повърхността в разтвор, свободен от Cl⁻ в сравнение с хлоридния. Не може да се говори и за ясна тенденция за понижаване или увеличаване съдържанието на конкретен елемент свързано с присъствието на Cl⁻. Следователно, EDX анализът не може да даде категорична оценка дали Cl⁻ оказват влияние върху състава на пасивните слоеве.

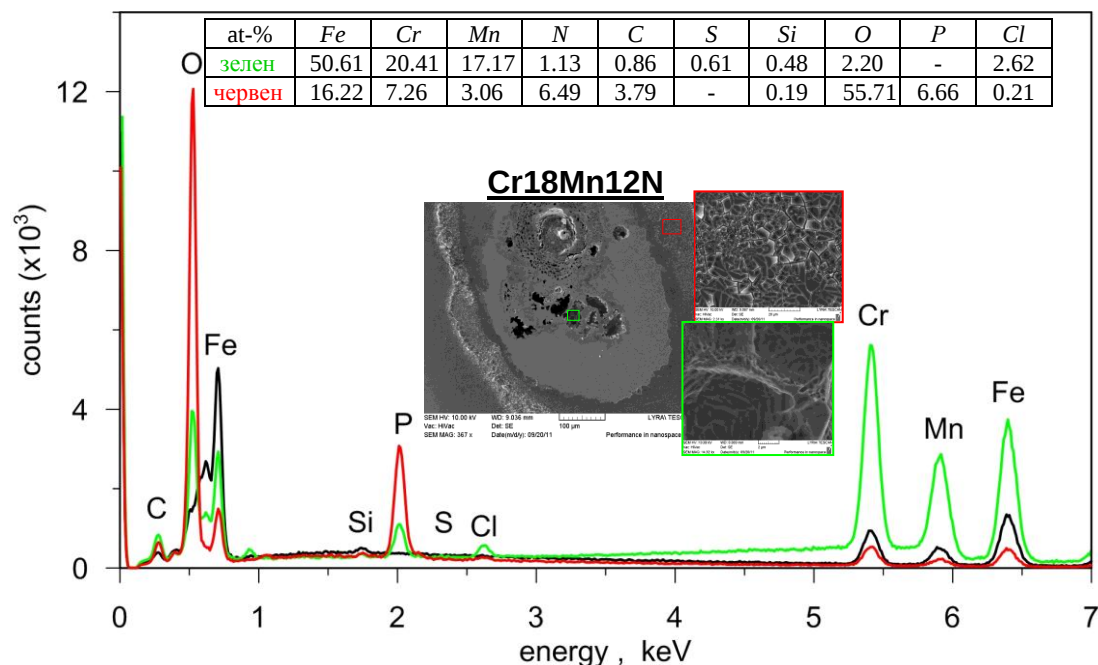
Влияние на концентрацията на фосфата

За стомани Cr18Mn12N и Cr18Ni9 са направени анализи и на повърхности след корозионни тестове в разтвор с понижено съдържание на фосфат (0.001 M Na₂HPO₄ + 0.5 M NaCl). Изненадващо в пасивните слоеве, формирани в тази среда и за двете SS е регистрирано по-високо съдържание на елементите P, O и Cl в сравнение с всички останали разтвори. Така може да се достигна до извода, че в тази среда с по-неблагоприятно съотношение PO₄³⁺/Cl⁻, се образуват защитни слоеве с по-голяма дебелина. Въпреки сравнително ниското съдържание на фосфат в разтвора, той се включва активно в изграждането на пасивния слой.

3.5.2. Питинги и корозионни продукти

EDX – анализът позволява да се получи информация за елементния състав на повърхността и във вътрешността на питингите. По-долу е дадена представителна

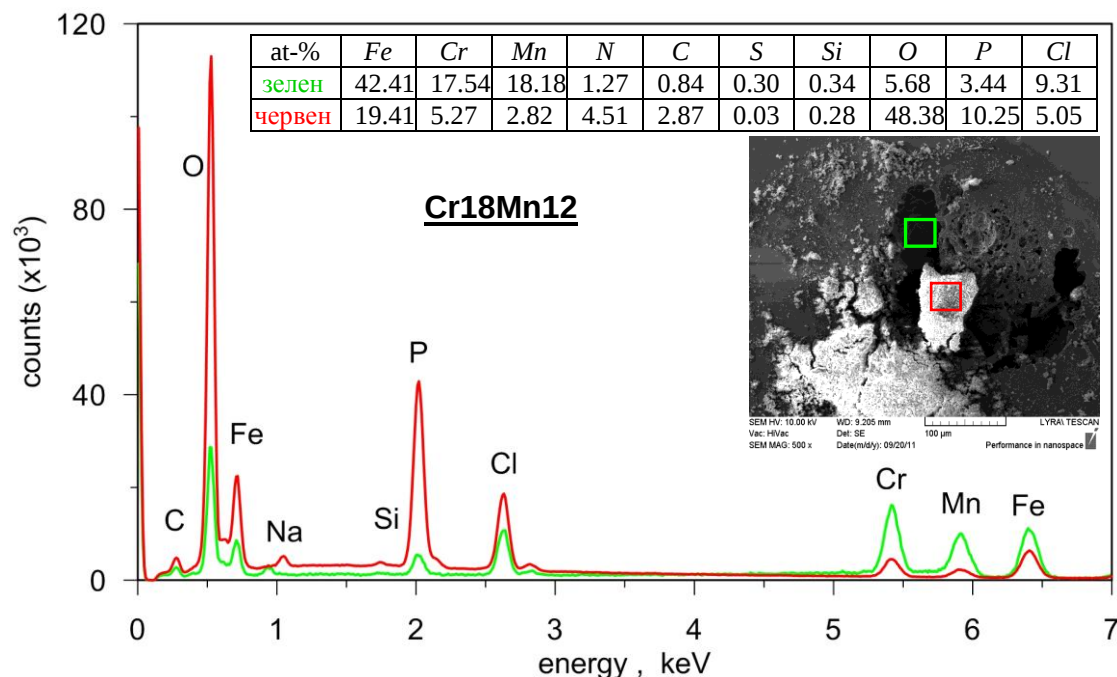
извадка от големия брой направени анализи, както и SEM снимки на участъците, от които са взети пробите. Поради локалния характер на корозионната атака, както и различните причини, които водят до разкъсване на пасивните слоеве, резултатите не са осреднени, а са подбрани тези с по-типичен характер.



Фиг. 27. EDX анализ на повърхност на стомана Cr18Mn12N след галваностатична поляризация в 0,1M Na₂HPO₄+0,5NaCl на различни участъци от повърхността означени на SEM: дъно на питинг (зелен спектър), корозионни продукти (червен спектър) и пасивна повърхност (черен спектър)

На **фиг. 27** и **28** са показани EDX-спектрите направени върху стомана Cr18Mn12N, след анодна поляризация, в разтвори на 0.1 M Na₂HPO₄ и 0.1 M Na₃PO₄, съдържащи хлориди. Анализираните участъци от повърхностите са дъно на дълбок питинг и на корозионните продукти, наслоени в близката му околност. Типичният за дълбоките питинги състав показва повишено съдържание на Cl, Mn, а в някои случаи и на P. Като се вземе под внимание, че елемента Na е регистриран само в един от изследваните дълбоки питинги, може да се предположи, че върху дъното им се отлага слой, съдържащ фосфати на Mn, Cr и Fe. Произходът на тези елементи може да се търси в утаени соли, които или поради дълбокия характер на питинга, или поради невисоката си разтворимост не са отмити от повърхността след изваждане на образеца от разтвора. Във всички анализирани питинги с по-голяма дълбочина, съдържанието на N е под обемния състав, което вероятно е свързано с предпочитано разтваряне на този елемент по време на нарастването на питинга. Съдържанието на N в дъното на по-

плитките питинги е по-високо и близко до обемното, но все още значително под това на пасивираната повърхност.

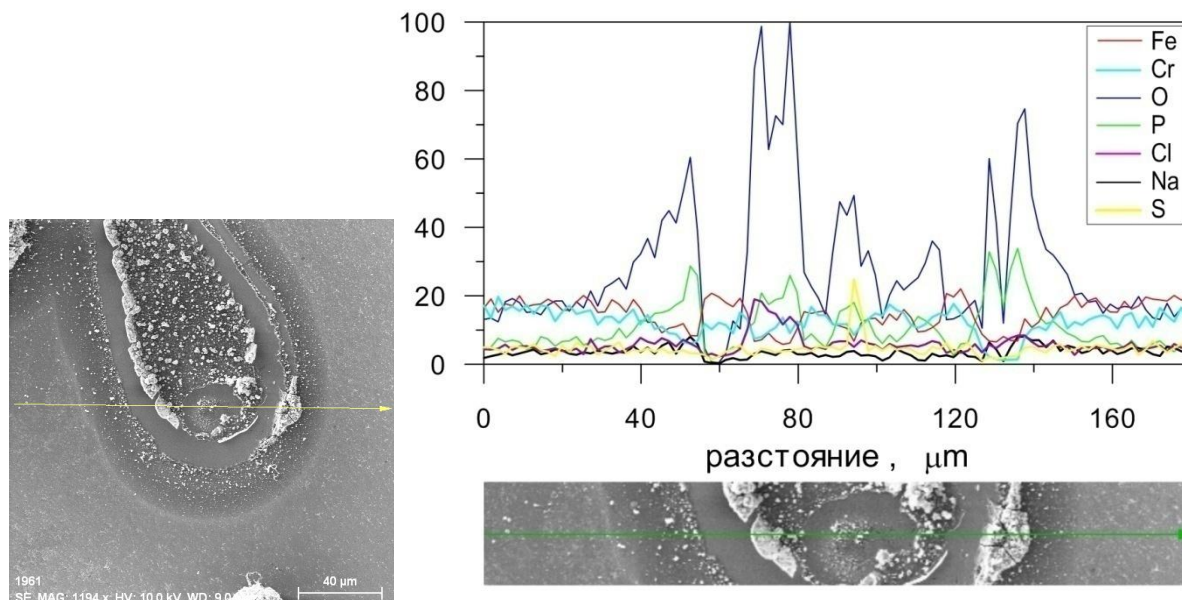


Фиг. 28. EDX анализ на повърхност на стомана Cr18Mn12N след галваностатична поляризация в 0,1M $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 0,5\text{NaCl}$ в дъното на дълбок питинг (зелен спектър) и на корозионни продукти (червен спектър) означени съответно на SEM

На **фиг. 29** е показано разпределение на основните елементи върху повърхността на стомана Cr23N1.2 след анодна поляризация в 0.1 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0.5$ M NaCl . Отлаганията върху повърхността (коричките) са фосфатни съединения, за което се съди по съотношението на елементите O (синя линия) и P (зелена линия) 1:4, което е типично за PO_4^{3-} . Наличието на пикове на Cl (пурпурна линия) и Na (черна линия) в тези области, показва малки количества адсорбиран хлорид и натриев фосфат, проникнал в порьозния слой и останал след изваждането на образца от разтвора и измиването му. В центъра има висок пик на S, който може да произхожда от изходно сулфидно неметално включване, с достатъчна достоверност може да се предположи, че възникналият питинг е резултат от разтворено сулфидно неметално включване.

Друг интересен факт е, че повърхността свободна от корозионни продукти (размери около 60 и 120 μm) е със състав, типичен за пасивирана повърхност – основни елементи Fe и Cr, без съществено присъствие на елементи от разтвора или случайни примеси от стоманата. Този участък или е бил покрит с разтворими съединения, измити от повърхността след тестовите, или коричката не е имала добро сцепление и се е откъснала, освобождавайки необработена, без контакт с електролита повърхност. За разлика от нея върху цялата останала неатакувана повърхност (в периферията на

изследваната област) ясно се вижда равномерен слой отлагания, в чийто състав основно са включени елементите *Fe*, *Cr* и *O* – типични за състава на пасивния слой. Неговата дебелина е значителна, ако се съди по количеството измерен кислород и ялната визуализация върху SEM.



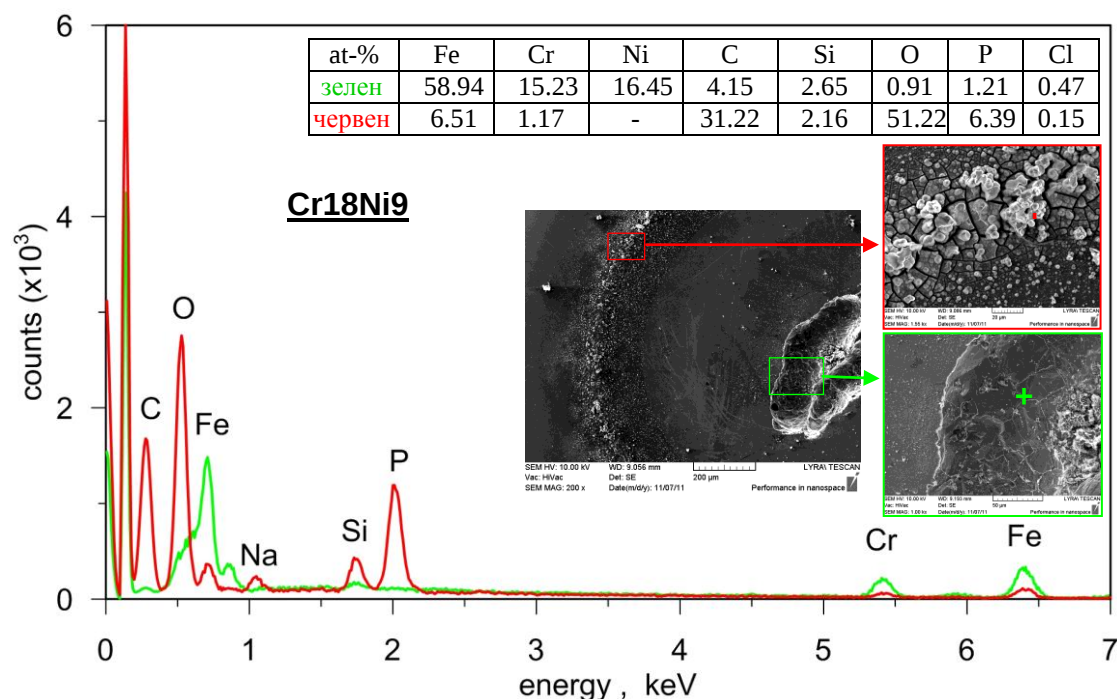
Фиг. 29. Елементен анализ по линия на повърхност с корозионни отлагания на стомана *Cr23Ni1.2* в разтвор на $0.1 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 + 0.5 \text{ M NaCl}$

За стомана *Cr18Ni9* е направен анализ в дъното на голямо корозионно поражение, получено в неутралния фосфат (**фиг. 30**). Той показва завишено (с около 6 at.%) съдържание на *Ni* и по-слабо на *Si*, за сметка на понижаване съдържанието на *Cr* (с около 3 at.%). Регистрирани са и около 1 at.% *O* и *P*, както и около 0.5 at.% *Cl*. Очевидно, отвореният характер на питинга не предразполага задържане на корозионните продукти и разтвора в дъното, което се потвърждава и от липсата на елемента *Na*.

Върху повърхността и на трите стомани, както и непосредствено до устията на някои питинги са регистрирани по-фини или по-големи отлагания (**фиг. 27, 28, 29 и 30**). Светлият им цвят вероятно се дължи на диелектричните им свойства, което води до зареждане на повърхността при облъчването с електронния лъч. В състава на тези слоеве влизат основно *O*, *P* и по-малко *Fe*, *Cr*, *Mn* и *Ni*, от което може да се направи извод, че отлаганията са малко разтворими фосфати на основните метали в стоманите.

При азот-съдържащите стомани в слоя от корозионни продукти се отчита завишено съдържание на *N* от 4.5 при стомана *Cr18Mn12N* до 10 at.% при *Cr23Ni1.2*, което обаче е по-ниско от това върху пасивираната повърхност. Тези резултати

показват, че главната част от така определените количества на *Fe*, *Cr*, *Mn* и *N* произхождат от слоя разположен под изследваните корозионни продукти, т.е. от пасивния филм и стоманената подложка. При такова допускане следва, че освен малки количества от *Cr*, *Mn* и *Fe*, неравномерните отлагания върху повърхността съдържат елементи от разтвора като *O* и *P* като е отчетено, макар и малко количество *Na* и *Cl*.

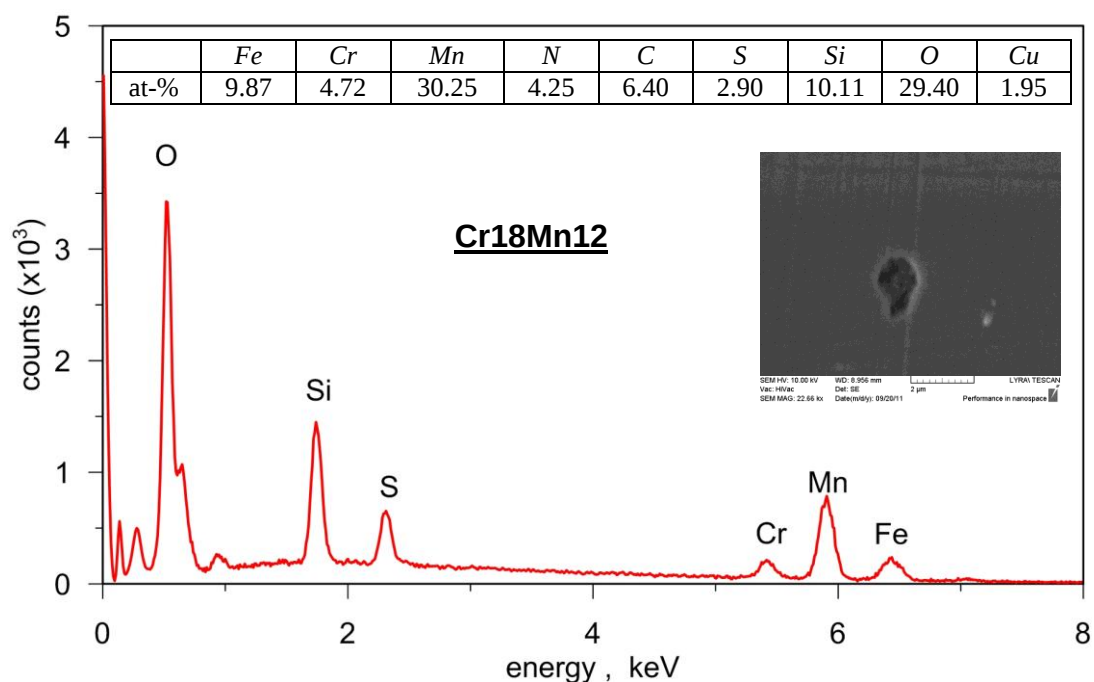


Фиг. 30. EDX анализ на повърхност на стомана Cr18Ni9 след галваностатична поляризация в 0,1M Na₂HPO₄+0,5NaCl в дъното на питинг (зелен спектър) и на корозионни продукти (червен спектър) означени съответно на SEM

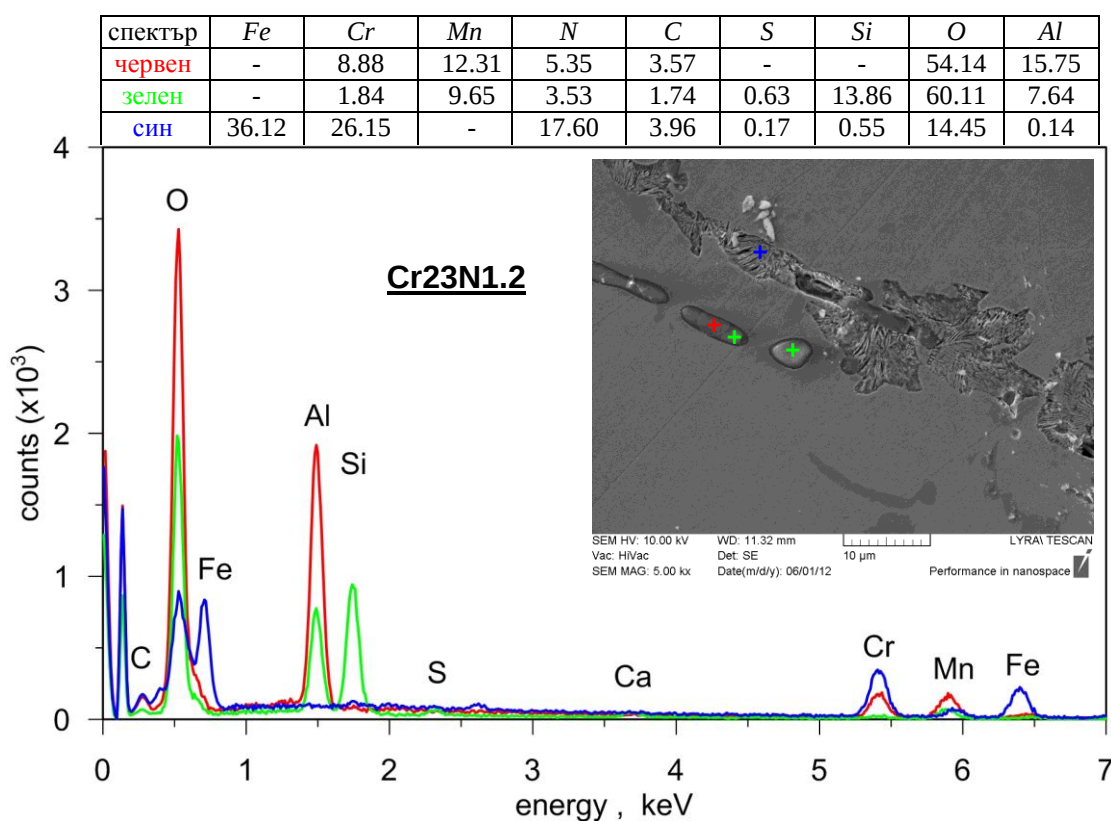
3.5.3. Неметални включвания

При стомана Cr18Mn12N най-срещани са сулфидните и смесените оксидно-сулфидни включвания (**фиг. 31**).

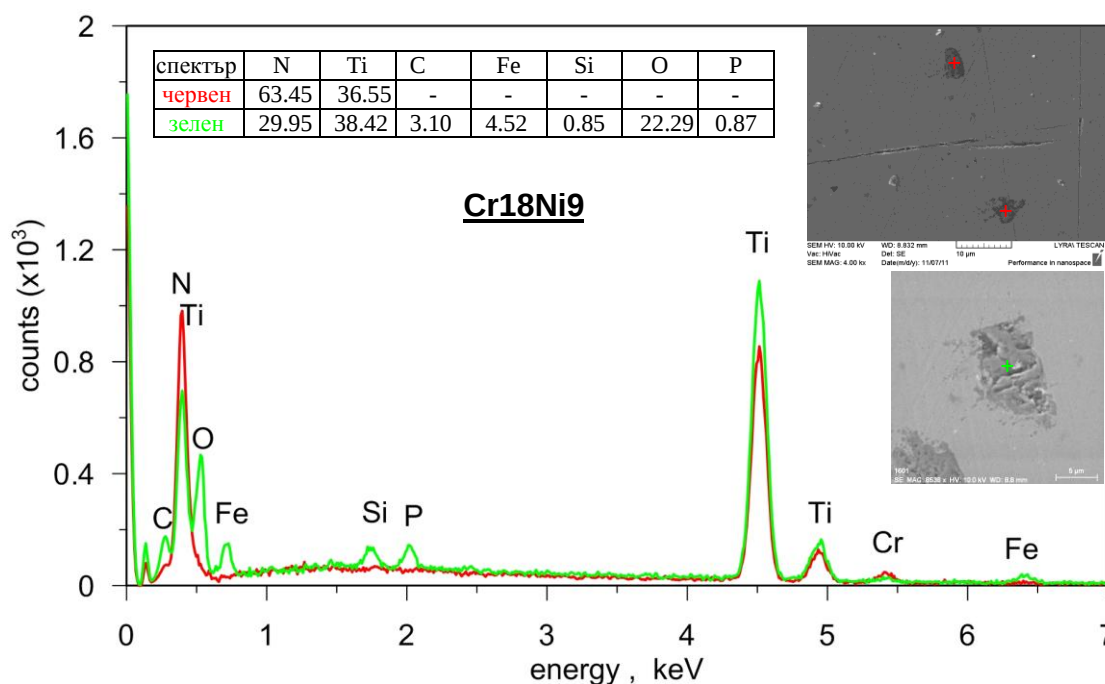
Типичните неметални включвания при стомана Cr23N1.2 са от смесен тип: оксидно-сулфидни. На **фиг. 31** са представени EDX-спектрите в средата и края на едно неметално включване и от елементния анализ се вижда, че съставът в различните участъци на включването се различава. Сканирането по линия и карта на подобни смесени неметални включвания, дава информация, че оксидната съставна част на включването е изградена от елементите *Si*, *Al* и *O*, а сулфидната от *MnS*. Последната търпи частично разтваряне при приложената анодна поляризация.



Фиг. 31. EDX- спектър на неметално включване от SEM снимката и елементния му състав в at. %



Фиг. 32. EDX- спектър на неметални включения в стомана Cr23N1.2, означени на SEM снимката и елементният им състав в at. %



Фиг. 33. EDX- спектър на неметални включвания в стомана Cr18Ni9, означени на SEM снимката и елементният им състав в at.%

Неметалните включвания от Ti_xN_y в стомана Cr18Ni9 са с ясно изразена инертност към корозионните тестове и анодната поляризация. Не се забелязва атака нито на самото включване, нито на стоманената матрица в непосредствена близост до него. Включванията от смесен оксидно-нитриден тип (зеления спектър на **фиг. 33**) са с неравномерна повърхност, сякаш е атакувано включването, но отново стоманата остава незасегната.

4. ОБОБЩАВАНЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

4.1. Влияние на природата на фосфата

Влиянието на фосфатните йони ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}) върху корозионното поведение на изследваните стомани е многостранно и зависи както от вида на самия фосфатен йон, така и от pH и проводимостта на разтворите.

Проведените в настоящата работа изследвания показаха, че изследваните ортофосфати проявяват инхибиращо действие, като силата на това действие за всеки от тях е различна. Трите фосфатни йона могат да бъдат подредени, в зависимост от ефективността им като инхибитори на питинговата корозия, в следния ред: $PO_4^{3-} > HPO_4^{2-} > H_2PO_4^-$. Този ред се обуславя от най-малко два фактора. От една страна това е хидролизата на фосфатните йони, която преминава през съответно три, два или само един етап, обуславяща получаването на най-голямо количество хидроксилни йони при

хидролизата на PO_4^{3-} , което води до понижаване на киселинността в обема на питингите и намаляване на скоростта на разтваряне на метала. От друга страна, разтворите на трите изследвани ортофосфата имат различен характер - алкален (PO_4^{3-}), неутрален (HPO_4^{2-}) и киселинен ($H_2PO_4^-$). Като при представените по-горе резултати е установено, че с повишаване рН на разтвора E_{pit} се измества в положителна посока, което показва, че устойчивостта на стоманите към питингова корозия нараства.

Фосфатните йони се включват и в самия процес на пасивиране на стоманите. От получените чрез EDX и XPS резултати се вижда, че фосфатите се включват в пасивния слой, като ат. % на *P* и на *O* в него са увеличени, в сравнение с обемното им съдържание в стоманите.

В самия процес на питингообразуване фосфатните йони играят различна роля в етапите на зараждане и нарастване на питингите. В началните етапи на разрушаване на пасивния филм и поява на метастабилни питинги, най-благоприятно влияние оказва PO_4^{3-} -йона. Той има сходна подвижност с Cl^- -йони и това води до тяхната конкурентна адсорбция на повърхността на пасивния филм. По този начин броя на активните места за поява на питинги намалява. Другите два фосфатни йона са с два пъти по-ниска подвижност и те не могат да окажат влияние в началния етап на разрушаване на филма и зараждането на питинги.

В процеса на нарастване на питингите фосфатните йони образуват солеви филм в дъното, както и корозионни продукти около и върху отвора на питингите. Това е потвърдено от EDX анализа, при който в дъното на питинг е открито повишено съдържание на *P*, което най-вероятно се дължи на образуването на $CrPO_4$ или $FePO_4$. От своя страна отлагането на солеви филм е пряко свързано с промяна в нарастването на питингите. Когато се формира солеви филм, скоростта на нарастване на питинга намалява и се променя неговата морфология. Тази промяна започва от дъното на питинга и често се комбинира с ефект на електрополиране. Микроскопските изследвания на питинги, формирани при потенциостатични условия, показват намаляване на радиуса на питинга, когато се отлага солеви филм.

Счита се, че питингите върху неръждаемите стомани нарастват с дифузионен контрол. В началното метастабилно състояние, само дълбочината на питинга не е достатъчна бариера за дифузията и тази бариера се осигурява от перфорираната „шапка” върху отвора на питинга. Тази „шапка” е решаваща за оцеляването на питинга. Малките отвори в нея осигуряват дифузията и нарастването на питинга. Питингите,

развиващи се върху азотните стомани, са по-скоро със запазена коричка, от което би следвало да се очаква, че те ще нарастват по-дълго време, ще се пасивират по-трудно след разпадане на коричката и ще бъдат с по-големи размери. Въпреки тази широко застъпена логика, във фосфатни среди, особено при високи концентрации на фосфата, наблюдаваните ефекти са противоположни. Отлагащите се в отвора на питинга и около него фосфатни корозионни продукти с ниска разтворимост във водни среди, водят до блокиране на отвора на питинга, достъпа на агресивни йони от разтвора е силно затруднен и пречат на неговото по-нататъшно развитие. Обратно, ако капачето се разтвори в началния етап на развитието на питинга, това ще намали съпротивлението в отвора му и ще позволи навлизането на "свеж" електролит в обема на питинга, което ще доведе до неговата репасивация. Фосфатните соли на желязото имат различна разтворимост във вода: $Fe(H_2PO_4)_2$ е разтворим във вода, $FeHPO_4$ е малкоразтворим, а $Fe_3(PO_4)_2$ - неразтворим във вода, което обяснява липсата на отложени корозионни продукти при киселия фосфат и нарастващото им количество при неутралния и алкалния разтвори. За разлика от коричката на питинга, която пропуска преминаването на йони от и към разтвора, в обема на питинга неразтворимите фосфати блокират изцяло масопреноса и това може би е един от механизмите на инхибиращо действие на фосфатите и най-силно изразено за алкалния фосфат.

4.2. Влияние на състава на стоманите

4.2.1. Влияние на азота

Представените в настоящата работа резултати, потвърждават получените и от други автори данни, че съдържанието на азот в стоманите води до намаляване на i_{corr} и i_{pitt} и измества E_{pit} в положителна посока. Също така, повишеното съдържание на азот води и до разширяване на ΔE_{pass} в следствие изместване на E_{pass} в отрицателна посока.

С повишаване съдържанието на азот в стоманата се увеличава количеството на Cr- оксиди и хидроксиди в пасивния филм, като така се подпомага активното разтваряне на Fe и/или забавя разтварянето на Cr и дифузията на последния в аустенита. От своя страна увеличаването на количеството на Cr в пасивния филм води до по-добра пластичност на филма и преминаване към стъкловидна структура, която е с по-високи защитни свойства.

Включването на повече Cr във филма при азотните стомани, вероятно променя вида проводимост на пасивния филм и по този начин влияе върху корозионната

устойчивост на стоманите. В тази връзка защитният слой на азотните стомани се състои от n -тип и p -тип полупроводници. Полупроводниковите свойства отговарят на две области - външен слой от Fe -оксиди/хидроксиди (n -тип) и вътрешен слой от Cr -хидроксиди/оксиди (p -тип) и Fe -оксиди, придружени от Cr - и Fe -нитриди. Благоприятният ефект на N върху питинговата корозия се отдава на инхибирането на адсорбцията на агресивни йони (Cl^-) върху външния n -тип слой, на затрудненото преминаване на заряди от n -тип към p -тип слоя и на неутрализиране на протоните благодарение на образуването на амоняк в разтвори на $NaCl$. В допълнение, аморфната структура на оксидния филм позволява по-бърза миграция или дифузия на чужди йони в оксидния филм, като тези процеси зависят от силата на локалното поле и локалната мобилност, което може би е и причината за получения по-висок ток при потенциостатичните изследвания. Аморфните и много дезинтегрираните филми имат голям брой локални участъци, които позволяват абсорбцията на протони. Азотът е концентриран под формата на CrN и $(Fe, Cr)-N$ на границата метал-пасивен филм и се предполага, че с повишаване съдържанието на N нараства безпорядъка в пасивния филм.

При изследванията с потенциостатичния метод беше определено t_i за поява на питинги при трите изучавани стомани. Установено бе, че съдържанието на азот в стоманите води до удължаване на t_i . Дългото t_i при азотните стомани (особено при потенциали близки до E_{pit}) може да бъде обяснено с аморфната структура на пасивния им филм, която позволява едновременната адсорбция на Cl^- и на PO_4^{3-} , което от своя страна затруднява достигането на критичната концентрация на натрупани Cl^- йони, необходима за зараждане на питинги.

Резултатите на EDX анализа показаха, че пасивният филм върху азотните стомани е с по-голяма дебелина. От своя страна дебелината на пасивния филм определя t_i за разрушаване, тъй като агресивните йони трябва да преминат през цялата дебелина на слоя преди то да настъпи. Наистина при потенциостатичните изследвания N -съдържащите стомани показват с пъти по-продължително t_i , в сравнение с Ni -съдържащата стомана.

4.2.2. Влияние на мангана

Най-лесният начин да се предотврати образуването на MnS се състои в понижаване количеството на Mn в сплавта, под разтворимостта на неговите сулфиди.

Според някои автори критичното съдържание на Mn е 0.3-0.4 %. Над 0.4 wt% се образува само MnS , а под 0.3 wt% - CrS . Според други автори съдържанието на Mn трябва да бъде ограничено до 2 %. Това е може би и един от факторите, които определят по-лошата устойчивост на стомана $Cr18Mn12N$ в сравнение с $Cr23Ni1.2$ и $Cr18Ni9$, които съдържат съответно 1.1 и 1.29 wt.% Mn .

Устойчивостта към питингова корозия намалява с увеличаване съдържанието на Mn в стоманата. Във фосфатни среди обаче, въпреки високото съдържание на Mn в стомана $Cr18Mn12N$, са установени някои положителни ефекти, които могат да бъдат свързани с този елемент, например: в неутрална и алкална среда тази стомана показва по-ниски стойности на i_{corr} и i_{pass} и по-положителни E_{rp} в сравнение с никеловата стомана. Като се вземе под внимание, че $Cr23Ni1.2$ се репасивира при най-отрицателни потенциали, добрата репасивационна способност на $Cr18Mn12N$ може да се дължи на съдържанието на Mn . Последното, може да бъде отдадено на понижената разтворимост на мангановите фосфати, като подобно на повечето метални фосфати и $MnPO_4$ е неразтворим във водни разтвори.

4.2.3. Влияние на хрома

В допълнение към влиянието на Ni върху E_{pit} , хромът също измества E_{pit} в положителна посока, намалява i_{pass} и i_{cr} и увеличава скоростта на репасивиране.

От EDX-анализите на стоманите следва, че в алкалните разтвори съдържанието на Cr в повърхностните слоеве на стоманите се понижава. Това е логично, тъй като хромовият оксид се разтваря по-бързо в алкални разтвори, в сравнение с желязния оксид, който се разтваря по-лесно в кисели среди.

4.2.4. Влияние на никела

Никелът и азотът показват много сходно поведение по отношение пасивирането на неръждаемите стомани. Установени са следните сходства в ролята на двата легиращи елемента при пасивиране на неръждаеми стомани: (1) анодно сегрегиране по време на разтварянето, (2) не са основни компоненти на пасивния филм, (3) забавят общата анодна кинетика и (4) селективно активират разтварянето на Fe .

4.3. Съпоставяне на използваните електрохимични методи

Чрез галваностатичния метод (при ниски i_{app}) се установява двуетапен процес на пасивиране съставен от: (1) етап на разтваряне на метала и (2) етап на формиране на пасивния филм.

Информацията, получена от галваностатичния метод се допълва от тази от потенциостатичния като бързото начално намаляване на тока, при всички E_{app} , отговаря на появата и нарастването на пасивен филм със скорост по-голяма от скоростта на разтварянето на метала. От големината на установилата се плътност на тока може да се съди за защитните свойства на пасивните филми. Колкото е по-висока i_{ss} , толкова филмът е по-тънък и/или по-неподреден, т.е. по-пропусклив за преминаването на различни йони. Обратно, колкото е по-ниска установената плътност на тока, толкова филмът е с по-голяма дебелина, а следователно и по-устойчив на въздействието на корозионната среда.

Друго, което допълва взаимно двата метода е, че ако при галваностатичния режим питингите нарастват с постоянна скорост, а развитието на полусферични питинги има затихващ характер, то при потенциостатична поляризация този процес се ускорява във времето.

Метастабилните питинги могат да бъдат наблюдавани като временни флуктуации на тока при потенциостатичен контрол. Потенциостатичните зависимости дават информация за корозионните свойства на повърхностния филм. В повечето случаи тока намалява с времето, понякога от порядъка на nA.cm^{-2} . Все пак, токът се променя значително по време на поляризацията, появяват се пикове, които са резултат от зараждане и репасивация на питинги. Така пасивния филм е локално разтворен и метала за кратко се активира, след което се формира нов пасивен филм. Тези появяващи се и репасивиращи се питинги не винаги могат да бъдат регистрирани в потенциодинамичните зависимости, тъй като трябва да нараснат до определен размер преди да бъдат регистрирани поради ограничената резолюция на потенциостата.

Чрез потенциостатичния метод може да се определи по-точно областта от потенциали на зараждане на нестабилни (метастабилни) питинги.

Появата на първия питинг на повърхността на пасивиран метал, след достигане на критичните условия, изисква определено време. Това време - инкубационно време (t_i) за развитие на питинги, може да бъде определено експериментално чрез потенциостатичния метод от зависимостите $i = f(\tau)$ при постоянен аноден потенциал, по-положителен от E_{pit} .

Това показва, че използването само на потенциодинамичния метод за определяне и сравняване поведението на различни метали в дадена среда не е достатъчно.

В табл. 6 е направен опит да се сравнят възможностите на отделните електрохимични методи за определяне на различните корозионно-електрохимични параметри на изследваните стомани.

От таблицата се вижда, че най-много информация може да бъде получена от цикличния потенциодинамичен поляризационен метод, но при него влияние оказват фактори като скорост на сканиране например, които го правят по-подходящ за сравняване на различни материали в конкретна среда, отколкото за точно определяне на електрохимичните параметри на материалите. Потенциостатичният метод дава възможност за по-точно определяне на E_{pit} , както и за определяне на потенциала на възникване на метастабилни питинги и на t_i за нарушаване на пасивния филм.

Таблица 6

Съпоставяне на възможностите на някои електрохимични методи за определяне на характеристични корозионно-електрохимични параметри

	Потенциодинамичен	Потенциостатичен	Галваностатичен
E_{mpit}	-	+	-
E_{pit}	+	+	+
E_{tp}	+	-	-
$E_{rp} (E_{st})$	+	-	+
E_{ss}	-	-	+
E_{corr}	+	-	-
i_{corr}	+	-	-
i_{pass}	+	+	-
t_i	-	+	-

Чрез прилагането на нарастваща анодна поляризация при галваностатичния метод, може да се направи заключение за стабилността на пасивните филми и да се определи зависимостта $E = f(i_{app})$, където E може да бъде както E_{pit} , в случай на поява на питинги, така и E_{ss} когато пасивният филм остава стабилен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Извършено е корозионно-електрохимично изследване на две новоразработени, български неръждаеми азот-съдържащи аустенитни стомани – хром-манган-азотна $Cr18Mn12N$ и хром-азотна $Cr23N1.2$ в широк спектър на фосфорнокисели и ортофосфатни разтвори, както и за сравнение на много разпространената хром-никелова стомана $Cr19Ni9$. Използвани са електрохимични (измерване на ОСП, CPPM,

потенциостатичен/хроноамперометричен и галваностатичен/ хронопотенциометричен) и физични (оптична микроскопия, SEM, EDX и XPS) методи.

Определено е влиянието на състава на средата и на изследваните стомани върху: общата им корозия, преминаването и стабилността на пасивното им състояние, склонността им към образуване и репасивация на питинги.

Обща корозия

- В разтвори на фосфорна киселина ($5.0 \div 75\%$) стомана *Cr18Mn12N* показва по-слаба корозионна устойчивост от стомана *Cr19Ni9*, при всички концентрации на киселината, както и при наличие на хлорни йони.

- Устойчивостта на трите стомани към обща корозия не се влияе от вида на ортофосфата (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4), но увеличаването на тяхната концентрация води до намаляване на i_{corr} и понижаване на E_{corr} . Присъствието на хлориди в ортофосфатните разтвори измества E_{corr} на стомани *Cr18Mn12N* и *Cr18Ni9* в отрицателна посока, докато E_{corr} на стомана *Cr23Ni1.2* се отклонява в положителна посока. Плътността на корозионния ток, в присъствие на хлориди в средата, нараства с повишаване концентрацията на ортофосфатите за стомани *Cr18Mn12N* и *Cr18Ni9*, и не се променя в неутралния или намалява в алкалния, за стомана *Cr23Ni1.2*.

- Концентрацията на Cl^- - йони, при постоянна концентрация на фосфатите, не оказва влияние върху E_{corr} , като и за трите стомани стойностите му са много близки. Увеличаването на концентрацията на Cl^- обаче, намалява корозионния ток само на стомани *Cr18Mn12N* и *Cr18Ni9* в кисел и неутрален фосфат.

- Стомана *Cr23Ni1.2*, с по-високо съдържание на азот в състава си, показва най-висока устойчивост към обща корозия и в трите ортофосфати.

Пасивно състояние

- Видът и концентрацията на ортофосфатите не влияе съществено върху параметрите, характеризиращи пасивното състояние (i_{pass} и ΔE_{pass}). Наличието и концентрацията на Cl^- в разтворите, води до стесняване ширината на пасивната зона.

- Пасивните слоеве, формирани върху повърхността на трите стомани, са с различна защитна способност, което се отразява върху размерите и формата на активните и метастабилните питинги.

Образуване на питинги

- Склонността към питингова корозия на трите стомани се определя от съотношението $[Cl]/[H_nPO_4^{(n-3)}]$. Нарастването на концентрацията на всеки един от фосфатите, измества потенциала на питингообразуване в положителна посока, докато увеличаването на количеството на хлорида в средата - в отрицателна. Повишаването на рН на разтвора, в зависимост от вида на фосфата, измества E_{pit} в положителна посока, като в някои случаи не се достига до питингообразуване. Инхибиращото действие на фосфатните разтвори с различно рН, се дължи на поне два различни механизма: (i) в началните етапи на зараждането на питинги - отлагане на малкоразтворими или неразтворими корозионни продукти в и около отвора на питингите, което блокира по-нататъшното им развитие. (ii) Хидролизата на фосфатите, води до повишаване на рН на вътрешнопитинговия разтвор, най- силно изразено при три-етапната хидролиза на PO_4^{3-} йон, което забавя или дори спира нарастването на питингите.

- По-голямото съдържание на азот в стоманите, изисква по-висока поляризация, необходима за устойчивото развитие на питингите.

- Наличието на азот в стоманите води до появата на метастабилни питинги, които не се наблюдават при стомана $Cr18Ni9$.

- Според инкубационното време (определено при даден приложен потенциал), необходимо за поява на питинги, стоманите могат да бъдат подредени в следния ред: $Cr18Mn12N > Cr23N1.2 > Cr18Ni9$.

Репасивация

- Потенциалът на репасивация, E_{rp} се влияе слабо от вида и количеството на фосфата, и по-съществено от състава на изследваните стомани. Според репасивационната си способност, стоманите могат да бъдат подредени в следния ред: $Cr18Mn12N > Cr18Ni9 > Cr23N1.2$.

- Съществува оптимално съотношение на $[PO_4^{3-}]$ към $[Cl]$ за репасивиране на зародили се питинги, което е 0.01M фосфат / 0.5M $NaCl$ – потвърдено от резултатите в разтвори, с неутрално и алкално рН.

Най-общото заключение, което може да бъде направено от получените в дисертационната работа резултати, е възможността за замяна на класическата хром-никелова стомана, $Cr18Ni9$ с азот-съдържащите стомани $Cr18Mn12N$ и $Cr23N1.2$ във фосфатни среди.

НАУЧНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

В дисертационния труд могат да бъдат отбелязани следните по-важни приноси с научен и приложен характер:

1. За първи път са получени данни за корозионното поведение на две аустенитни неръждаеми стомани, българско производство, с високо съдържание на азот, в широк спектър на фосфатни среди, чрез използване на динамични и статични електрохимични и физични методи. Резултатите са съпоставени с тези, получени за класическа хром-никелова стомана.
2. Направена е оценка за влиянието на различни фактори (рН, концентрация, състав на стоманите и др.) върху корозионно-електрохимичните параметри и характера на корозионните процеси, извършващи се на повърхността на изследваните стомани, резултатите от които сами по-себе си могат да бъде използвани като справочни данни.
3. Предложен е модел за зараждане и нарастване на питинги около неметалните включвания на повърхността на азот-съдържащите стомани.
4. Намерена е връзка между състава на изследваните стомани, корозионно-електрохимичните параметри, формиращите се върху повърхността им пасивни филми и отложените корозионни продукти, при изпитвания във фосфатни среди.

Списък на публикации и доклади по темата:

1. И. Гергов, Л. Дамянкин, М. Лукайчева, Д. Иванова, Б. Цанева, Л. Фачиков, ***“Корозионно-електрохимични отношения на хром-манган-азотна стомана във водни разтвори на фосфорна киселина”***, VIII научна постерна сесия на ХТМУ, 18 май 2011г., София; Публикувано в: Резюме на постери, С.І.П.26, стр.30
2. М. Loukaycheva, В. Tzaneva, L. Fachikov, ***"High Nitrogen Stainless Steel Corrosion in Sodium Orthophosphate Solutions"***, Sofia Electrochemical Days 2012, Decembre 10-13, 2012, Sofia, Bulgaria
3. М.Н.Loukaycheva, В.В.Тзанева, Л.В.Фачиков, ***"High nitrogen stainless steel corrosion in sodium orthophosphate solutions"***, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 49, 3, 2014, **-** (под печат)
4. В.В.Тзанева, М.Н.Loukaycheva, Л.В.Фачиков, ***"Effect of phosphoric acid concentration on corrosion of Cr-Mn-N and Cr-Ni stainless steels"***, *Corr. Eng. Sci. Tech.*, (под печат), on-line available