

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ХРОМОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ СТАЦІОНАРНИМ ТА НЕСТАЦІОНАРНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ

Штефан В. В., Кануннікова Н. О., Баламут Н. С.

ВСТУП

За останні роки накопичено великий досвід експлуатації та багато експериментальних результатів щодо схильності нержавіючих сталей до пітінгової, міжкристалітної та суцільної корозії в ядерних енергоблоках, що значно впливає на безпеку та тривалість експлуатації обладнання і ядерного палива атомних реакторів. Особливо слід відмітити в аварійних режимах, які пов'язані з перегрівом теплоносія першого та другого контуру.

Також є можливість небезпеки, яка може виникнути внаслідок забруднення первинної системи охолодження високорадіоактивними продуктами поділу внаслідок сильного пошкодження облицювання тепловиділяючих елементів¹. З іншого боку, спричинений корозією потік у первинному контурі може призвести до сильного забруднення прилеглих установок або навіть оточення. Корозія може не тільки погіршити потік охолоджуючих рідин у теплообміннику та системах охолодження реакторів, а і, навіть, може сама стати радіоактивною і забруднити всю систему. Це може спричинити значну радіаційну небезпеку. Крім того, може відбутися радіоактивне забруднення та тривале зупинення реактора на дезактивацію, з відповідними фінансовими втратами².

Таким чином, слід відмітити, що питання захисту та довговічності сталевих компонентів заслуговують на увагу, пошук методів захисту та дослідження. Пошук альтернативного матеріалу, такого як титан або інших сплавів, може призвести до вищої вартості виготовлення обладнання, ніж сталь. Тому більш економічно ефективним способом запобігання корозії для нових і існуючих сталевих конструкцій є покриття.

¹ Russell Taylor G., Cohen P. Corrosion Product Behavior in Stainless-Steel-Clad Water Reactor Systems. *Nuclear Applications*. 2017. V. 5. P. 446–452. DOI: <https://doi.org/10.13182/NT65-A20556>

² Baldev R., Kamachi Mudali U., Vijayalakshmi M., Mathew M. D., Bhaduri A. K., Chellapandi P., Venugopal S., Sundar C. S., Rao B. P. C., Venkatraman B. Development of Stainless Steels in Nuclear Industry: With Emphasis on Sodium Cooled Fast Spectrum Reactors History, Technology and Foresight. *Advanced Materials Research*. 2013. V. 794. P. 3–25. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.794.3>

Одним з найбільш швидких, практичних та економічно ефективних методів, здатних забезпечити підвищену корозійну та збільшену механічну міцність, а також знижену проникність водню, являється розробка композиційних оксидних покриттів на сталях. Процес вимагає менших витрат у виробництві, швидке осадження, простота в обробці складної геометрії, що є значними перевагами серед інших методів. Композиційні матеріали все ширше використовуються у промисловостях України, так як деякі покриття мають відмінні матриці зв'язку з великою кількістю частинок функціонального покриття такі як $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$, Zn-ZrO_2 , Ni-SiC , Ni-ZrO_2 , $\text{Ni - Al}_2\text{O}_3$ тощо³.

На сьогодні вченими сформовано композиційні покриття із наступного електроліту: 2,5 М CrO_3 та 5,0 М H_2SO_4 методом змінного імпульсного струму прямокутної хвилі. З'ясовано, що зміна температури під час формування з 25 до 75 °С провокує зменшення часу процесу отримання покриття. Відхилення від експериментально встановлених оптимальних режимів отримання композиційних оксидних покриттів, які пропонують вчені призводить до формування дуже тонких покриттів. Відмічено, що в процесі роботи в електролізері накопичуються сполуки заліза FeO_4^{2-} , які суттєво впливають на кінетику одержання пористих композиційних матеріалів. Як відомо, ці сполуки термодинамічно нестійкі та розпадаються на кисень і сполуки Fe (III). Таким чином, умови формування оксидних покриттів змінюються при тривалій паузі в роботі електролізера, або, навпаки при її інтенсивній експлуатації⁴.

1. Методика експерименту

Формування композиційних оксидних покриттів на сталі 08X18H10 здійснювали в стаціонарному та нестаціонарному режимі в двоелектродній комірці з системою безперервного перемішування в електроліті наступного складу, г/л: CrO_3 – 150–250, H_3BO_3 – 15–20, NaNO_3 – 4–5, Ba(OH)_2 1–2. Температура електроліту 18–25 °С. Процес проводили в двоелектродній комірці з робочим об'ємом 200 мл з системою безперервного перемішування. Матеріал робочого електрода – сталь 08X18H10 з площею поверхні 4 см², складом, %: С – 0,08, Cr – 19,14, Ni – 10,73, Si – 0,58, Mn – 0,19, Fe – 69,28.

³ Sun Y. Corrosion behaviour of sediment electro-codeposited Ni – Al_2O_3 composite coatings. *Materials Chemistry and Physics*. 2014. V. 145. P. 476–483. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.02.051>.

⁴ Junqueira R. M.R., Manfridini A. P. de Andrade, Loureiro C. R. de Oliveira et al. Morphological, chemical and mechanical characteristics of anodic coating on stainless steel. *Surface Engineering*. 2013. V. 29. P. 379–383. DOI: 10.1179/1743294413Y.0000000126.

Противоелектродом слугував платиновий дріт. Густина струму 50 А/дм² для стаціонарного режиму⁵.

Отримання композиційних оксидних покриттів при нестаціонарному режимі здійснювали з використанням уніполярних та біполярних форм струму при $j_k = 100$ А/дм², $j_a = 25$ А/дм², тривалістю імпульсу 0,25–1 с, тривалістю паузи 0,25–1 с.

Морфологію поверхні та елементний склад одержаних покриттів досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) ZEISS EVO 40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350 виробництва фірм Carl Zeiss (Германія) та Oxford Instruments (Англія). Зображення поверхні одержували за допомогою реєстрації вторинних електронів (SE) скануванням електронного пучка по поверхні. Збудження вторинного випромінювання відбувалось опроміненням зразків пучком електронів із енергією 15–20 кеВ. Для обробки зображення використовували програмне середовище SMARTSEM⁶.

Електрофізичні параметри оксидних шарів (електричну ємність (C), електричний опір (R)) вимірювали в 3 %-му водному розчині хлориду натрію із використанням установки IPC-FRA (потенціостат + аналізатор частотного відгуку). Діапазон частот становив від 0,03 Гц до 50 кГц за послідовною схемою заміщення.

Аналіз даних імпедансних вимірювань базувався на використанні рівняння, що описує імпедансний спектр системи «метал-оксидне покриття-електроліт»:

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

де Z – еквівалентний послідовний опір, ω – частота, C_0 – ємність суцільного оксидного шару, R_y – опір витoku по дефектах і провідним включенням КОП, r – опір шару електроліту, $tg \delta_0$ – тангенс кута діелектричних втрат⁷.

⁵ Shtefan V. V., Kanunnikova N. A. Oxidation of AISI 304 Steel in Al- and Ti-Containing Solutions. Prot Met Phys Chem Surf. 2020. V. 56. P. 379–384. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2070205120020239>.

⁶ Shtefan V. V., Kanunnikova N. O., Goncharenko T.Ye. Analysis of the Structure and Anticorrosion Properties of Oxide Coatings on AISI 304 Steel. Mater Sci. 2021. V. 57. P. 248–255. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00539-w>

⁷ Shtefan V., Kanunnikova N., Pilipenko A., Pancheva H. Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions. Materials Today: Proceedings. 2019. V. 6. P. 150–157. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.088>.

Параметри еквівалентної схеми визначали з експериментальних графіків залежності $\text{tg } \delta$ від частоти та R_s від та еквівалентний послідовний опір для плівок з малою кількістю дефектів розраховували за формулою:

$$\text{tg} \delta = \frac{1}{\omega C_0 R_y} + \text{tg} \delta_0,$$

де $\text{tg} \delta$ – тангенс кута активних витрат.

Еквівалентний послідовний опір для плівок з малою кількістю дефектів розраховували за наступним рівнянням:

$$R_s = r + \frac{1}{\omega C_0} \text{tg} \delta_0.$$

де r – опір шару електроліту між електродами.

Вищезазначений метод аналізу імпедансних вимірювань на практиці застосовано для оксидних покриттів на алюмінію, титані, ніобію та танталі, про що детально повідомляється у роботі «Імпеданс системи метал-окисел-електроліт» авторів Одинец Л. Л., Прохорова Л. А., Чекмасова С. С.

Дослідження фазового складу одержаних КОП проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 (CuK α -випромінювання). Індифікацію фаз проводили за допомогою картотеки ASTM.

2. Результати експерименту та їх обговорення

В результаті стаціонарного і нестаціонарного електролізу були отримані композиційні оксидні покриття чорного кольору, добре зчеплені з основою. З'ясовано, що зміна температури електроліту призводить до одержання рихлого та погано зчепленого зі сталлю покриття.

Варіювання параметрів уніполярної форми – імпульс/пауза показало, що електроліз при амплітуді прямого імпульсу $j_i = 100$ мА, тривалістю імпульсу та паузи 0,25 с (Рис. 1, а) не веде формування осаду на поверхні сталі, а при збільшенні до 0,5 с (Рис. 1, б) на електроді утворюється темний однорідний осад, який має пігінги. Таким чином, збільшення тривалості паузи τ_n від 0,25 до 1 с, тобто зростання скважності, призводить до зниження кількості центрів кристалізації на сталі.

Збільшення тривалості імпульсу та паузи вдвічі (Рис. 1, в) не веде до зростання скважності, хромоксидне покриття має меншу кількість

підтінгів, але має тріщини. Тому у подальшому було вивчено вплив тривалості паузи на характеристику покриття. При тривалості імпульсу 1 с та паузи 0,25 с (Рис. 1, г) осад формується суцільний майже без дефектів, а на поверхні покриття спостерігаються не великі тріщини, причому тріщини формуються при збільшенні кількості електрики. Дослідження морфології поверхні одержаної на початку електролізу вказують на відсутність пошкоджень. Збільшення тривалості паузи вдвічі (Рис. 1, д) призводить до формування осаду з більш вираженими тріщинами.

Введення до форми поляризуючого сигналу зворотного імпульсу (Рис. 1, е) веде до формування суцільного металоксидного покриття, але є нерівномірним та тонким. Такий самий результат одержано при вилученні паузи із форми сигналу (Рис.1, ж). Збільшення тривалості зворотного імпульсу у такому ж часовому інтервалі, коли $\tau_i \geq 1$ с, веде до незначного зростання кількості центрів кристалізації, очевидно, вплив зворотного імпульсу у разі схоже з дією паузи, тобто, сприяє вирівнюванню концентрації компонентів у приелектродному шарі. Якщо ж $\tau_i \leq 1$ с, то збільшення тривалості зворотного імпульсу знижує кількість центрів кристалізації, тобто, у таких умовах у зворотному імпульсі відбувається розчинення значної кількості зародків. Таким чином, варіювання значень параметрів імпульсного електролізу не дозволило досягти збільшення числа центрів кристалізації при формуванні оксидного хромвмісного покриття. Зміна сигналу з прямокутної до трикутної форми (Рис. 1, з) не змінює характеристику та морфологію покриття.

Морфологія хромоксидних покриттів. Аналіз поверхні сталі із хромоксидним покриттям (збільшення в 5000 разів) показав, що зміна режиму із стаціонарного на нестаціонарний (Рис. 1, г) викликає усунення тріщин (Рис. 2).

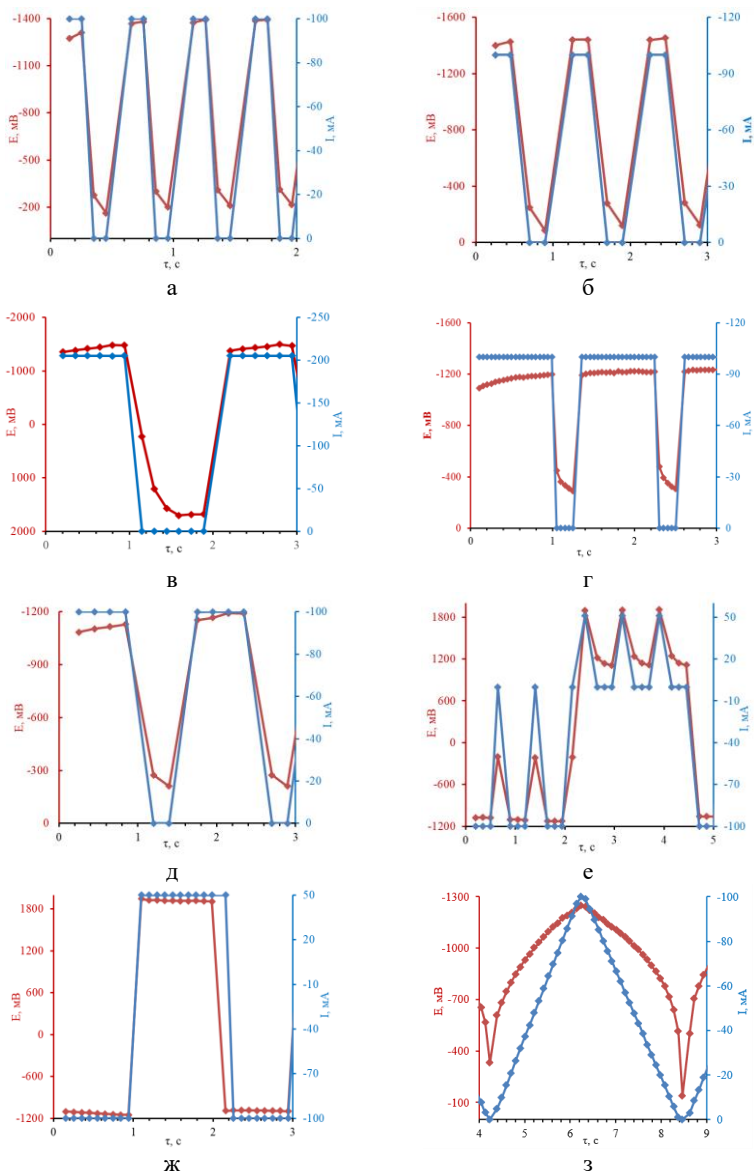


Рис. 1. Зміна поляризації (червона крива) при накладенні імпульсного струму (синя крива) на сталі 08X18H10. Режим, с: а – $\tau_i = 0,25, \tau_n = 0,25$; б – $\tau_i = 0,5, \tau_n = 0,5$; в – $\tau_i = 1, \tau_n = 1$; г – $\tau_i = 1, \tau_n = 0,25$; д – $\tau_i = 1, \tau_n = 0,5$; е – $\tau_i = 0,5, \tau_n = 0,5, \tau_{зв} = 0,5$; ж – $\tau_i = 1, \tau_{зв} = 1$; з – трикутна форма

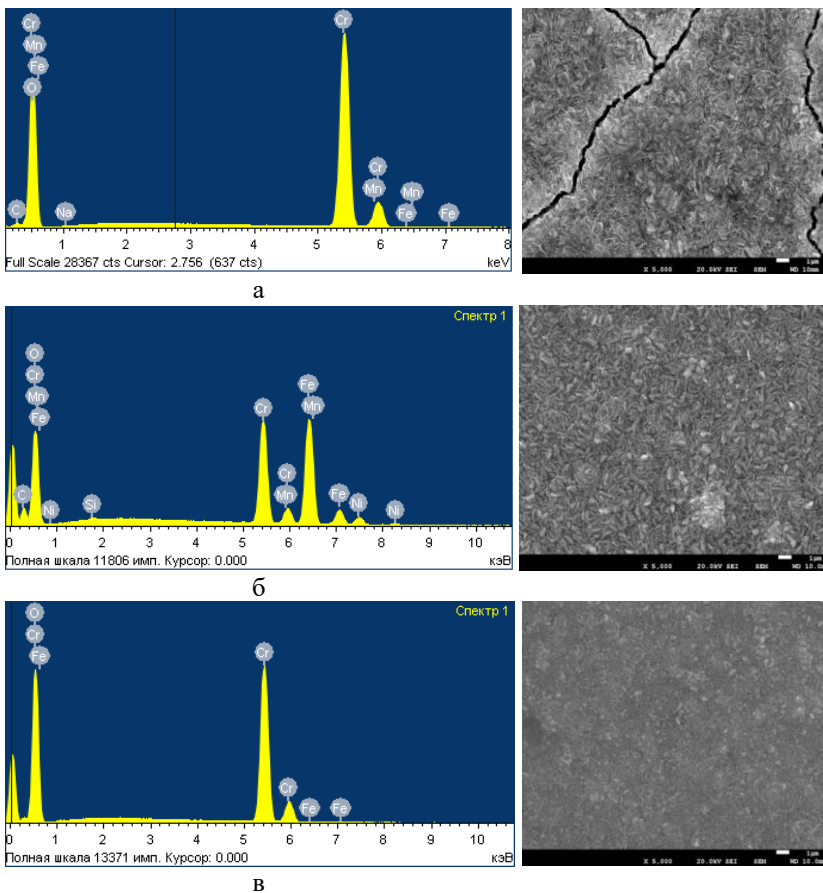


Рис. 2. EDX – спектри та СЕМ зображення поверхні сталі із хромоксидними покриттями, отриманими в режимах електролізу: а – стаціонарний, б – нестаціонарний (біполярний струм), в – нестаціонарний (уніполярний струм)

Елементний аналіз підтвердив, що сформовані покриття в обох режимах мають у своєму складі такі елементи, як кисень, хром, залізо. (Табл. 1). Великий вміст кисню та хрому дає змогу зробити припущення, що отримані покриття містять достатньо багато кисеньвмісних сполук із хромом. Проте покриття отримане в стаціонарному режимі містить незначну кількість елементів натрію та мангану, що можна припустити впливає на появу тріщин.

Елементний склад сформованих хромоксидних покриттів

Режим	Елементи, мас. %					
	O	Na	Cr	Mn	Fe	Всього
Стационарний	61,43	0,28	37,93	0,16	0,20	100
Нестационарний (біполярний струм)	44,17	-	55,44	-	0,39	100
Нестационарний (уніполярний струм)	39,38	-	59,78	-	0,39	100

Методом рентгенофазового аналізу встановлено (Рис. 3), що сформовані хромоксидні покриття в обох режимах мають кристалічну структуру та переважно складаються із оксидів заліза, хрому. Одержані результати дозволяють зробити висновок, що саме наявність оксидів хрому забезпечить покриттям бездефектну структуру, низьку електропровідність та корозійну стійкість.

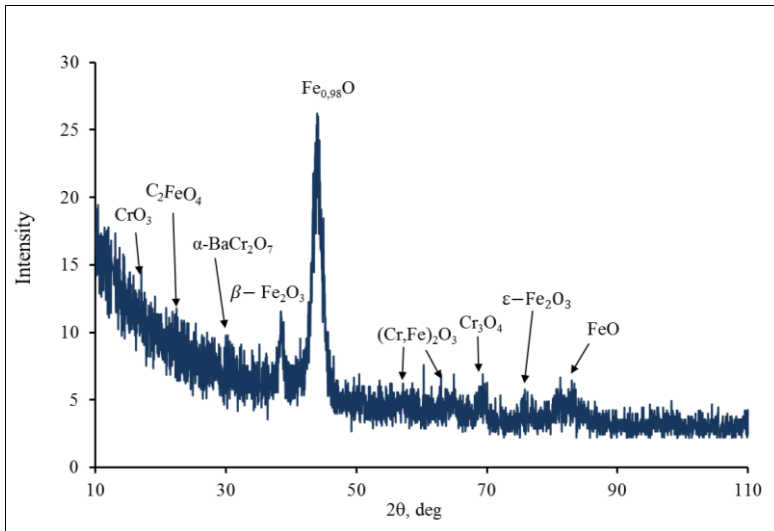
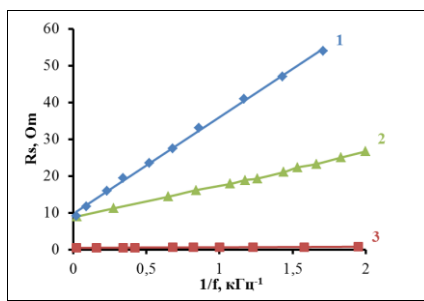


Рис. 3. Рентгенограма хромоксидного покриття

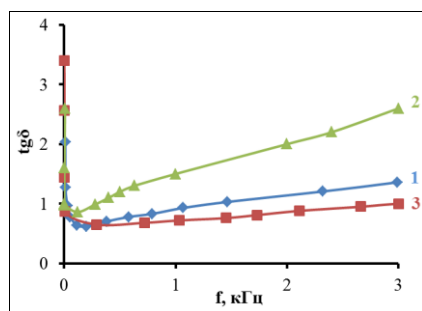
Зміна режиму формування суттєво не впливає на фазовий склад. Отримана структура всіх покриттів є кристалічною.

Імпедансна спектроскопія. Імпедансний спектр системи сталь-хромоксидне покриття-електроліт описується рівнянням, яке справедливе для подібних систем метал-оксид-електроліт, яке представлено у роботі⁸. Графік залежності $\text{tg } \delta$ від частоти представлений на Рис. 4, а. Значення $\text{tg } \delta_0$ знайдені екстраполяцією лінійної частини залежності $\text{tg } \delta \sim f$ до нуля та за нахилом прямих $R_s \sim 1/f$ (Рис. 4, б) близькі за значеннями, що є доказом точності одержаних розрахунків.

Експериментальним шляхом встановлено, що неоксидований зразок має такі параметри: $r = 9,9 \text{ Ом}$, $R_y = 3,0 \text{ кОм}$ та $\text{tg } \delta_0 = 0,636$. Залежність параметрів системи «сталь-хромоксидне покриття-електроліт» від режиму електролізу представлено в табл. 2.



а



б

Рис. 4. Частотна залежність $\text{tg } \delta$ (а) та еквівалентний послідовний опір R_s (б) сталі 08X18H10 (1) із хромоксидним покриттям, одержаними в стаціонарному (2) та нестаціонарному режимах (3)

⁸ Shtefan V., Kanunnikova N., Pilipenko A., Pancheva H. Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions. Materials Today: Proceedings. 2019. V. 6. P. 150–157. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.088>.

Формування на поверхні сталі хромоксидного покриття істотно збільшує опір та зменшує $\text{tg}\delta_0$, що вказує на меншу електричну провідність матеріалу (Табл. 2). Зміна режиму формування із стаціонарного на нестаціонарний (уніполярний струм) з тривалістю імпульсу 1 с та тривалістю паузи 0,25 с викликає зміну опору та $\text{tg}\delta_0$, що визначає електропровідність по дефектах оксидного шару.

Таблиця 2

Залежність параметрів системи «сталь-хромоксидне покриття-електроліт» від режиму електролізу

Режим формування	τ_i , с	$\tau_{п}$, с	r , Ом	R_y , кОм	$\text{tg}\delta_0$
Стаціонарний	-	-	2,20	20,70	0,295
Нестаціонарний	1	0,25	0,46	23,01	0,641
	1	0,50	0,69	16,48	0,487
	1	1	0,42	2,17	0,182

Найбільшим опором володіють хромоксидні покриття, які сформовані в нестаціонарному електролізі уніполярним струмом тривалістю імпульсу 1 с та тривалістю паузи 0,25 с (рис. 5). Це вказує на те, що покриття володіють найменшою дефектністю, що узгоджується із результатами СЕМ.

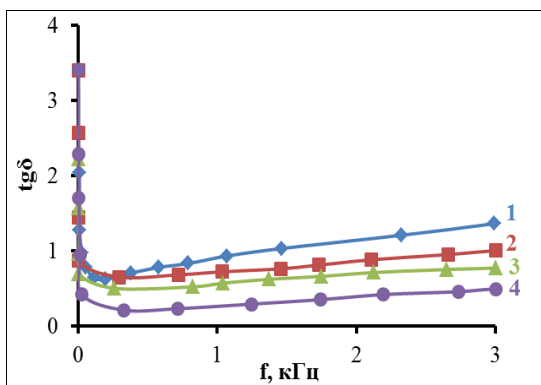


Рис. 5. Частотна залежність $\text{tg}\delta$ сталі 08X18H10 (1) із хромоксидним покриттям, одержаними в нестаціонарному електролізі уніполярним струмом тривалістю імпульсу 1 с та тривалістю паузи 0,25 (2), 0,5 (3), 1 (4) с.

Встановлено, що при збільшені тривалості паузи з 0,25 до 1 зменшується електричний опір до 2,17 кОм, тобто такі хромоксидні покриття є більш електропровідними.

ВИСНОВКИ

Таким чином, за допомогою великої бази даних, отриманої в процесі осадження хромоксидного покриття імпульсним електролізом, яка свідчить про доцільність використання нестационарних режимів, параметри яких дозволяють керувати процесом формування: кількістю центрів зародків металоксидів їхнім розміром та швидкістю зростання. Представлені результати свідчать про те, що зменшення значення скважності імпульсного електролізу призводить до осадження однорідного оксидного покриття на сталі 08X18H10.

Взагалі, у режимі гальваностатичний імпульс/пауза результат залежить від співвідношення величин струму імпульсу, тривалості імпульсу, зворотного імпульсу і паузи. Введення зворотного імпульсу веде до різкого розчинення сформованого металоксидного покриття, тому його використання недоцільне.

Процес формування оксиду із іонів металу, за своїм ще й складним механізмом, потребує певного часу, а тому можна стверджувати, що ці реакції є лімітуючими. Як бачимо зміна концентрації учасників цього процесу, яку регулюють густиною струму, веде до перебігання інших нецільових реакцій, що в свою чергу призводить до формування нецільового покриття, тому спостерігається чітка кореляція між центрами кристалізації та скважністю.

На підставі одержаних результатів елементного та рентгенофазового аналізів встановлено, що покриття переважно складаються із оксидів хрому та заліза та мають кристалічну структуру. Збільшення вмісту хрому та відсутність елементів натрію та мангану в покриттях, отриманих в нестационарному електролізі, спричиняє утворення більш дрібнокристалічної структури та можливо впливає на формування тріщин.

Результатами імпедансних вимірювань доведено, що формування в нестационарному електролізі уніполярним струмом тривалістю імпульсу 1 с та тривалістю паузи 0,25 с дає можливість отримати хромоксидне покриття з найбільшим опором (23,01 кОм), яке відповідає найменшій дефектності та електропровідності серед інших запропонованих режимів.

АНОТАЦІЯ

Аустенітні нержавіючі сталі широко використовуються, як конструкційні матеріали в ядерних реакторах і в хімічній

промисловості, але досвід експлуатації та лабораторні випробування показали, що за певних несприятливих умов виникає корозійне руйнування цих сталей. У представленій роботі запропоновано метод отримання хромоксидних покриттів на сталі для вирішення даної проблеми. Досліджено вплив режиму електролізу на процес формування та фізико-хімічні властивості, також розглянуто морфологію, елементний та рентгенофазовий аналіз покриттів. За допомогою метода імпедансної спектроскопії проаналізовано дефектність та електропровідність оксидних покриттів.

Література

1. Russell Taylor G., Cohen P. Corrosion Product Behavior in Stainless-Steel-Clad Water Reactor Systems. *Nuclear Applications*. 2017. V. 5. P. 446–452. <https://doi.org/10.13182/NT65-A20556>
2. Baldev R., Kamachi Mudali U., Vijayalakshmi M., Mathew M. D., Bhaduri A. K., Chellapandi P., Venugopal S., Sundar C. S., Rao B. P. C., Venkatraman B. Development of Stainless Steels in Nuclear Industry: With Emphasis on Sodium Cooled Fast Spectrum Reactors History, Technology and Foresight. *Advanced Materials Research*. 2013. V. 794. P. 3–25. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.794.3>
3. Sun Y. Corrosion behaviour of sediment electro-codeposited Ni–Al₂O₃ composite coatings. *Materials Chemistry and Physics*. 2014. V. 145. P. 476–483. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.02.051>.
4. Junqueira R. M. R., Manfredini A. P. de Andrade, Loureiro C. R. de Oliveira et al. Morphological, chemical and mechanical characteristics of anodic coating on stainless steel. *Surface Engineering*. 2013. V. 29. P. 379–383. DOI: [10.1179/1743294413Y.0000000126](https://doi.org/10.1179/1743294413Y.0000000126).
5. Shtefan V. V., Kanunnikova N. A. Oxidation of AISI 304 Steel in Al- and Ti-Containing Solutions. *Prot Met Phys Chem Surf*. 2020. V. 56. P. 379–384. <https://doi.org/10.1134/S2070205120020239>.
6. Shtefan V. V., Kanunnikova N. O., Goncharenko T. Ye. Analysis of the Structure and Anticorrosion Properties of Oxide Coatings on AISI 304 Steel. *Mater Sci*. 2021. V. 57. P. 248–255. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00539-w>
7. Shtefan V., Kanunnikova N., Pilipenko A., Pancheva H. Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions. *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 6. P. 150–157. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.088>.

Information about the authors:

Shtefan Viktoriia Volodymyrivna,

Doctor of Science in Technical Sciences,
Professor at the Department of Technical Electrochemistry
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Kanunnikova Nadiia Oleksandrivna,

Doctor of Philosophy
Research Fellow at the Department of Technical Electrochemistry
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Balamut Natalia Serhiivna,

Postgraduate student at the Department of Technical Electrochemistry
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine