

САФОНОВ

Иван Александрович

**РАЗРАБОТКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ПАССИВНОЙ ПЛЁНКИ
НА СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО-ХРОМ И НИКЕЛЬ-ХРОМ ПРИМЕНительно К
НЕРЖАВЕЮЩИМ СТАЛЯМ В ВОДЕ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ**

Специальность 05.17.03

«Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Москва 2011

Диссертационная работа выполнена на кафедре защиты металлов и технологии поверхности Национального Исследовательского Технологического Университета “МИСиС”

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Андреев Ю.Я.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Котенев Владимир Анатольевич
(Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН),
г. Москва

доктор физико-математических наук,
Чавчанидзе Александр Шотович
(Московский государственный университет
пищевых производств),
г. Москва

Ведущее предприятие: Научно-исследовательский физико-химический
институт имени Л.Я. Карпова

Защита состоится «31» марта 2011 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д.212.132.03 Национального Исследовательского Технологического Университета “МИСиС”. Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр., д. 4, в ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов (Москва, Ленинский пр., дом 4).

Автореферат разослан «21» февраля 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

Проф., д.ф.-м.н.



Муковский Я.М.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В тепловой и атомной энергетике уделяется большое внимание проблемам повышения и сохранения длительной коррозионной стойкости материалов. Система железо, никель и хром является металловедческой базой для создания подобных материалов.

Существует проблема теоретической оценки склонности к коррозионному разрушению хромоникелевых сталей и сплавов в зависимости от их состава и параметров эксплуатации.

В настоящее время, для определения коррозионной стойкости сплава в конкретных условиях эксплуатации требуются коррозионные испытания, длительность которых может достигать 3-5 тыс. часов для обеспечения долгосрочного прогноза на 30-60 лет, как в случае АЭС.

Известно, что главным условием высокой коррозионной устойчивости данных материалов является переход в пассивное состояние под действием окружающей среды с образованием на поверхности сплава тонкой плёнки, защитные свойства которой связывают с содержанием в ней оксида хрома. Одной из основных характеристик, которая описывает термодинамическую возможность образования пассивной плёнки на поверхности металла, является Фладе-потенциал сплава (E_F): при значениях потенциала положительнее E_F образуется пассивная плёнка и стойкость сплава возрастает, а при значениях отрицательнее – происходит активное растворение сплава или его компонентов. В настоящее время эта величина является эмпирической, и её теоретический расчёт представляет собой научный и практический интерес.

Решение задачи расчёта состава пассивной плёнки на сплаве и E_F позволит прогнозировать условия использования материала, сократить время и объём коррозионных испытаний.

Известно, что защитные свойства пассивной плёнки определяется её природой, в частности, химическим составом. Поэтому традиционно смысл **расчётного** прогноза коррозионной стойкости сводится к термодинамическому расчёту **состава** пассивной плёнки по модели окисления, а затем уже Фладе-потенциала.

Однако на пути практического решения вопроса и применения расчётных методов существует научная проблема. Толщина пассивных плёнок порядка нескольких нанометров не позволяет применять в расчёте закономерности, выведенные для объёмных фаз – отклонение расчётных и экспериментальных данных получается недопустимо большим как для составов пассивных плёнок, так и для значений Фладе-потенциалов.

Предположительно эти отклонения можно объяснить тем, что ранее в расчётах не учитывали влияние поверхностного слоя металла на состав пассивной плёнки. Новый подход к энергетике поверхностных слоёв металлов, развиваемый на кафедре Защиты Металлов профессором Ю.Я. Андреевым, позволил рассчитать E_F железа, никеля и хрома для различных оксидов на поверхности металла. Учёт влияния поверхностной энергии металла значительно приблизил расчётные значения Фладе-потенциала к экспериментальным данным.

Следующим этапом развития данного подхода является определение влияния поверхностной энергии на состав и электрохимические свойства пассивной плёнки **бинарных**, и более сложных хромсодержащих сплавов.

Целью диссертационной работы является исследование механизма и разработка термодинамической модели формирования пассивной плёнки на двойных сплавах Fe-Cr, Ni-Cr и оценка возможности её использования для тройной системы Fe-Ni-Cr применительно для нержавеющей сталей в воде высоких параметров.

Основные результаты, выносимые на защиту:

- 1) Термодинамическая модель процесса формирования пассивной плёнки на сплавах Fe-Cr и Ni-Cr в водных растворах на основе концепции влияния поверхностной энергии металла на его химическое сродство к кислороду воды.
- 2) На основе разработанной модели предложен:
 - метод расчёта химического состава внутренних слоёв пассивных плёнок, сформированных на сплавах Fe-Cr и Ni-Cr (твёрдые растворы) в зависимости от их объёмного состава, температуры термообработки и водной среды (от 0 до 374 °C).
 - метод расчёта Фладе-потенциала сплава в зависимости от его состава и температуры термообработки, температуры (от 0 до 374 °C) и pH водной среды.
- 3) Результаты экспериментального исследования химического и элементного состава пассивных плёнок, сформированных на сплавах Ni-Cr и стали 08X18H10T в ходе электрохимической пассивации и сплавах Fe-Cr и стали 08X18H10T в процессе изотермической выдержки в воде высоких параметров.
- 4) Методика измерения потенциала начала активации пассивирующихся сплавов.
- 5) Результаты экспериментального исследования зависимости критических потенциалов (пассивации, активации) от содержания хрома в сплавах Fe-Cr и Ni-Cr.

Научная новизна

Уточнён и дополнен электрохимический механизм формирования пассивной плёнки на хромсодержащих сталях и сплавах в стандартной среде (0,5М серная кислота при комнатной температуре) и в воде высоких параметров (бидистиллированной воде при $100 < t < 374$ °C), установлено:

- в процессе формирования пассивной плёнки между сплавом и плёнкой оксидов образуется переходный слой, состоящий из атомов металла в низших степенях окисления (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+}) и кислорода;
- состав переходного слоя пассивной плёнки определяется объёмным составом сплава, его поверхностной энергией, сродством компонентов сплава к кислороду и условиями пассивации;

- в стационарном состоянии происходит медленное растворение внешнего слоя пассивной плёнки, что приводит к постоянному обновлению переходного слоя и поверхностного слоя сплава, в результате чего суммарный энергетический выход термохимической реакции образования оксида уменьшается.

На основе данного механизма разработана термодинамическая модель формирования пассивной плёнки на хромосодержащих сплавах, позволяющая рассчитать концентрацию компонентов в поверхностном слое сплава, состав переходного слоя пассивной плёнки и Фладе-потенциал сплава для различных рН водной среды, температур окисления и термообработки. Модель позволила определить:

1. при концентрации хрома 10% в Fe-Cr сплаве (15% в Ni-Cr) происходит резкое обогащение переходного слоя оксидом хрома (до 80-95%) и приобретение им защитных свойств;
2. при увеличении температуры окисления Fe-Cr в воде высоких параметров степень обогащения переходного слоя оксидом хрома уменьшается.
3. при увеличении температуры окисления Ni-Cr в воде высоких параметров степень обогащения переходного слоя оксидом хрома практически не изменяется.
4. Эти данные экспериментально подтверждены различными физическими и электрохимическими методами анализа: электрохимической поляризацией, автоклавными испытаниями, гравиметрией, сканирующей электронной, рентгеновской фотоэлектронной и Оже-сканирующей микроскопией.

Практическая значимость

Впервые предложена методика расчёта состава пассивной плёнки и Фладе-потенциала сплавов, позволяющая определить их коррозионную стойкость без проведения длительных коррозионных испытаний, что имеет большое значение на предварительных этапах проектирования конструкций.

Установлено, что основное повышение коррозионной стойкости сплава в бесхлоридной среде происходит при увеличении содержания хрома в сплаве до 10 ат. %. Превышение концентрации хрома выше указанной величины приводит к незначительному росту коррозионной стойкости сплава.

Разработанный компьютерный метод оценки стойкости бинарных сплавов может быть использован на производстве.

Результаты работы используются в учебном процессе на кафедре «Защиты металлов и технологии поверхности» НИТУ МИСиС.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на:

- II и III Международном форуме по нанотехнологиям «Роснанотех» (Москва, 2009 и 2010 гг.)
- Международной научно-практической конференции «Современные материалы и технологии в машиностроении» ЦНИИТМАШ (Москва, 2010 г.).
- Всероссийских конференциях и школах молодых специалистов по физической химии и нанотехнологиям НИФХИ им. Карпова (Москва, 2008 и 2009 гг.).
- II и III Всероссийской конференции молодых учёных и специалистов «Будущее машиностроения России» (Москва, 2009 и 2010 гг.).
- Международной конференции «Прогрессивные технологии и материалы в машиностроении». МВЦ «Крокус Экспо», (Москва, 2010 г.).
- Научных семинарах кафедры ЗМиТП НИТУ МИСиС.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 научных работ. Из них 8 статей [1–8] опубликованы в рецензируемых научных журналах, 7 из которых утверждены в перечне ВАК [1-5,7-8]. 9 работ [9–17] опубликованы в трудах ведущих международных и российских научно-технических конференций.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх частей, десяти глав, заключения, списка литературы, включающего 202 наименования. Работа изложена на 180 страницах машинописного текста, содержит 81 рисунок и 41 таблицу.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

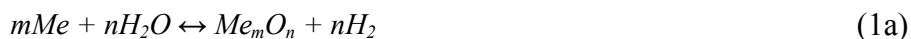
Во **введении** обоснована актуальность, сформулирована основная цель, научная новизна и практическая значимость результатов, приведено краткое описание структуры диссертации.

Первая часть посвящена аналитическому обзору литературы по теме диссертационной работы, который построен на основе публикаций последних лет и ключевых монографий.

В **главе 1** описаны основные теории пассивности металлов, приведены различные механизмы, методы исследования и соответствующие экспериментальные критические потенциалы пассивации и активации применительно к исследуемым системам. Констатируется большое несоответствие теоретически рассчитанных и экспериментально измеренных значений Фладе-потенциалов (E_F) чистых металлов. Результаты исследований химического состава пассивных плёнок на сплавах Fe-Cr также не согласуются с термодинамическими расчётами составов плёнок по традиционной плёночной модели.

Глава 2 посвящена новому подходу к энергетике поверхностного слоя чистых металлов,

предложенному проф. Ю.Я. Андреевым. В развитых представлениях получено основное уравнение расчёта Фладе-потенциала металла:



$$E_{F(S)}^0 = \frac{\Delta G_{Me_mO_n}^0}{2nF} + \frac{m\Delta G_{S,Me}^0}{2nF} + E_{O_2}^0 \quad (1б),$$

где: $\Delta G_{Me_mO_n}^0$ – стандартная энергия Гиббса образования оксида Me_mO_n , Дж/моль;
 $\Delta G_{S,Me}^0$ – поверхностная энергия Гиббса металла, Дж/моль;
 $E_{O_2}^0$ – потенциал кислородного электрода, $E = 1,229$ В;
 F – число Фарадея, $F = 96484$ Кл/моль.

При расчёте величины ΔG_S^0 , в качестве исходных данных по величине поверхностной энергии $\Delta U_S(T = 0)$ используются результаты расчёта по физическим моделям из первых принципов для низкоиндексных плоскостей кристаллов Л. Витоса и А.В. Рубана. Температурная экстраполяция этих данных приближённо получена из формулы:

$$\Delta G_S^0(T) = \Delta G_S^0(T = 0) - L_m \frac{T}{T_m} \quad (1в),$$

где L_m и T_m – соответственно теплота и температура плавления чистого металла.

Учёт влияния поверхностной энергии металла на величину E_F значительно приблизил расчётные значения к известным экспериментальным данным. Следующий этап развития данного подхода разбивается на ряд задач, решаемых в диссертационной работе.

Вторая часть посвящена описанию методик и материалов, используемых в работе.

Глава 3. Объектом исследования являлись высокочистые сплавы Fe-Cr и Ni-Cr с содержанием хрома от 0 до 23% и промышленная нержавеющая сталь 08X18H10T. Для выплавки сплавов использовали электролитический хром, обезуглероженное в атмосфере тока водорода карбонильное железо и никель (двойной отжиг по 2 часа при 1100 °С). Сплавы выплавлялись в электродуговой печи «Lay bold Heraeus», двойной плавкой, подвергались рекристаллизующему отжигу в течение 1 часа при $T = 830$ °С и закалке в масло.

Для приготовления образцов стали 08X18H10T ($Ti/C > 5$), использовался металл бесшовных труб $\varnothing 45 \times 5$ мм стали 08X18H10T (AISI 321) производства ЗАО «Никопольский завод нержавеющей труб» и $\varnothing 100 \times 2$ мм ОАО «Московский завод «Филит». Металл в состоянии поставки соответствует ГОСТ 9941-81.

Электрохимические эксперименты проводили в стандартной трёхэлектродной ячейке с капилляром Лугина при помощи цифрового потенциостата IPC-2000 Pro, подключенного к компьютеру. В качестве вспомогательного электрода в разных случаях использовали платиновый, графитовый или золотой (99,99%) противоеlectрод.

Применяли следующие методы электрохимические исследования: хронопотенциометрия,

хроноамперометрия и вольтамперометрия. Определение критических потенциалов проводили методами: активацией отключением анодной поляризации, потенциодинамической пассивацией-активацией, последовательного приближения к потенциалу начала активации с выдержками в течение суток при каждом потенциале. Определение склонности стали 08X18H10T к межкристаллитной коррозии проводили по ГОСТ 6032-2003 и ГОСТ 9.914-91 методами АМУ, ТЩК, ПДР.

Исследования образцов в воде высоких параметров проводились при автоклавных испытаниях в лаборатории коррозии ЦНИИТМАШ. Изотермические условия поддерживались с отклонениями не более ± 3 °C с помощью тиристорной схемы, блока управления Р133 и цифрового реле ТРМ-1000. Рабочие параметры: $T_1 = 280$ °C ($P_1 = 65$ атм) и $T_2 = 320$ °C ($P_2 = 115$ атм).

Основными рабочими растворами служили: 1) при определении критических потенциалов – 0,5 М H_2SO_4 , pH $\approx 0,3$; 2) в автоклавных испытаниях – бидистиллат, pH $\approx 6,4$, с равновесной концентрацией кислорода.

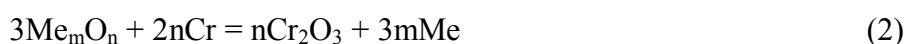
Наблюдения за изменением поверхности после коррозионных и электрохимических исследований и in-situ проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа НІТАСНІ ТМ-1000, цифровой микровидеокамеры DCM-130, разрешением 1.3 мегапикселей, подключенной через окуляр микроскопа МБС-10 либо МИМ-7 к компьютеру.

Глава 4 посвящена описанию методик подготовки образцов и физических методов анализа. Для контроля химического состава образцов использовался метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА) в лаборатории ІАСС Гиредмет и метод искрового эмиссионного спектрального анализа (ІЭСА) в лаборатории «Ансертек» МІСіС. Определение состава тонких пассивных плёнок проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Локальный элементный анализ в области границ и тела зерна проводился методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) в ЦКП МІСіС “Материаловедение и металлургия”.

Третья часть диссертации является основной и посвящена исследованию механизма и разработке модели формирования пассивной плёнки на поверхности сплавов. На основе этой модели проведён термодинамический расчёт (главы 5, 7, 9) и экспериментальное изучение составов пассивных слоёв и Фладе-потенциалов бинарных и тройных сплавов системы Fe-Ni-Cr.

Глава 5. Термодинамическая модель формирования пассивной плёнки на бинарных Fe-Cr сплавах в водных растворах.

Традиционно расчёт состава пассивной плёнки и E_F сплава осуществляется в рамках плёночной теории пассивности. Согласно этой теории, пассивность бинарного сплава обеспечивается образованием защитной плёнки, состав которой определяется конкурирующими процессами оксидообразования компонентов сплава (рис. 1а), а E_F определяется скачком потенциала на границе сплав/плёнка. Однако простой термодинамический расчёт равновесия



на границе сплав/плёнка, показывает, что даже при очень малом содержании хрома (1 – 2 ат.%) в сплаве Fe-Cr или Ni-Cr единственным продуктом этой реакции является Cr_2O_3 , а потенциал соответствует пассивации чистого хрома. Оба этих вывода противоречат опытным данным.

В разрабатываемой нами модели помимо сродства металла к кислороду, мы учитываем влияние поверхностного слоя сплава на состав пассивной плёнки, у которой при этом появляется внутренний, переходный слой (рис. 1б). При этом суммарный скачок потенциала сплав/плёнка распределяется по границам: 1) поверхностный слой сплава/переходный слой плёнки (E_F) и 2) переходный слой плёнки/внешний слой плёнки:

$$E_{\Sigma} = E_{\text{внутр}} + E_{\text{внеш}} = E_F + E_{\text{внеш}} \quad (3)$$

Чтобы определить «элементарные» оксиды, составляющие переходный слой, мы применили уравнение равновесного Фладе-потенциала металлов (1б). Используя данные о поверхностной энергии металлов и экспериментальные значения критических потенциалов (табл. 1), рассчитали энергию Гиббса образования субстанции X (Me_mO_n , $\text{Me}(\text{OH})_n$, MeOOH) для n ($n = 1 \dots 8$), электронов участвующих в реакции (1а) и сравнили с табличными значениями ИВТАНТЕРМО.

Таблица 1. Расчёт энергии Гиббса образования пассивной плёнки на чистых металлах при 298 К.

Металл	$\Delta G_{S, \text{Me}}^0$, кДж/моль	Потенциал, мВ (с.в.э.)	Расч. $\Delta G_{\text{Me}_m\text{O}_n}^0$, кДж/моль	Табл. $\Delta G_{\text{Me}_m\text{O}_n}^0$, кДж/моль	Оксид
Fe	91,82	390 ± 42	$-253,7 \pm 8,1$	-252,4	FeO
Cr	118,41	-250	-1093,1	-1058,6	Cr ₂ O ₃
Ni	64,00	463 ± 30	$-203,6 \pm 5,8$	-211,4	NiO

Рассчитанная энергия Гиббса образования переходного слоя на чистых металлах соответствует сумме $\Delta G_{S, \text{Me}}^0$ и $\Delta G_{\text{Me}_m\text{O}_n}^0$: на железе – FeO, хrome – Cr₂O₃, никеле – NiO.

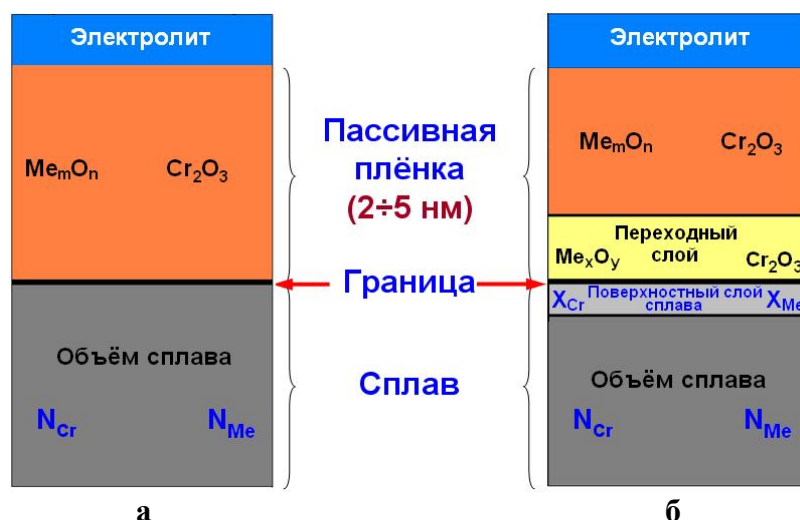


Рис. 1. Традиционная (а) и разрабатываемая (б) модель пассивной плёнки на сплаве Me-Cr.

Физически, этот слой представляет собой промежуточную субстанцию между металлом и оксидной плёнкой, на образование которой оказывает существенное влияние поверхностный слой металла, так как часть энергии термохимической реакции затрачивается на обновление поверхностного слоя сплава.

Хорошая корреляция рассчитанных и табличных значений энергий Гиббса образования оксидов на чистых металлах (табл. 1) позволяет сделать заключение о правильности выбранного подхода и распространить его на сплавы.

Состав поверхностного слоя сплава определяли, используя уравнение адсорбции его компонентов:

$$\frac{X_{Cr}}{X_{Fe}} = \frac{N_{Cr}}{N_{Fe}} \exp\left(\frac{\Delta G_{S,Fe}^0(T) - \Delta G_{S,Cr}^0(T)}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta \bar{H}_{Cr(b)} - \Delta \bar{H}_{Fe(b)}}{2RT}\right) \quad (4),$$

где: X_{Cr} и X_{Fe} – мольные доли хрома и железа в поверхностном слое сплава;

N_{Cr} и N_{Fe} – мольные доли хрома и железа в объёме сплава;

$\Delta \bar{H}_{Cr}$ и $\Delta \bar{H}_{Fe}$ – парциальные энтальпии образования твердого раствора, Дж/моль.

Используя предыдущий опыт расчётов, экстраполяцию $\Delta G_{S,Me}^0(T)$ на высокие температуры осуществляли по уравнению (1в). Парциальные энтальпии образования твердого раствора $\Delta \bar{H}_i$ определяли по уравнениям для регулярного раствора:

$$\Delta \bar{H}_{Cr} = \alpha(1 - N_{Cr})^2 \quad \text{и} \quad \Delta \bar{H}_{Fe} = \alpha N_{Cr}^2 \quad (5),$$

где: α – коэффициент межатомного взаимодействия Cr и Fe в твёрдом растворе.

Для системы Fe-Cr Зайцевым А.И. определены значения коэффициента $\alpha_0 = 22196 \pm 3940$ Дж/моль и его температурная зависимость:

$$\alpha(T) = \alpha_0 - 10,52 \cdot T \quad (5a)$$

Расчёт по уравнению (4) прогнозирует сильное уменьшение концентрации атомов хрома, в силу его более высокой поверхностной энергии Гиббса по сравнению с железом (табл. 1, рис. 2а). Физически это приводит к некоторому уменьшению реакционной способности хрома и смещению реакции (2) в сторону образования оксида железа. Наиболее сильно этот эффект наблюдается при малых содержаниях хрома в сплаве и низких температурах.

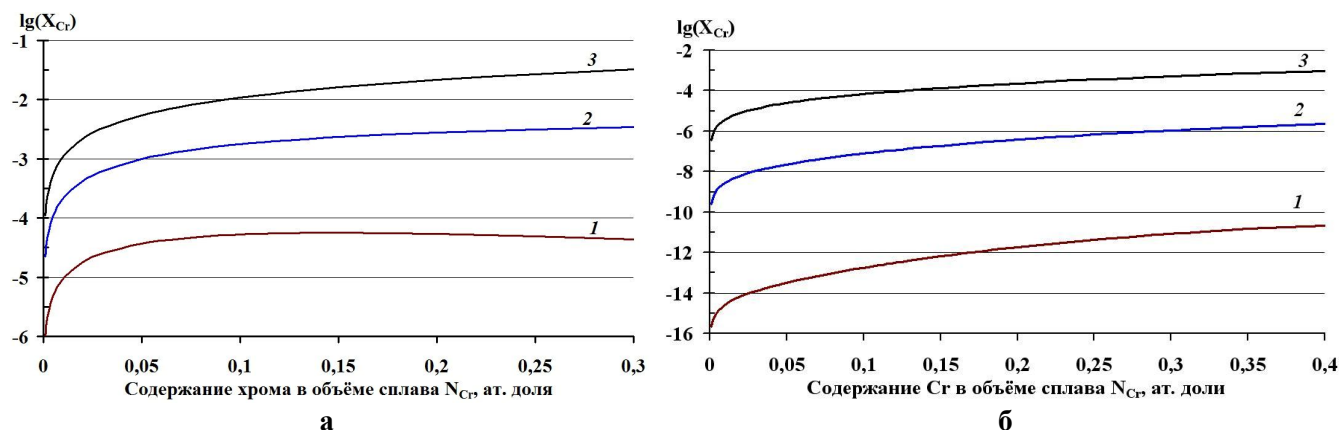


Рис. 2. Зависимость теоретической величины адсорбции атомов хрома X_{Cr} (мольн. доля) в поверхностном слое Fe-Cr (а) и Ni-Cr (б) сплавов от содержания хрома в объёме сплава N_{Cr} при различных температурах: 1 – 298 К; 2 – 573 К; 3 – 1103 К.

Определив равновесное состояние поверхности сплава, состав пассивной плёнки вычисляли исходя из термодинамического равновесия реакции (2), т.е. при значении изменения энергии

Гиббса равной нулю. При этом учитывали, что энергия образования **переходного** слоя плёнки $\Delta G_{T,S}$ представляет собой сумму энергии Гиббса термохимической реакции ΔG_T и поверхностной энергии Гиббса сплава $\Delta G_{S,r}$, включающую в себя энергию адсорбции атомов компонентов в поверхностном слое $\Delta G_{ad,r}$ и энергию обновления поверхности в результате окисления $\Delta G_{S,a}$:

$$\Delta G_{T,S} = \Delta G_T + \Delta G_{S,r} = \Delta G_T + \Delta G_{ad,r} + \Delta G_{S,a} \quad (6a)$$

$$\Delta G_{S,a} = 3X_{Fe}\bar{\Delta G}_{S,Fe} - 2X_{Cr}\bar{\Delta G}_{S,Cr} \quad (6б)$$

$$\Delta G_{ad,r} = RT \ln \left(\frac{a_{Fe(S)}^3}{a_{Cr(S)}^2} \cdot \frac{a_{Fe(b)}^3}{a_{Cr(b)}^2} \right) \quad (6в)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_{Cr_2O_3}^0 - 3\Delta G_{FeO}^0 + RT \ln \frac{a_{Cr_2O_3} \cdot a_{Fe(b)}^3}{a_{FeO}^3 \cdot a_{Cr(b)}^2} \quad (6г),$$

где: $a_{Cr(S)}$ и $a_{Fe(S)}$ – активности хрома и железа в поверхностном слое сплава;
 $a_{Cr(b)}$ и $a_{Fe(b)}$ – активности хрома и железа в объёме (bulk) сплава;
 $a_{Cr_2O_3}$ и a_{FeO} – активности оксидов хрома и железа в пассивной плёнке;
 $\bar{\Delta G}_{S,Cr}$ и $\bar{\Delta G}_{S,Fe}$ – парциальные поверхностные энергии хрома и железа в сплаве (из (4)).

При подстановке всех составляющих в уравнение равновесия $\Delta G_{T,S} = 0$, получили формулу, в которой неизвестными являются активности оксидов хрома и железа в пассивной плёнке.

$$RT_1 \ln \frac{a_{FeO}^3}{a_{Cr_2O_3}} = \Delta G_{Cr_2O_3}^0 - 3\Delta G_{FeO}^0 + 2\Delta G_{S,Cr}^0 - 3\Delta G_{S,Fe}^0 + RT_2 \ln \frac{a_{Fe(S)}^3}{a_{Cr(S)}^2} + \Delta G_{S,a} \quad (7)$$

В этом выражении T_1 относится к температуре среды, а T_2 к температуре закалки сплава. Поверхностную активность атомов Fe и Cr рассчитывали через уравнение $a_{i(S)} = \gamma_{i(S)}X_i$, где $\gamma_{i(S)}$ определяли из ранее вычисленных значений $\bar{\Delta H}_i$, используя формулу:

$$\bar{\Delta H}_{i(S)} = RT \ln \gamma_{i(S)} \quad (7a)$$

Коэффициенты активностей FeO и Cr_2O_3 в тонкой пассивной плёнке неизвестны, поэтому, в конечном итоге, состав плёнки уравнении (7) рассматривали приближении идеального раствора. Данные о составе пассивной плёнки представлены в виде зависимости **катионной доли** хрома во внутреннем слое плёнки от содержания хрома в сплаве (рис. 3). Как следует из рисунка, повышение объёмной концентрации хрома до 10-12 ат.% приводит к резкому обогащению переходного слоя оксидом хрома (70-90%). Дальнейшее увеличение концентрации хрома приводит к незначительному росту коррозионной стойкости сплава.

Результат расчёта по разрабатываемой модели находятся в хорошей корреляции с многочисленными данными по составу плёнок при комнатной температуре (рис. 3), в то время как расчёт по традиционной плёночной модели даёт некорректный результат (кривая 1'). Резкое повышение в переходном слое содержания Cr_2O_3 (рис. 3а, кривая 1) придаёт ему защитные свойства, и он становится барьерным, что соответствует росту коррозионной стойкости сплава.

При окислении Fe-Cr сплава в воде высоких параметров, т.е. с повышением температуры среды, степень обогащения пассивной плёнки хромом уменьшается (рис. 4а). Это связано, прежде всего, с тем, что с повышением температуры уменьшение по модулю значения $\Delta G_{Cr_2O_3}^0$ происходит сильнее, чем ΔG_{FeO}^0 , и величина правой части уравнения (7) увеличивается, что приводит к сдвигу равновесия (2) в сторону образования оксида железа.

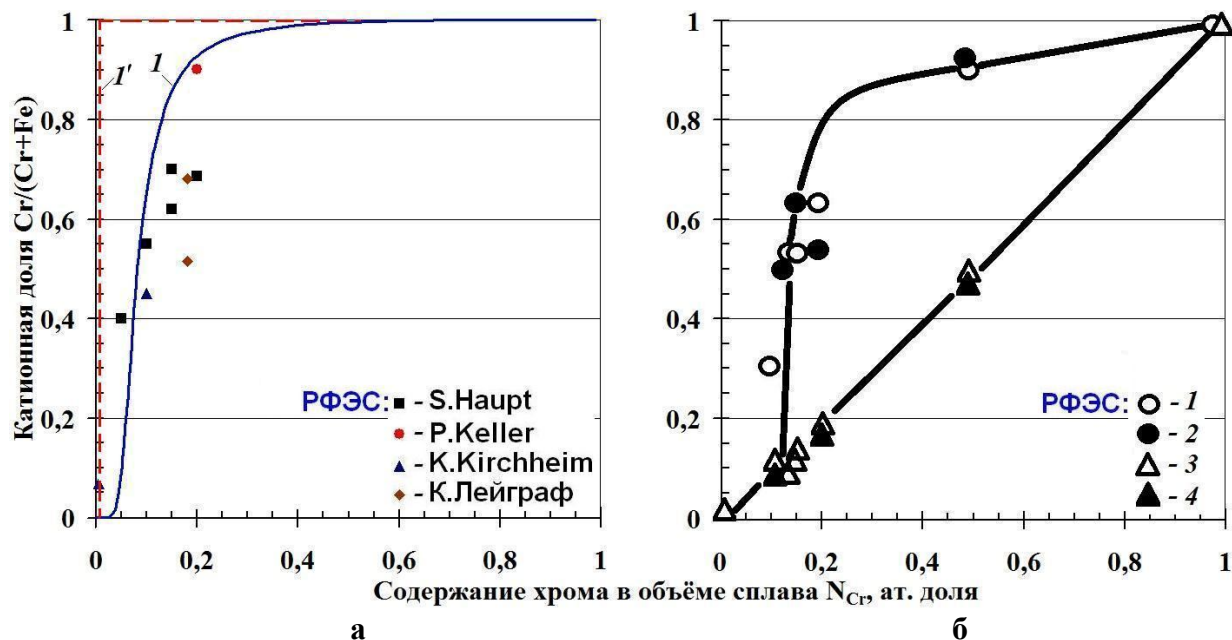


Рис. 3. Катионная доля $Cr^{3+}/(Cr^{3+} + Fe^{2+})$ в переходном слое плёнки в зависимости от содержания хрома в сплаве Fe-Cr при 25 °С: а – расчёт по плёночной (1) и разрабатываемой (1') модели в сравнении с данными РФЭС; б – Катионная доля Cr в пассивной плёнке (1, 2) и атомная доля Cr в поверхности сплава, прилегающей к плёнке (3, 4). Данные РФЭС Asami K., Hashimoto K., Shimodaira S.

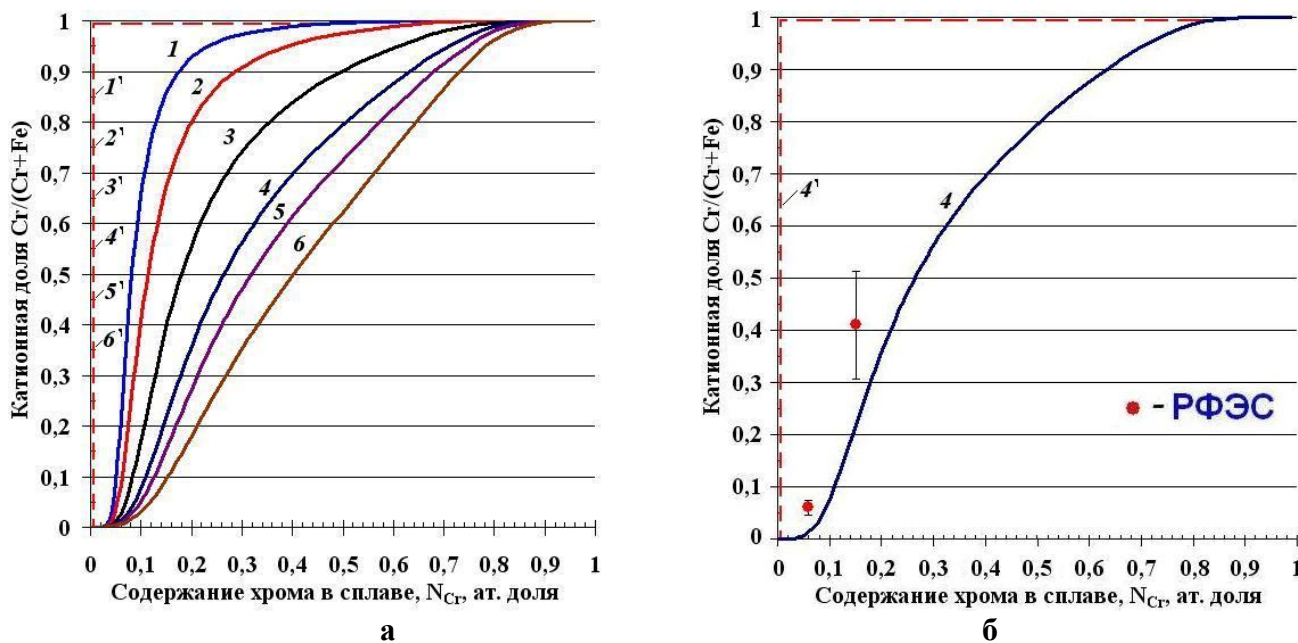


Рис. 4. Катионная доля $Cr^{3+}/(Cr^{3+} + Fe^{2+})$ в переходном слое плёнки в зависимости от содержания хрома в сплаве Fe-Cr. Расчёт по плёночной (n') и разрабатываемой (n) модели для различных температур (а) и в сравнении с данными РФЭС плёнок на Fe-6Cr и Fe-15Cr в воде высоких параметров при 280 °С, 65 атм. (б). Температуры: 1 – 25 °С; 2 – 100 °С; 3 – 200 °С; 4 – 280 °С; 5 – 320 °С; 6 – 374 °С.

Знание состава плёнки позволило провести расчёт значений Фладе-потенциала сплава $E_{F,a}$, который в общем виде зависит от его значений для чистых металлов $E_{F(S)}^0(Fe/FeO)$ и $E_{F(S)}^0(Cr/Cr_2O_3)$, доли оксидов на границе сплав/плёнка N_{FeO} и $N_{Cr_2O_3}$, температуры и pH раствора:

$$E_{F,a} = N_{FeO} \left[E_{F(S)}^0(Fe/FeO) + \frac{RT}{6F} \ln a_{FeO}^3 \right] + N_{Cr_2O_3} \left[E_{F(S)}^0(Cr/Cr_2O_3) + \frac{RT}{6F} \ln a_{Cr_2O_3} \right] + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (8)$$

Решение уравнения (8) позволило получить значение $E_{F,a}$ для выбранных условий (рис. 5). Стоит отметить противоположное влияние температуры и pH: повышение температуры смещает значения $E_{F,a}$ в положительную сторону, а увеличение pH в отрицательную. Как и следовало ожидать, увеличение содержания хрома в сплаве и рост содержания оксида хрома в плёнке приводит к монотонному смещению значений $E_{F,a}$ в отрицательную сторону.

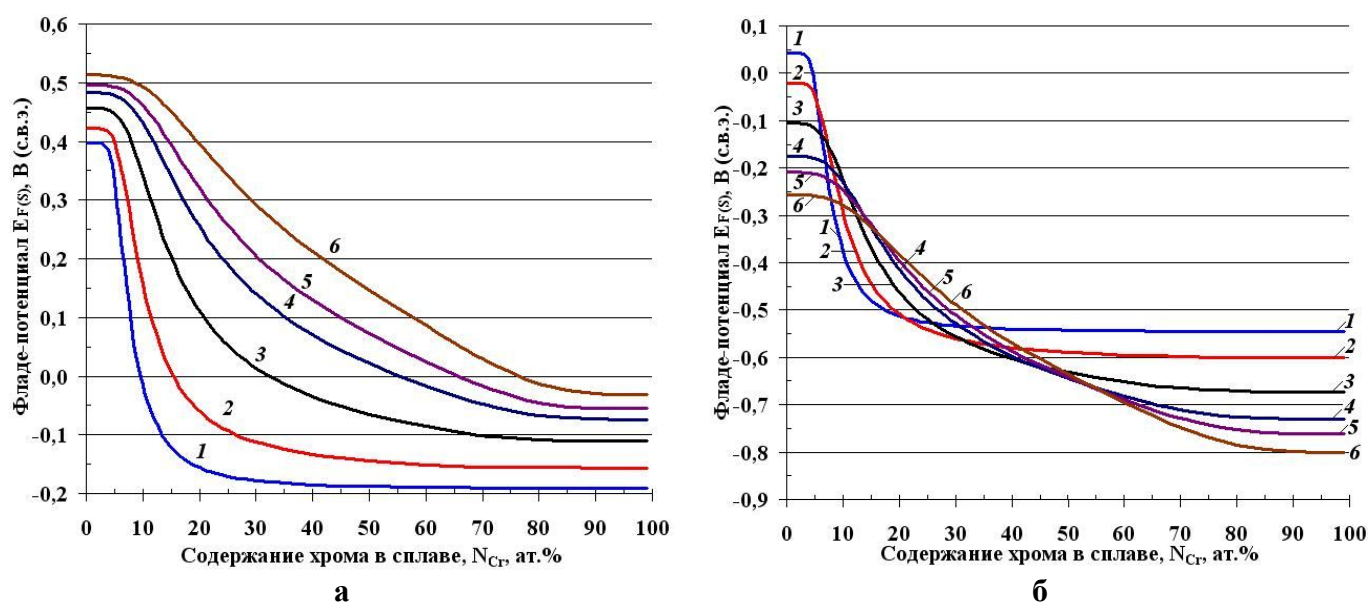


Рис. 5. Зависимость теоретически рассчитанных значений Фладе-потенциала сплава Fe-Cr от содержания хрома в сплаве: а – pH = 0; б – pH = 6. Температуры: см. рис. 4.

Глава 6. Экспериментальное изучение состава и Фладе-потенциалов пассивных плёнок на бинарных Fe-Cr сплавах в водных растворах.

Сведений о составе пассивных плёнок на Fe-Cr сплавах, сформированных при комнатной температуре в литературе достаточно много (рис. 3). Чтобы оценить эффективность расчётной модели в воде высоких параметров мы провели методом РФЭС оценку состава пассивных плёнок, сформированных на сплавах Fe-Cr с 6 и 15% Cr при 280 °C (P = 65 атм) в течение 25 часов. Анализ показал хорошую корреляцию экспериментальных данных с рассчитанными значениями по разрабатываемой модели (рис. 4б).

Для экспериментальной проверки теоретически рассчитанных Фладе-потенциалов электрохимическими методами получены данные о критических потенциалах пассивации E_{II}^{Kp} , активации E_A^{Kp} и начала активации $E_{H.A.}$ Fe-Cr сплавов. Данные разных методов хорошо коррелируют между собой и удовлетворяют результатам расчёта (рис. 6). Основная часть значений

критических потенциалов смещена в положительную сторону относительно расчётной кривой, что указывает на участие в формировании суммарного скачка потенциала (E_{Σ}), согласно (2), не только внутренних, но и внешних слоёв пассивной плёнки, обогащённой оксидами железа. Значения E_A^{Kp} наиболее близки к рассчитанным теоретически значениям E_F Fe-Cr сплавов, что связано с различным характером процессов пассивации и активации сплава.

Анализ электрохимического поведения Fe-Cr сплавов в зависимости от состава проводили по данным статистически обработанных поляризационных кривых (около 20 на каждый сплав).

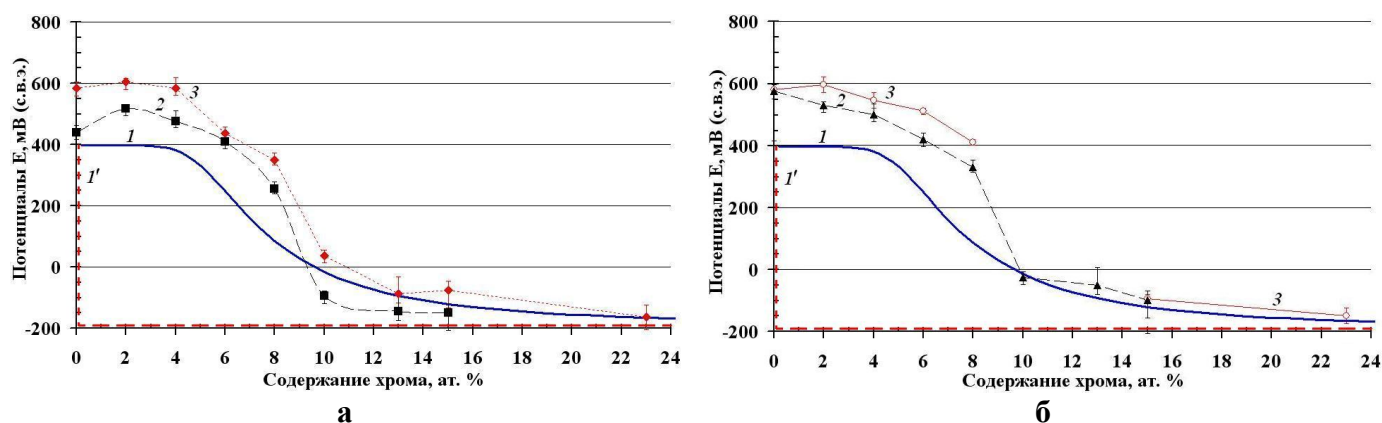


Рис. 6. Зависимости критических потенциалов от содержания хрома в Fe-Cr сплаве: теоретические Фладе-потенциалы по разрабатываемой (1) и плёночной (1') модели; экспериментальные критические потенциалы: а – активации (2) и пассивации (3); б – начала активации, определённые потенциодинамическим методом (2) и методом последовательных приближений (3).

Потенциалы характерных для чистого железа самопроизвольных осцилляций на анодной поляризационной диаграмме (рис. 7а, $E_1 = 390 \pm 42$ мВ и $E_2 = 491 \pm 48$ мВ), а также потенциал полной активации при обратном ходе кривой (рис. 6а, $E_A^{Kp} = 430 \pm 20$ мВ), согласно расчёту (табл. 1), соответствует образованию промежуточного слоя оксида, по составу близкого к FeO.

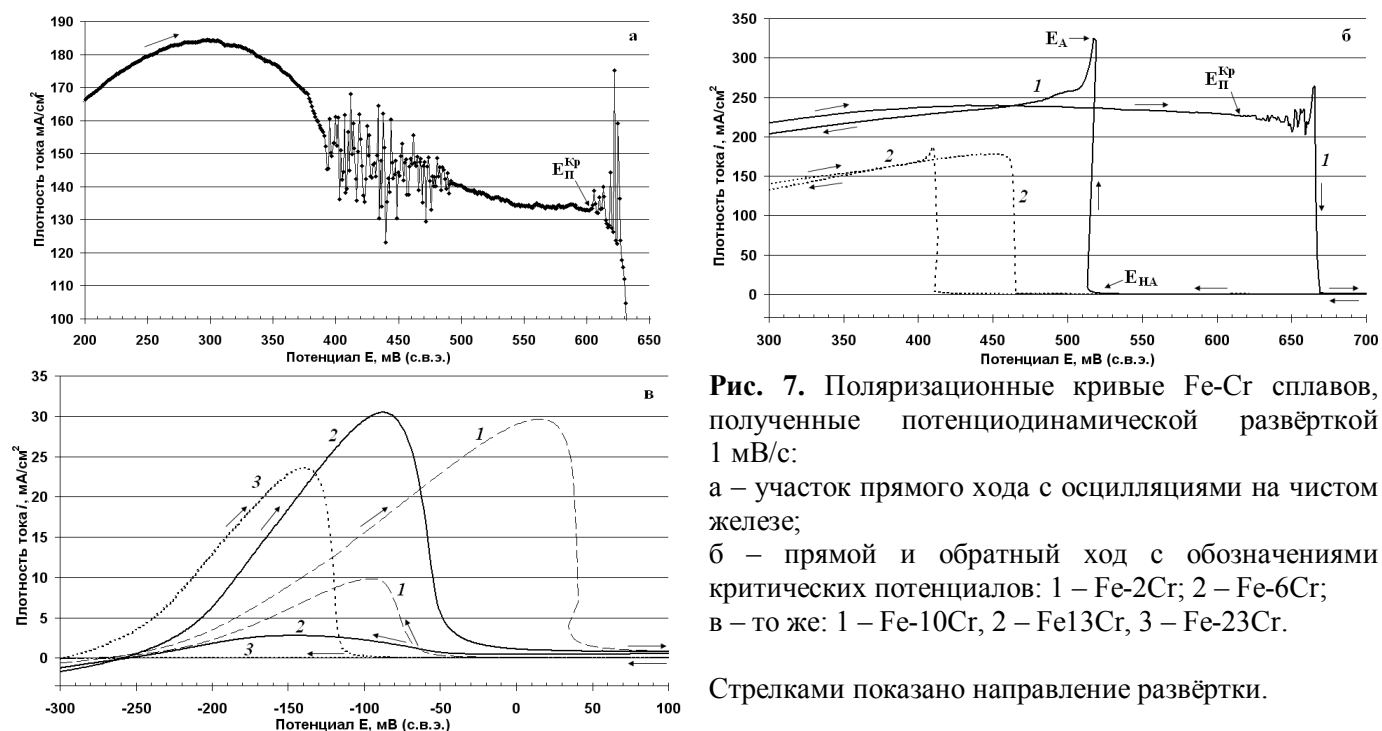


Рис. 7. Поляризационные кривые Fe-Cr сплавов, полученные потенциодинамической развёрткой 1 мВ/с: а – участок прямого хода с осцилляциями на чистом железе; б – прямой и обратный ход с обозначениями критических потенциалов: 1 – Fe-2Cr; 2 – Fe-6Cr; в – то же: 1 – Fe-10Cr, 2 – Fe-13Cr, 3 – Fe-23Cr.

Стрелками показано направление развёртки.

Окончание осцилляций на анодной кривой (рис. 7а) отвечает формированию на слое FeO более стабильного в данных условиях оксида Fe₃O₄. Полной пассивации железа предшествует вторая область осцилляций тока, что связано уже непосредственно с образованием защитных высших оксидов железа типа Fe₂O₃ (рис. 7а).

Для сплавов Fe-Cr с малым содержанием хрома (рис. 7б) колебания тока характерны только при потенциалах активно-пассивного перехода. При этом процесс пассивации для сплава с 2% Cr требует большей поляризации, чем для чистого железа – E_{II}^{Kp} смещён в положительную сторону (рис. 6а), что подтверждает данные об отрицательном влиянии малых добавок хрома на стойкость сплава. Для Fe-4Cr E_{II}^{Kp} в пределах ошибки совпадает с данными для Fe как на потенциодинамических кривых, так и на кривых отключения (рис. 8а); плотности тока при потенциалах E_{II}^{Kp} и E_A^{Kp} одного порядка ($200 \div 300 \text{ мА/см}^2$). Всё это указывает на то, что в данных Fe-Cr сплавах вклад оксидов хрома в пассивную плёнку незначителен пассивация осуществляется за счёт образования внешнего слоя Fe₂O₃.

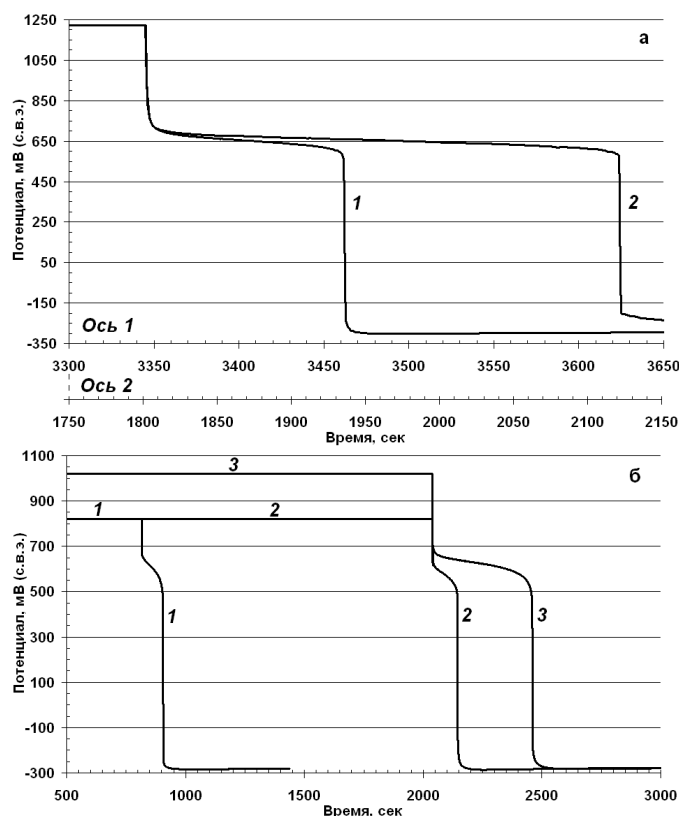
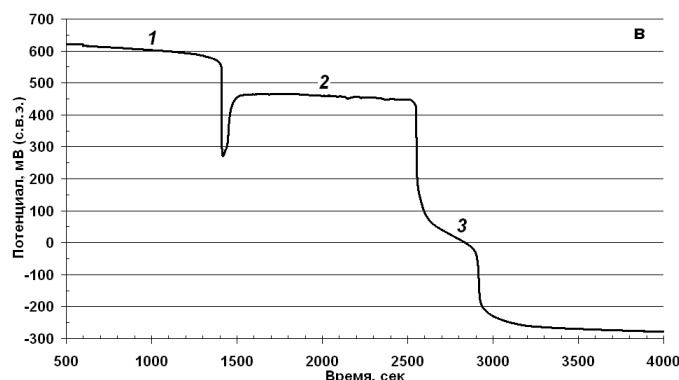


Рис. 8. Активация Fe-Cr сплавов методом отключения анодной поляризации $E(\tau)$ после выдержки при потенциале E :

а – Fe-4Cr: 1 – предварительное активное растворение + $E = 1222 \text{ мВ}$, 30 мин (Ось 1), 2 – $E = 1222 \text{ мВ}$, 30 мин (Ось 2);
б – Fe-6Cr: 1 – $E = 822 \text{ мВ}$, 10 мин, 2 – $E = 822 \text{ мВ}$, 30 мин, 3 – $E = 1022 \text{ мВ}$, 30 мин;
в – Fe-13Cr: $E = 622 \text{ мВ}$, 10 мин.: 1,2,3 – площадки потенциалов.



Начиная с концентрации в сплаве 6% Cr, колебаний тока при пассивации уже не наблюдается, критический ток пассивации уменьшается (рис. 7б). При этом значения критических потенциалов смещаются в отрицательную сторону (рис. 6, 7б, 8б). То есть, начиная с 6% Cr в сплаве, оксид хрома в составе пассивной плёнки оказывает более ощутимое влияние на коррозионную стойкость сплава. У сплавов с 10% хрома и выше анодные кривые поляризации прямого и обратного хода имеют плавный характер с существенным различием токов при потенциалах E_{II}^{Kp} и E_A^{Kp} (рис. 7в), а метод отключения поляризации позволяет зафиксировать

внутренний (переходный) слой пассивной плёнки, обогащённый оксидом хрома (рис. 8в). Активации сплава с 23% Cr не происходит даже при уменьшении скорости развёртки потенциала с 1 до 0,01 мВ/с.

С учётом преимуществ и недостатков классических способов экспериментального определения потенциалов активации сплавов, нами разработан новый метод – последовательных приближений. Суть метода заключается в потенциостатических выдержках в области потенциалов предполагаемой активации. В качестве показателя состояния поверхности принято изменение направления тока во времени при данном потенциале. Применение данного метода позволило решить задачу корректного определения $E_{НА}$ сплавов с 15 и 23% Cr и стали 08X18H10T.

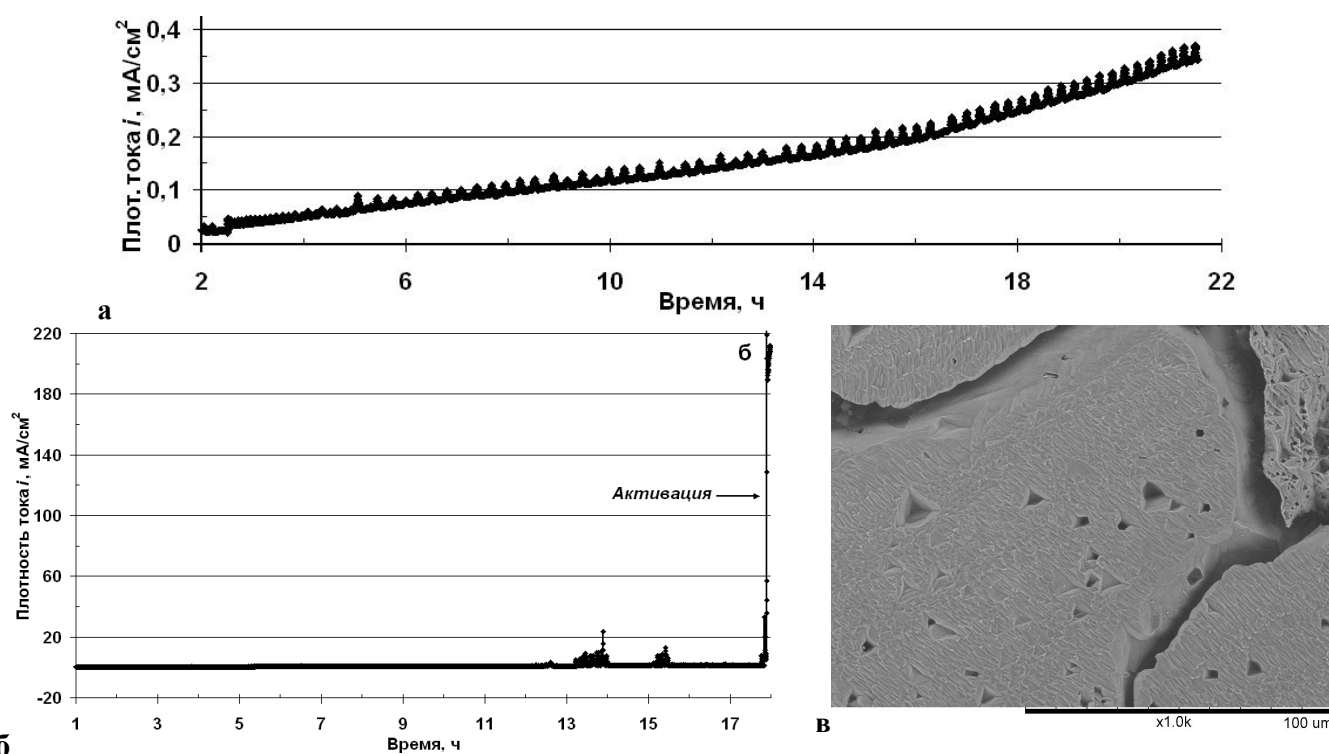


Рис. 9. Пример метода последовательных приближений:
а – кривая «плотность тока – время» при $E = -58$ мВ (предположительная активация) сплава Fe-15Cr;
б – активация Fe-6Cr при выдержке при потенциале $E = 502$ мВ;
в – микрофотография поверхности образца после выдержки при потенциале $E = -58$ мВ (увеличение 1000).

Приближение потенциала выдержки к $E_{НА}$ (из пассивной области), приводит к увеличению времени до полного растворения плёнки и начала активного растворения сплава (рис. 9б). При этом заметнее роль границ зёрен и дефектов в активации поверхности. Например, при выдержке сплава Fe-15Cr при потенциале $E = -58$ мВ видимой активации не происходит – за 20 часов выдержки плотность тока достигла всего $0,35 \text{ mA/cm}^2$, а кривая $i(\tau)$ имеет осциллирующий характер и на плато не выходит (рис. 9а). Осмотр поверхности образца после эксперимента на электронном сканирующем микроскопе показал, что границы зёрен очень сильно растравлены (рис. 9в). Также видны ямки травления – следы выхода дислокаций на поверхность.

Эффект влияния границ зёрен на защитные свойства плёнки разрабатываемая модель не описывает – согласно её положениям поверхность сплава предполагается атомногладкой.

Глава 7. Особенности термодинамической модели формирования пассивной плёнки на бинарных Ni-Cr сплавах в водных растворах

Расчёт состава переходного слоя пассивной плёнки на сплавах Ni-Cr проводили по аналогичной формуле (7). Поверхностная энергия никеля меньше, чем железа, поэтому обеднение поверхностного слоя хромом сказывается на много сильнее (рис. 2б). Это приводит к меньшей степени обогащения переходного слоя оксидом хрома по сравнению Fe-Cr сплавами (рис. 3 и 10).

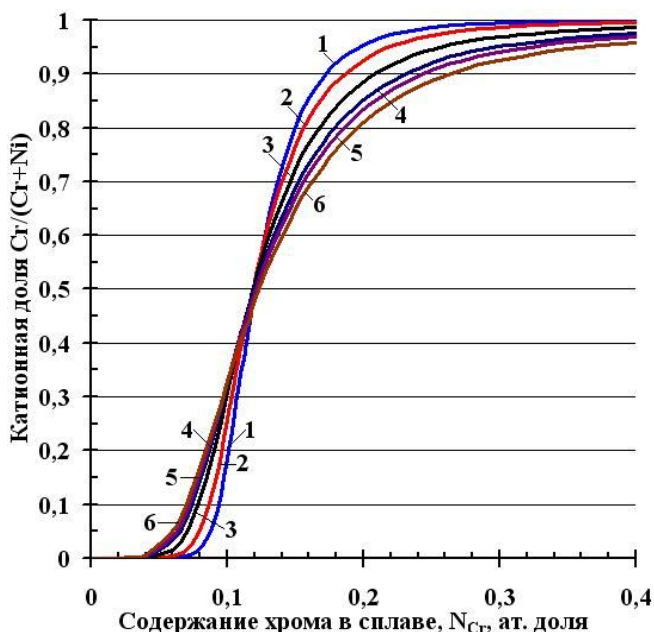


Рис. 10. Зависимость катионной доли $\text{Cr}^{3+}/(\text{Cr}^{3+}+\text{Ni}^{2+})$ в пассивной плёнке от содержания хрома в Ni-Cr сплаве, рассчитанная по разрабатываемой модели, в Температуры: см. рис. 4.

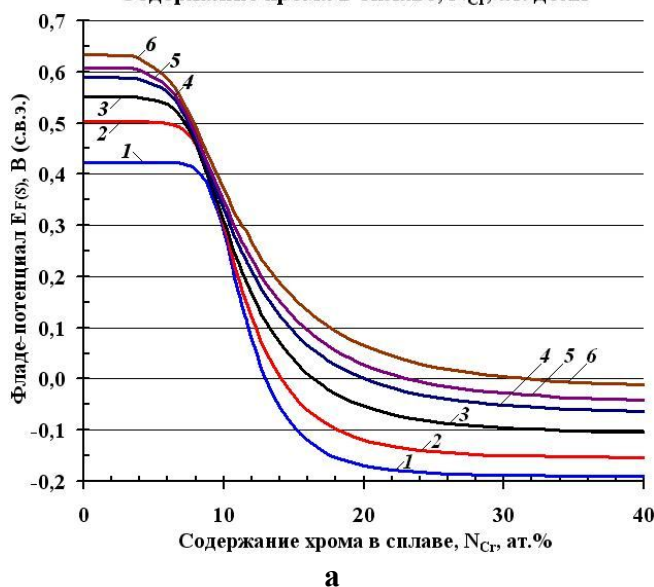
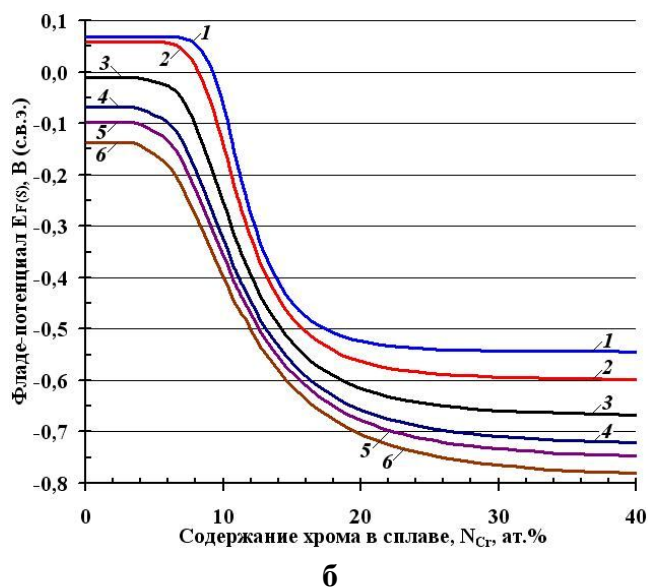


Рис. 11. Зависимость теоретически рассчитанных значений Фладе-потенциала Ni-Cr сплава от содержания хрома в сплаве: а – pH = 0; б – pH = 6 Температуры: см. рис. 4.



Твёрдые растворы Ni-Cr сплавов, в отличие от Fe-Cr, распространяются не на всю область фазовой диаграммы, а до 40% Cr, поэтому надёжные термодинамические данные и весь последующий расчёт относятся только к этой области концентраций. У Cr и Ni разные типы решёток и чтобы использовать данные ΔG_s^0 для чистых металлов, поверхностную энергию $\Delta G_{s, Cr}^0$ рассчитали для гипотетической γ (ГЦК)-структуры хрома. Известно, что фазовый переход Cr из α (ОЦК)-структуры в γ (ГЦК)-структуру должен сопровождаться возрастанием энергии Гиббса:

$$\Delta G_{Cr}^0 (\alpha \rightarrow \gamma) = 10460 + 0,6276 \cdot T \quad (9)$$

При расчёте парциальной энтальпии образования твёрдого раствора по теории регулярных растворов, согласно соотношениям (4) и (5), коэффициент межатомного взаимодействия Cr и Ni в твёрдом растворе задаётся эмпирической формулой:

$$\alpha \approx 10^3(62 \cdot N_{Cr} - 25) \quad (10)$$

Влияние температуры на состав пассивного слоя на Ni-Cr сплавах и Фладе-потенциала проявляется в меньшей степени в отличие от Fe-Cr сплавов (рис. 10, 11), что позволяет прогнозировать их большую стабильность при изменениях температуры.

Область обогащения пассивной плёнки оксидом хрома (90-100%) при увеличении содержания хрома в Ni-Cr сплаве (рис. 10) вполне соответствует составам промышленных сплавов (16-20% Cr), которые используются в высокотемпературной воде, а также результатам РФЭС пассивных плёнок по зарубежным данным (рис. 12).

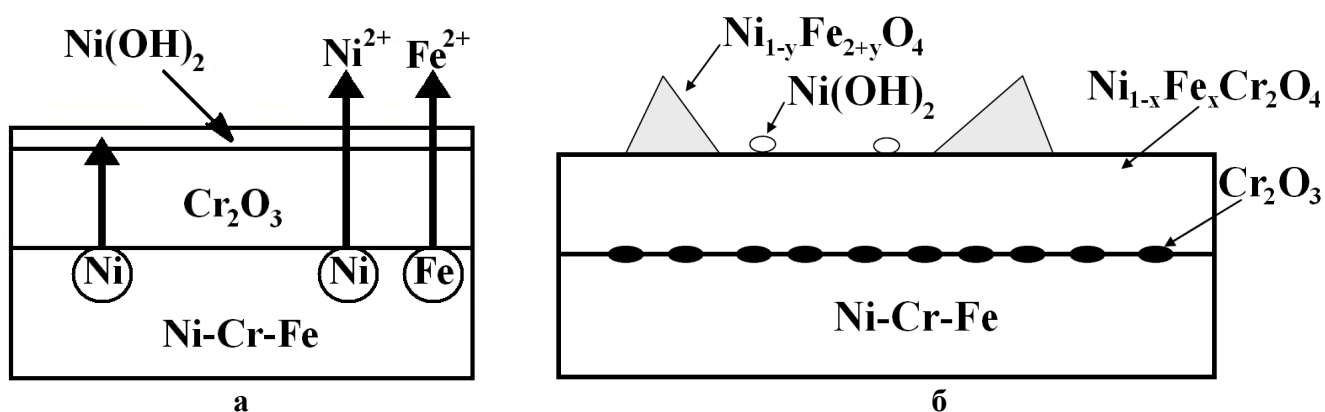


Рис. 12. Модельная схема образования пассивного слоя на поверхности Ni-Cr-Fe сплава Machet A., Galtayries A., Zanna S. (а) и Marchetti I., Perrin S., Wouters Y. (б).

Глава 8. Экспериментальное изучение состава и Фладе-потенциалов пассивной плёнки на бинарных Ni-Cr сплавах в водных растворах

Сравнение теоретически рассчитанных значений Фладе-потенциала с экспериментальными данными показало более существенное отклонение для Ni-Cr сплавов (рис. 13) по сравнению аналогичной зависимостью для Fe-Cr сплавов (рис. 6). Мы предложили возможные причины этих отклонений.

Во-первых, электрохимическое поведение сплавов зависит от природы твёрдых растворов. Известно, что сплавы Fe-Cr характеризуются очень слабым атомным взаимодействием, которое, в частности, приводит к расслоению растворов на диаграмме состояния: коэффициент межатомного взаимодействия Cr и Fe в твёрдом растворе α (5) зависит только от температуры. В системе Ni-Cr атомы характеризуются сильным взаимодействием: коэффициент α (10) возрастает с увеличением содержания хрома в сплаве. Указанное различие объясняет более низкие скорости активного растворения Ni-Cr сплава по сравнению с Fe-Cr (рис. 14).

Во-вторых, пассивная плёнка может состоять не только из твёрдых растворов оксидов, но

также из их соединений типа шпинелей. Сравнение кривых Fe-Cr и Ni-Cr сплавов показало, что с увеличением содержания хрома область активации Fe-Cr сплавов разделяется на две составляющие: основную, смещённую в отрицательную сторону – зону потенциалов хрома, и небольшой пик растворения в области потенциалов железа (рис. 14). В то же время у Ni-Cr сплавов участок активного растворения остаётся в области потенциалов никеля при небольшом увеличении «хромовой» составляющей. Мы рассчитали вклад образующейся шпинели во Фладе-потенциал сплава и выяснили, что при максимальном содержании шпинели в плёнке в сплаве с 11,65 ат.% Cr, он крайне незначителен.

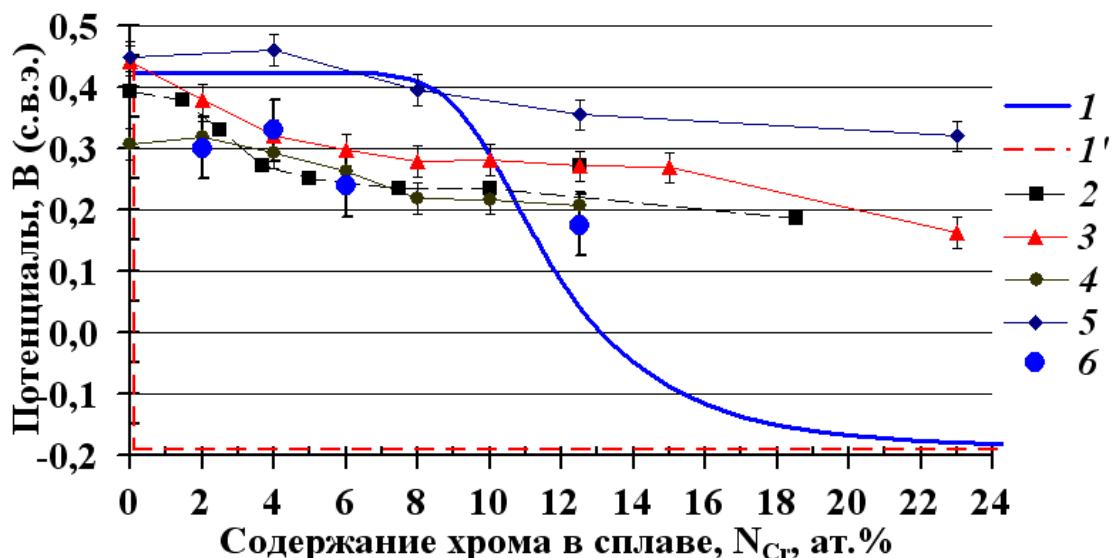


Рис. 13. Зависимость Фладе-потенциалов Ni-Cr сплавов, рассчитанных по разрабатываемой (1) и традиционной (1') модели от содержания хрома в сплаве в сравнении с экспериментальными данными: 2 – E_{II}^{Kp} (А.М. Сухотин); 3 – E_{II}^{Kp} (ПД); 4 – E_A^{Kp} (ПД); 5 – E_A^{Kp} (МПП); 6 – значения E_F , рассчитанные по данным РФЭС плёнки.

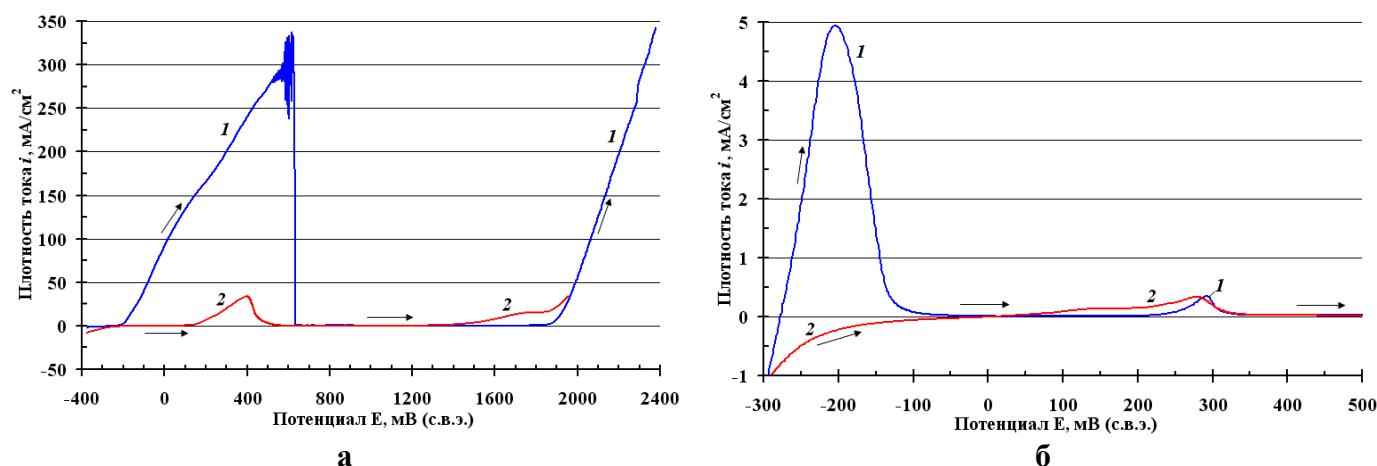


Рис. 14. Поляризационные кривые Fe-Cr и Ni-Cr сплавов, полученные потенциодинамической развёрткой 1 мВ/с: а – сплавы с 4 ат.% Cr: 1 – Fe-4Cr; 2 – Ni-4Cr; б – сплавы с 23 ат.% Cr: 1 – Fe-23Cr; 2 – Ni-23Cr. Стрелками показано направление развёртки.

Анализ химического состава пассивных плёнок на выбранных Ni-Cr сплавах методом РФЭС показал, что плёнка действительно имеет двухслойную структуру. Подставив в расчёт Фладе-потенциала реальный состав внешнего слоя пассивной плёнки, были получены значения $E_{F,a}$, которые оказались в области точек экспериментальных критических потенциалов (рис. 13).

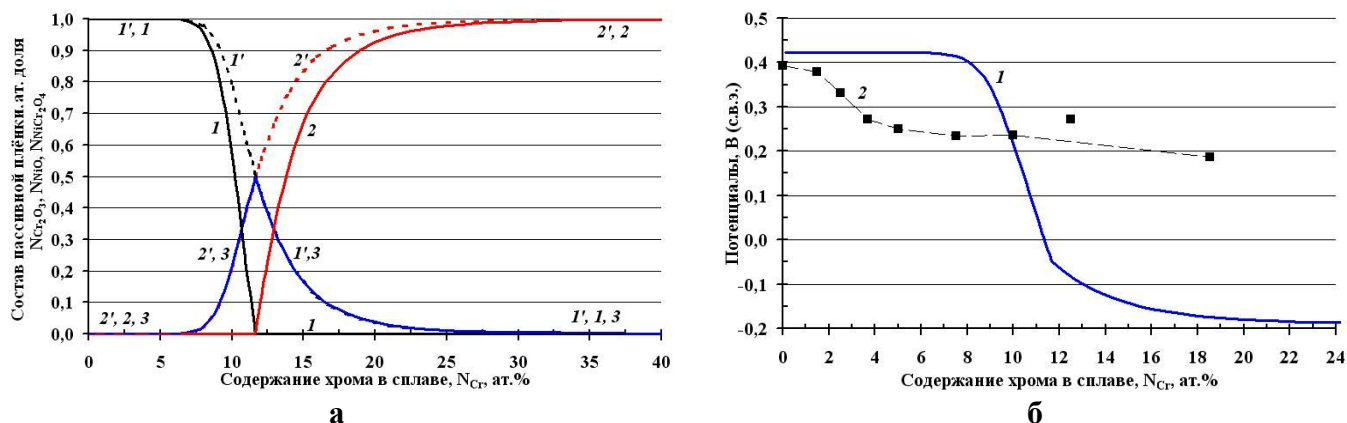
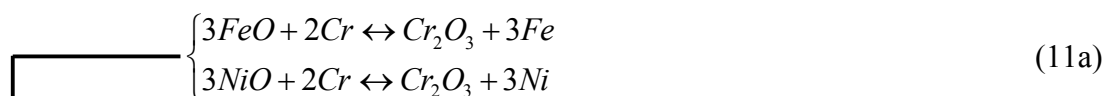


Рис. 15. а – Теоретическая зависимость состава пассивной плёнки от содержания хрома в сплаве Ni-Cr без учёта (1' 2') и с учётом образования шпинели (1, 2, 3). 1, 1' – NiO; 2, 2' – Cr₂O₃; 3 – NiCr₂O₄.

б – Зависимость теоретической величины $E_{F,a}$ Ni-Cr сплава (1) от содержания хрома в сплаве, рассчитанная с учётом образования шпинели в сравнении с аналогичной экспериментальной зависимостью критического потенциала пассивации (2) в 0,5 М Н₂SO₄ при 25 °С, pH = 0 по данным А.М. Сухотина.

Глава 9. Развитие термодинамической модели формирования пассивной плёнки на тройные Fe-Ni-Cr сплавы в водных растворах

Очевидно, что расчёт тройной и более сложных систем сводится к решению систем уравнений равновесия между компонентами сплава для определения состава поверхностного слоя, а затем и равновесия процессов образования пассивных плёнок на каждом из компонентов:



$$\begin{cases} X_{Cr}/X_{Fe} = f\{N_{Me}, \Delta G_{S,Me}, T_{зак}\} \\ X_{Cr}/X_{Ni} = f\{N_{Me}, \Delta G_{S,Me}, T_{зак}\} \\ X_{Fe} + X_{Ni} + X_{Cr} = 1 \end{cases} \quad (11б)$$

$$\begin{cases} N_{FeO}/N_{Cr_2O_3} = f\{X_{Me}, \Delta G_{S,Me}, T_{зак}, T_{воды}\} \\ N_{NiO}/N_{Cr_2O_3} = f\{X_{Me}, \Delta G_{S,Me}, T_{зак}, T_{воды}\} \\ N_{FeO} + N_{NiO} + N_{Cr_2O_3} = 1 \end{cases} \quad (11в)$$

Стоит отметить, что на данный момент нет достоверных сведений о величинах парциальных энтальпий смешения многокомпонентных систем, поэтому приближение идеальных растворов при решении уравнений (4) в сложной системе приводит к упрощённому виду выражений (11б).

Согласно расчёту (11), параметры применения сплавов Fe-Ni-Cr (состав, температуры закалки и эксплуатации) соответствуют повышению содержания хрома на поверхности сплава (табл. 2). В результате, состав пассивной плёнки состоит преимущественно из оксида хрома. Это является одной из причин более высокой коррозионной стойкости Fe-Ni-Cr сплавов по сравнению с нержавеющей хромистыми сталями с равным содержанием хрома.

Таблица 2. Содержание Fe, Ni и Cr в поверхностном слое сплава в зависимости от их объёмного содержания для температуры закалки 1050 °С.

Сплав	Содержание компонентов, ат. %						Состав внутр. слоя пассивной плёнки
	в объёме сплава			в поверхностном слое			
	Fe	Ni	Cr	Fe	Ni	Cr	
X18H10	71,37	9,41	19,22	33,42	66,03	0,55	Cr ₂ O ₃
X20H19	61,00	17,30	21,70	18,97	80,62	0,41	Cr ₂ O ₃
600	9,00	73,00	18,00	0,82	99,09	0,10	Cr ₂ O ₃
690	10,09	58,41	31,51	1,14	98,65	0,22	Cr ₂ O ₃

Глава 10. Экспериментальное изучение состава и Фладе-потенциалов пассивной плёнки на тройных Fe-Ni-Cr сплавах в водных растворах

Анализ РФЭС пассивных плёнок, сформированных на стали 08X18H10T в 0,5 М серной кислоте при 25 °С показал наличие слоя, который состоит практически на 100% из оксида Cr₂O₃. Гравиметрический анализ стали 08X18H10T в течение 1000 часов испытаний в воде высоких параметров при температуре 280 и 320 °С показал хорошую стойкость стали в данных условиях в результате образование защитных плёнок.

В литературе известны две модели формирования пассивной плёнки при окислении в воде высоких параметров (рис. 12). Результаты расчёта по (11) согласуются с моделью Machet, согласно которой внутренний слой пассивной плёнки состоит из оксида хрома (рис. 12а).

Однако есть все основания полагать, что при окислении промышленной стали 08X18H10T эффект влияния границ зёрен на защитные свойства плёнки будет сказываться сильнее, чем для модельных сверхчистых сплавов Fe-Cr и Ni-Cr (рис. 9в). Этому способствуют многочисленные примеси, в частности, довольно большое количество углерода, серы и фосфора. В предельном случае, сталь обладает склонностью к межкристаллитной коррозии (МКК).

Для оценки влияния границ зёрен на защитные свойства пассивной плёнки проведено комплексное изучение свойств стали 08X18H10T в различных состояниях склонности к МКК. Для этой цели были получены образцы стали в исходном состоянии поставки и с различной термообработкой: варьировалась температура закалки и время провоцирующего нагрева при 650 °С. Склонность к МКК оценивали различными методами по ГОСТ 6032-2003 и ГОСТ 9.914-91. Затем локальным методом Оже-спектроскопии проводили сравнительный элементный анализ пассивной плёнки в области тела и границы зёрен, который показал различие в химическом составе плёнки в зависимости от её расположения на образце.

Проведённые исследования в совокупности с электрохимическими данными позволяют заключить, что для полного прогноза стойкости промышленных сплавов в перспективе необходимо учитывать влияние границ зёрен на качество формирующейся пассивной плёнки.

Выводы

- 1) Разработана термодинамическая модель формирования пассивной плёнки на сплавах Fe-Cr и Ni-Cr в водных растворах на основе концепции влияния поверхностной энергии металла на его химическое сродство к кислороду воды. На базе программного обеспечения Microsoft Excel, созданы программы, которые позволяют рассчитывать химический состав пассивных плёнок и Фладе-потенциал сплава в зависимости от его состава, температуры термообработки, температуры водной среды (от 0 до 374 °C), pH среды.
- 2) Установлено формирование переходного слоя между металлом и плёнкой, с составом на железе, никеле и хrome близкого к оксидам FeO, NiO и Cr₂O₃ при окислении в водном растворе с pH = 0.
- 3) Показано, что учёт поверхностной энергии компонентов сплавов Fe-Cr и Ni-Cr объясняет понижение энергии поверхностных атомов хрома (эффект отрицательной адсорбция атомов хрома). Понижение реакционной способности хрома приводит к увеличению возможности образования оксидов железа или никеля.
- 4) Показано сильное обогащение оксидом хрома внутреннего (переходного) слоя пассивной плёнки, прилегающего к Fe-Cr и Ni-Cr сплавам, при содержании 10 – 20 ат.% хрома в сплаве, что хорошо согласуется с результатами анализа состава пассивных плёнок физическими методами и трактуется в литературе как эмпирическое правило n/8. При этом экспериментально обнаруживается наличие внешнего слоя пассивной плёнки, влияние которого незначительно для Fe-Cr сплавов и вносит существенный вклад в защитные свойства Ni-Cr сплавов.
- 5) Из результатов теоретического и экспериментального рассмотрения Фладе-потенциалов сплавов следует, что для Fe-Cr критические потенциалы имеют хорошую корреляцию с составом внутреннего слоя пассивной плёнки, обогащённого оксидом Cr₂O₃, а для Ni-Cr сплавов экспериментальные потенциалы соответствуют внешнему слою пассивной плёнки, обогащённого оксидом NiO.
- 6) Показано характерное уменьшение доли Cr₂O₃ в составе переходного слоя пассивной плёнки на Fe-Cr сплаве, что согласуется с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии плёнок. Для Ni-Cr сплавов состав пассивного слоя более стабилен при повышении температуры окисления.
- 7) Показана возможность применения термодинамической модели для расчёта свойств пассивной плёнки для системы Fe-Ni-Cr. Согласно расчёту в приближении идеальных растворов и атомногладкой поверхности, сочетание рабочих параметров применяемых сплавов Fe-Ni-Cr (состав, температуры закалки и эксплуатации) гарантирует высокое содержание хрома в поверхностном слое сплава и оксида хрома в пассивной плёнке.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Андреев Ю.Я., Шумкин А.А. Сафонов И.А. – Критические потенциалы активации пассивных Fe-Cr – сплавов в серной кислоте // Коррозия: материалы и защита. 2007. № 12. с.9-13
2. Андреев Ю.Я., Скрылёва Е.А., Сафонов И.А., Душик В.В. – Химический и фазовый состав наноразмерных оксидных и пассивных плёнок на сплавах Ni – Cr. I. Исследование методом РФЭС плёнок, полученных окислением сплавов на воздухе. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. с. 70-77
3. Андреев Ю.Я., Скрылёва Е.А., Сафонов И.А. – Химический и фазовый состав наноразмерных оксидных и пассивных плёнок на сплавах Ni – Cr. II. Исследование методом РФЭС плёнок, полученных анодной пассивацией сплавов в 1N H₂SO₄ // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 2. с. 195-200
4. Андреев Ю.Я., Сафонов И.А. – Отрицательная адсорбция атомов хрома на межфазовой границе сплав/оксидная плёнка в процессах окисления на воздухе и анодной пассивации сплавов Fe – Cr и Ni – Cr. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1953-1960
5. Андреев Ю.Я., Сафонов И.А., Харина И.Л., Подгорный Д.А., Душик В.В., Дуб А.В. Оже-анализ пассивной плёнки на поверхности стали 08X18H10T, склонной к межкристаллитной коррозии // Коррозия: материалы и защита. 2010. № 1. с. 1-7.
6. Сафонов И.А., Харина И.Л. – Коррозия в пароводяной среде высоких параметров // Арматуростроение. 2010. № 3. с. 54-58.
7. Андреев Ю.Я., Сафонов И.А., Дуб А.В. – Термодинамическая модель для расчёта состава пассивных плёнок и Фладе-потенциала Fe-Cr сплавов в водных растворах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. №5 с. 435-444.
8. Сафонов И.А., Андреев Ю.Я., Матвиенко Е.А. – Методы измерения потенциалов активации и пассивации сплавов Fe-Cr // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. (принята к публикации).
9. Андреев Ю.Я., Сафонов И.А. – Отрицательная адсорбция атомов хрома на межфазовой границе сплав/оксидная плёнка в процессах окисления на воздухе и анодной пассивации сплавов Fe – Cr и Ni – Cr // Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ – 90». Сб. тезисов, 2008, с. 146-147.
10. Сафонов И.А., Харина И.Л. – Новый метод экспериментального определения потенциала устойчивости защитных плёнок на металлических материалах // 2-я Всероссийская конференция молодых учёных и специалистов «Будущее машиностроения России-2009». Сб. трудов, 2009, С. 83. М.: МГТУ им. Баумана, 2009.
11. Сафонов И.А., Андреев Ю.Я. – Новый метод экспериментального определения Фладе-потенциала защитных наноплёнок на металлических материалах // 2-й Международный форум

- по нанотехнологиям. Второй международный конкурс научных работ молодых учёных в области нанотехнологий. Сб. тезисов, 2009, с. 648-649. М.: Роснанотех, 2009.
12. Андреев Ю.Я., Сафонов И.А., Дуб А.В. – Методы термодинамического расчёта состава пассивных плёнок на хром содержащих сталях и сплавах // Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение». Сб. тезисов, НИФХИ им. Карпова, 2009, С. 127.
 13. Сафонов И.А., Андреев Ю.Я., Харина И.Л., Дуб А.В. – Метод измерения устойчивости пассивных слоёв на металлических материалах // Всероссийская научная школа для молодёжи «Актуальные проблемы современной физической химии». Сб. тезисов, НИФХИ им. Карпова, 2009, С. 163.
 14. Харина И.Л., Сафонов И.А. – Коррозия в пароводяной среде высоких параметров // Международная научно-практическая конференция «Современные материалы и технологии в машиностроении». Сб. тезисов, ЦНИИТМАШ, 2010, с. 10-11.
 15. Сафонов И.А., Андреев Ю.Я., Дуб А.В. – Термодинамическая модель для расчёта состава пассивных слоёв и Фладе-потенциала Fe-Cr сплавов в водных растворах // 3-я Всероссийская конференция молодых учёных и специалистов «Будущее машиностроения России-2010». Сб. трудов, 2010, С. 127. М.: МГТУ им. Баумана, 22-25 сент. 2010 г.
 16. Сафонов И.А., Андреев Ю.Я., Дуб А.В. – Связь расчётных термодинамических характеристик двойных и тройных систем на основе железа, никеля и хрома для оценки пассивируемости в коррозионных средах // Межд. конференция «Прогрессивные технологии и материалы в машиностроении». МВЦ «Крокус Экспо», 27.10.2010 г.
 17. Сафонов И.А., Андреев Ю.Я., Дуб А.В. – Термодинамическая модель наноразмерной пассивной плёнки на примере сплавов Fe-Cr в водных растворах // 3-й Международный форум по нанотехнологиям. Третий международный конкурс научных работ молодых учёных в области нанотехнологий. 1-3 ноября 2010. М.: Роснанотех, 2010.