

Штефан В.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Баламут Н.С.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Кануннікова Н.О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Кобзев О.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ІМПУЛЬСНИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗ ХРОМОКСИДНОГО ПОКРИТТЯ НА НЕРЖАВІЮЧИЙ СТАЛІ

Металоксидні матеріали часто використовуються для різних цілей у військовій техніці, що дають цікаві результати, особливо завдяки їх міцності, корозійної стійкості, низькій питомій вазі та іншим властивостям. Так поширеним використанням оксидних покриттів є, наприклад, виготовлення ствола автоматичної стрілецької зброї. Основними галузями застосування металоксидних покриттів є машинобудування, хімічна, нафтохімічна, автомобільна, металургійна промисловості, медицина, радіоелектроніка, будівництво тощо. Діапазон застосування цих матеріалів збільшується з кожним днем та можна з певністю заявити, що це матеріали майбутнього.

Нержавіюча сталь використовується у всіх сферах діяльності людини, починаючи від важкого машинобудування і закінчуючи електронікою та механікою. Дослідження закономірностей кінетики формування металоксидних покриттів на сталі важливо, оскільки вони мають практичну значимість в таких технологіях, як обробка поверхні матеріалів і електрохімічний захист металів і сплавів від корозії. Відсутність достовірних відомостей про кінетику та механізми формування металоксидних покриттів високолегованих нержавіючих сталей є актуальним, оскільки вони повинні бути в основі прогнозування властивостей покриттів та розробки протикорозійного захисту. Особливо важливі такі дослідження для електрохімічних процесів, в яких склад реакційних мас в ході формування матеріалу змінюються і, відповідно, змінюється його властивості. Імпульсні умови ведення електролізу допомагають зрозуміти фактори впливу режиму процесу на процес формування металоксидної поверхні. В роботі показано вплив параметрів нестационарного електролізу, таких як, амплітуда, скважність, тривалість імпульсу та паузи, наявність зворотного імпульсу на структуру на текстурі поверхні хромвмісних покриттів. Експериментально доведено, що величина скважності має домінуючий вплив на осадження суцільного катодного шару. Дослідження морфології показали, що за текстурою осад формується у вигляді глобул, розмір яких залежить від параметрів режиму імпульсного електролізу.

Ключові слова: сталь, хромоксидне покриття, морфологія, імпульсний електроліз.

Постановка проблеми. Серед численних корозійностійких сталей і сплавів найбільше застосування в різних галузях промисловості всіх технічно розвинених країн знайшли аустенітні хромонікелеві сталі типу 08X18H10 і їх модифікації. Ці сталі відповідають найрізноманітнішим споживчим вимогам і в сучасній техніці в багатьох випадках незамінні. Однією з основних причин використання нержавіючих сталей в промисловості є їх стійкість проти різних видів корозійного руйнування.

Протягом останніх десятиліть інженерія поверхні стала однією з основних напрямків поліп-

шення фізико-хімічних властивостей матеріалів з урахуванням їх прогнозованого призначення. Аустенітні нержавіючі сталі є одними з найбільш затребуваних сплавів в широкому спектрі застосувань, таких як ріжучі інструменти, ротори лопаті газових турбін, деталі літаків, автомобілів, трубопроводів, військово-морських суден, конструкційні матеріали енергетичного обладнання [1-3]. Важливим кроком досягнення максимального захисту матеріалів і, отже, збільшення терміну їх служби в хімічно агресивних середовищах є електроосадження хромвмісних металоксидних покриттів.

Надмірна кількість перехідних металів, таких як Cr і Fe в сталі можуть впливати на хімічну стабільність покриттів. Збільшення Cr може значною мірою сприяти утворенню пасивного шару Cr_2O_3 , виконуючи роль корозійно-захисного шару. Надмірна кількість Fe у складі покриттів може викликати його окислення до FeO, який в агресивних умовах може призвести до корозії, що ще більше обмежить її продуктивність і довговічність [4].

Раніше [5-9] нами були запропоновані склади електролітів та режими електролізу для осадження металоксидних покриттів, визначено умови гальваноостатичного електролізу, що дозволяє вести формування хромвмісних покриттів модифікованих різними сполуками таких металів як, молибден, титан, алюміній, цирконій тощо. Результати випробувань продемонстрували, що модифікація покриттів збільшує протикорозійні, електроізоляційні властивості. Подальший розвиток цього підходу може бути реалізовано з використанням імпульсних режимів електролізу, тому розробка стратегії режиму осадження в нестационарних умовах є безперечною актуальністю.

Процес формування зародків цільового продукту електрохімічного покриття залежить від умов [11-13]. Це дає можливість одержання зародків різної форми та розміру у програмованих режимах електролізу при варіюванні параметрів. Так, зокрема, в цій роботі формування оксидних покриттів проводили з використанням гальваностатичних імпульсів, що чергуються з паузами.

Багато деталей, що впливають на якість і властивості покриттів, що формуються, все ще не ясні, особливо це стосується процесу формування катодного металоксидного шару. Дослідження в цій області можуть відкрити нові можливості по формування покриттів із заданим набором функціональних властивостей. Дана робота вносить певний вклад до вирішення цих питань.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Змінюючи параметри процесу електролізу, склад і концентрацію компонентів електроліту, його температуру, густину струму, напруженість електричного поля, інтенсивність перемішування, коефіцієнт нестационарності режимів електролізу, послідовність нанесення осадів, можна отримати покриття найрізноманітніших властивостей і структури [2, 10-14].

Автори показали [11] спосіб оксидування нержавіючої сталі в електроліті, який містить хромовий ангідрид та сульфатну кислоту, при густині струму 10-100 А/дм², температурі 45-75°C. Електроліт дозволяє одержувати захисні

оксидні покриття на металах та сплавах із низьким виходом за струмом, який у залежності від концентрації компонентів електроліту та режимів електролізу знаходиться у межах 10-16%.

В роботі [12] для оксидування нержавіючої сталі передбачали нанесення оксидних покриттів на сталь 08X18H10 методом електрохімічного оксидування в електроліті, який містить, г/л: H_2SO_4 400, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 7,5, густині струму 0,06 А/дм², тривалістю імпульсу 2,5 с, тривалістю паузи 2,5 с впродовж 0,3 – 1 годин. Електроліз проводили при температурі 70-90 °С, що використовували задля інтенсифікації процесу.

Згідно [15-17] формування плівки золотим кольором із електроліту складу, моль/л: CrO_3 2,5, H_2SO_4 5,0, здійснювали методом змінного імпульсного струму прямокутної хвилі із наступними параметрами: $j = 0,01$ А/дм², $t = 18-25$ °С, $\tau = 60$ хв., $j_{\min} = -0,81$ мА/см² [16], $j_{\max} = 2$ мА/см² [18], протягом 15 хв. Підвищення температури від 25 до 75°C провокує зменшення часу процесу формування, який впливає на розташування шарів у міру зростання плівки. При найнижчій температурі (25°C) оксидна плівка росте повільніше і є більш якісною ніж плівки, вирощені при більш високих температурах. Це підтверджується найменшим значенням шорсткості для отриманих КОП при 25°C [16]. Відхилення від оптимальних режимів формування оксидних шарів, які встановлені вченими [16] призводить до утворення дуже тонких плівок або слабо зчеплених з основою покриттів. До того ще в процесі роботи у ванні накопичуються сполуки заліза (VI) FeO_4^{2-} , які істотно впливають на кінетику утворення пористих оксидів. Ці сполуки термодинамічно нестійкі та розпадаються на кисень та сполуки Fe (III), таким чином, умови оксидування змінюються при тривалій зупинці в роботі ванни або, навпаки при її інтенсивній експлуатації. Встановлено, що отримані плівки майже виключно складаються із магнетиту Fe_3O_4 [16-18].

Оксидні покриття чорного кольору на сталі 12X18H10Т можливо отримати катодною обробкою зразків у розчинах хромового ангідриду із додаванням солей інших металів, наприклад із електроліту [19, 20]. Додавання до електроліту деяких компонентів впливає на процес отримання якісних оксидних покриттів: $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ підвищує зносостійкість плівки, ZnSO_4 стабілізує потенціал фарбування та MnSO_4 прискорює процес забарвлення. Цей процес є одноетапним та покриття, отримані за допомогою цього методу, не мають пор. Тому одним із важливішим показником

поверхні синтезованих електрохімічними методами покриттів є його морфологія та структура, які впливають на їх прикладні властивості, такі як, захисні, електроізоляційні, зносостійкість тощо.

Постановка завдання. Метою роботи є дослідження впливу параметрів імпульсного уніполярного електролізу на морфологію поверхні хромоксидних покриттів на сталі 08X18H10.

Виклад основного матеріалу. Електрохімічне осадження оксидних покриттів проводили при температурі 18-25°C в розчинах наступного складу, г/л: CrO₃ 150-250, H₃BO₃ 15-20, NaNO₃ 4-5, Ba(OH)₂ 1-2. Застосовували скляний герметичний триелектродний осередок; допоміжним електродом була платинова сітка, а робочим – сталь марки 08X18H10 із площею 0,8 см², електрод порівняння – хлоридсрібний. Поляризацію робочого електрода здійснювали від потенціостата IPC-Pro. Параметри режиму імпульсного електролізу наведені в табл. 1.

Дослідження морфології отриманих покриттів проводили за допомогою металографічного мікроскопу Leica DM ILM з цифровою відеокамерою Leica DFC 295.

У режимі імпульс/пауза результат залежить від співвідношення величин струму імпульсу, тривалості імпульсу, зворотного імпульсу і паузи. Варіювання параметрів електролізу в уніполярному режимі – імпульс/пауза показало, що при амплітуді прямого імпульсу $j_i = 20$ А/дм², тривалістю $\tau_i = 1$ с (табл. 1, режим № 1) на електроді утворюється темний однорідний осад на нержавіючій сталі.

Збільшення тривалості паузи τ_n веде до зростання скважності, що вдвічі знижує кількість центрів кристалізації, проте при зростанні імпульсу j_i до 40 А/дм² та кількості електрики на 30% (табл. 1, режим № 2) нівелює зміну величини скважності, але суттєво не впливає на формування покриття. Таким чином, збільшення тривалості паузи τ_n від 0,25 до 0,5 с,

тобто зростання скважності призводить до зниження кількості центрів кристалізації на сталі.

Використання в програмі зворотного імпульсу амплітудою до $j_i = 10$ А/дм² призводить до формування несучільного покриття. 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.

При незмінній кількості електрики та величини скважності поляризації імпульсним струмом амплітудою $j_i = 80$ А/дм² тривалістю 2 с та паузи 1 с (табл. 1, режим № 3) електролізу протягом години у таких умовах дозволяє отримати більш суцільне покриття. Такий результат, як показано на рис. 1, пов'язаний з досягненням потенціалу відновлення електрохімічних та хімічних іонів на основі хрому (VI).

Зниження амплітуди імпульсів до $j_i = 20$ А/дм² при незмінному значенні тривалості паузи, яка дорівнює тривалості імпульсу $\tau_i = \tau_n = 0,5$ с (табл. 1, режим № 4) призводить до незначної поляризації електрода, що веде до утворення несучільного хромоксидного покриття.

В табл. 2 представлена еволюція морфології поверхні оксидного покриття на сталі при зростанні скважності імпульсного електролізу. Видно, що зменшення значення скважності імпульсного електролізу призводить до формування більш суцільного оксидного покриття. При більш

Таблиця 1

Режим імпульсного електролізу для осадження хромоксидного покриття

Параметри режиму	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Співвідношення тривалості імпульсу струму та паузи τ_i/τ_n , с/с	1/0,25	1/0,5	2/1	0,5/0,5
Скважність	1,12	1,5	1,5	2
Амплітуда густини струму j_i , А/дм ²	20	40	80	20
Кількість електрики $(I \cdot \tau)$, А·ч	0,02	0,03	0,025	0,025

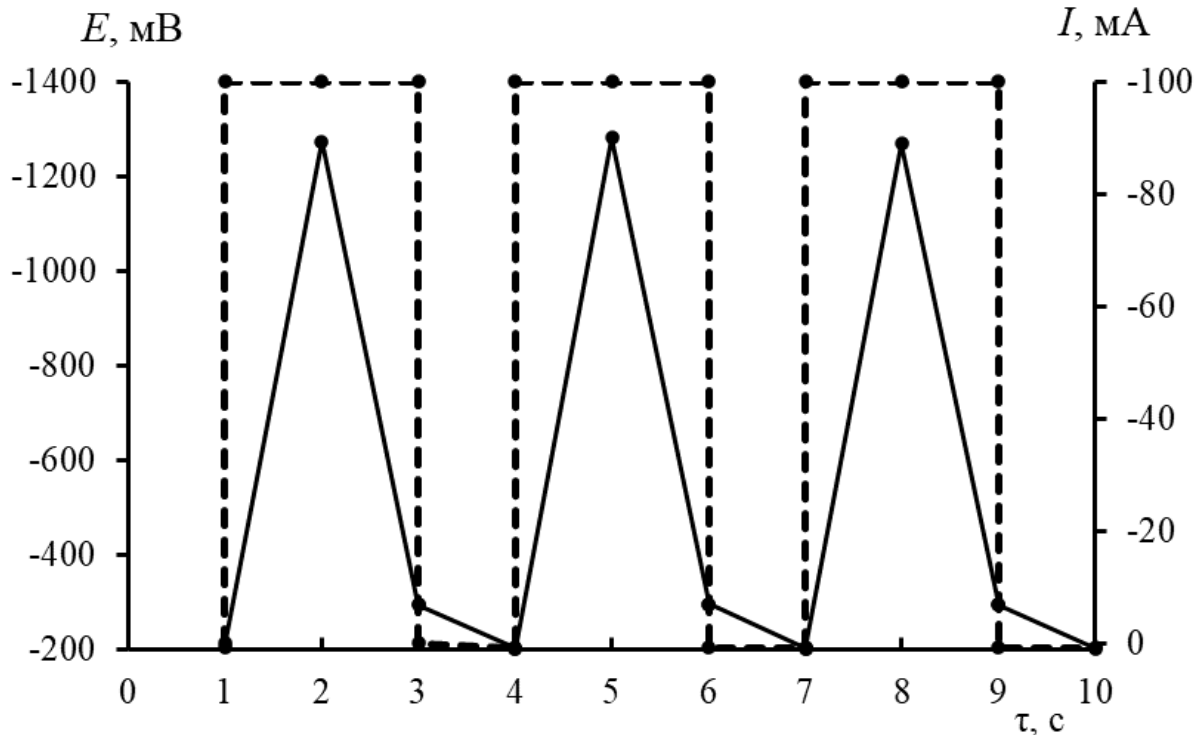


Рис. 1. Зміна поляризації (безперервна крива) при накладенні імпульсного струму (пунктирна крива) на сталі 08X18H10. Режим № 3



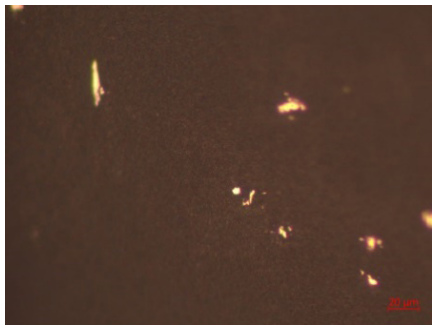
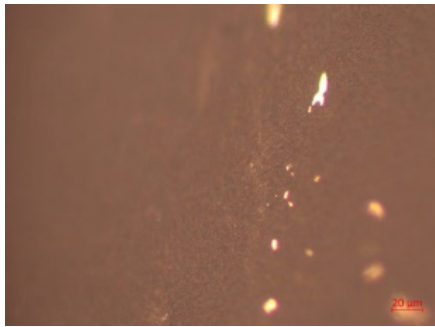
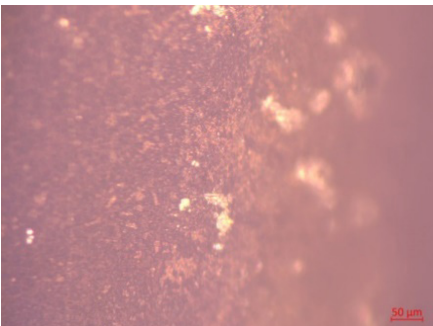
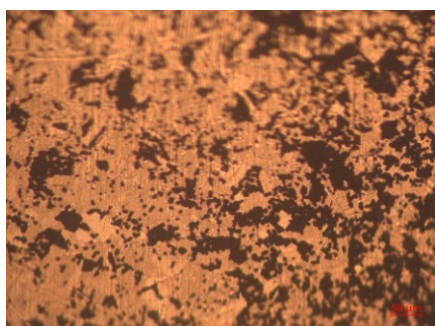
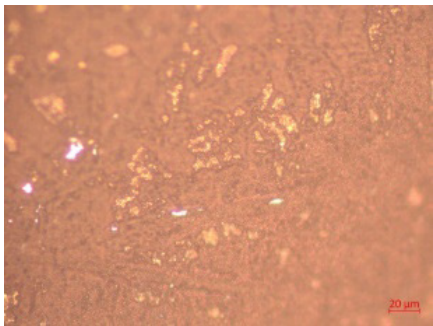
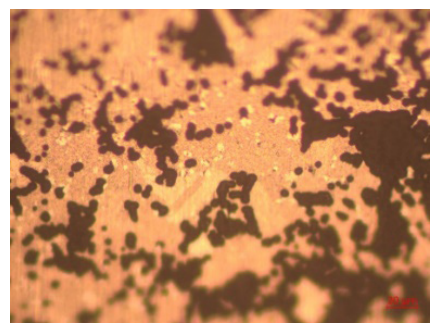
уважному розгляді локальної морфології (x500) цікаво відмітити, що покриття має глобулярну текстуру (режим № 4), а формування покриття має острівковий механізм, що як сказано вище, пов'язано із зменшенням центрів кристалізації. При зменшенні скважності поверхня покриття стає більш рівномірною, розмір глобул зменшується, а границі між ними нечіткі. Збільшення кількості електрики у двічі в режимі № 1 показує майже однорідну морфологію поверхні. Збільшення тривалості імпульсу, скважності та імпульсу струму не покращує результат. Таким чином можна зробити висновок, що величина скважності імпульсного електролізу має домінуючий фактор у порівнянні з іншими електрохімічними параметрами.

Чітка кореляція між центрами кристалізації та скважністю по-перше пов'язана з кінетикою формування оксидів на яку треба певний час. Відомо, що в умовах імпульсного електролізу металевих покриттів, частіше спостерігається зв'язок між частотою та амплітудою імпульсу. Оскільки

остання величина обумовлює величину поляризації, що напряму впливає на кількість центрів зародків, але для процесу формування оксиду із іонів металу, за своїм ще й складним механізмом, потребує певний час, та можна затверджувати 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 несцільного покриття.

Висновки. Таким чином, експериментальні дані, отримані в процесі осадження хромоксидного покриття імпульсним електролізом, свідчать про доцільність використання розглянутих режимів. Останні, як було встановлено, 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.

Мікрофотографії поверхні сталі 08X18H10 після імпульсного електролізу за різних умов режиму

Масштаб	Номер режиму	
	№ 1	№ 2
x200		
x500		
	№ 3	№ 4
x200		
x500		

Список літератури:

1. Shtefan V., Kanunnikova N., Pilipenko A., Pancheva H. Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 6, №. P 2. P. 149-156.
2. Shtefan V. and etc. Influence of chloride on the anode dissolution of aisi 304 steel / V. Shtefan and etc. *Science, research, development. Technics and technology: monografia pokonferencyjna*, 29.11. 30.11.2018, Rotterdam. – Warszawa: Diamond trading tour, 2018. № 11. P. 62–64.
3. Shtefan V., Kanunnikova N., Balamut N. Anodic oxidation of AISI 304 steel in acidic solutions. *Proceedings of Odessa Polytechnic University*. 2018. Vol. 56, № 3. P. 89–94.

4. Shtefan V.V., Kanunnikova N.A., Leshchenko S.A. et al. Anodic dissolution of stainless steel in acid solutions. *Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського*. 2019. Т. 30(69). № 2. Ч. 2. С. 136-141.
5. Shtefan V.V., Kanunnikova N.O., Goncharenko T.Ye. Analysis of the structure and anticorrosion properties of oxide coatings on aisi 304 steel. *Materials Science*. 2021. Vol. 57. P. 248-255.
6. Пат. на винахід № 119022 Україна, МПК С25D 11/34. Спосіб електрохімічного оксидування нержавіючої сталі / Штефан В.В., Кануннікова Н.О., Баламут Н.С., Кобзев О.В.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". № а201807699; заявл. 09.07.2018; опубл. 10.04.2019, бюл. № 7.
7. Shtefan, V.V., Kanunnikova, N.A. Oxidation of AISI 304 Steel in Al- and Ti-Containing Solutions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2020. Vol. 56. P. 379-384.
8. Пат. на кор. мод. № 137165 Україна, МПК С25D 11/38. Електроліт для формування ізоляційних покриттів на нержавіючій сталі / Штефан В.В., Кануннікова Н.О., Бофанова М.В.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № u201902705; заявл. 20.03.2019; опубл. 10.10.2019, бюл. № 19.
9. Пат. на кор. мод. № 147835 Україна, МПК С25D 11/34. Спосіб формування захисних оксидних покриттів на нержавіючій сталі / Штефан В.В., Смирнова О.Ю., Кануннікова Н.О. Баламут Н.С.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № u202008156; заявл. 21.12.2020; опубл. 16.06.2021, бюл. № 24.
10. Костин Н.А. Влияние частоты импульсного тока на скорость осаждения, структуру и некоторые свойства осадков. *Электрохимия*. 1985. Т.21, вып.4. С. 444-449.
11. Кунтий О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів. Львів: Видавництво НУ «Львівська політехніка», 2008. 208 с.
12. Кунтий О., Яцишин М., Зозуля Г., Добровецька О., Решетняк О. Електрохімічний синтез металевих наночастинок і нанокompatитів : монографія.-Львів: Видавництво НУ «Львівська політехніка», 2019. 228 с.
13. Черкез М.Б. Хромирование. 3-е изд., перераб. и доп. - Л.: Машиностроение. 1971. 112 с.
14. Защитные покрытия : учеб. пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардонина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. Екатеринбург, Изд-во Урал. ун-та, 2014. 200 с.
15. Rosa Junqueira M.R., Margareth Andrade S., Célia Loureiro R.O. et al. Mechanical properties of interference thin films on colored stainless steel evaluated by depth-sensing nanoindentation. *Surface & Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 2431–2437.
16. Junqueira R.M.R., de Andrade Manfridini A.P., de Oliveira Loureiro C.R. et al. Morphological, chemical and mechanical characteristics of an anodic coating on stainless steel. *Surface Engineering*. 2013. Vol.29, 5. P. 379–383.
17. Rosa Junqueira M.R., Célia Loureiro R.O., Margareth Andrade S. et al. The chemical and mechanical characteristics of thermally aged interference thin films on stainless steel. *Surface & Coatings Technology*. 2009. Vol. 203. P. 1908–1912.
18. Husain E., Nazeer A.A., Alsarraf J. et al. Corrosion behavior of AISI 316 stainless steel coated with modified fluoropolymer in marine condition. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2018.
19. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов. Санкт-Петербург, Изд-во Политехнического университета, 2013. 382 с.
20. Betova I., Vojinovic M., Laitinen T. et al. The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels: I. Experimental results and modelling procedure. *Corrosion Science*. 2002. Vol. 44,12. P. 2675–2697.

Shtefan V.V., Balamut N.S., Kanunnikova N.O., Kobziev O.V. PULSE ELECTROLYSIS OF CHROMOXIDE COATING ON STAINLESS STEEL

Metal oxide materials are often used for various purposes in military equipment, which give interesting results, especially due to their strength, corrosion resistance, low specific gravity and other properties. The most common use of oxide coatings is, for example, the manufacture of automatic small arms. The main areas of application of metal oxide coatings are mechanical engineering, chemical, petrochemical, automotive, metallurgical industries, medicine, electronics, construction and more. The range of applications of these materials is increasing day by day and it is safe to say that these are the materials of the future.

Stainless steel is used in all areas of human activity, from heavy engineering to electronics and mechanics. The study of the laws of kinetics of the formation of metal oxide coatings on steel is important because they are of practical importance in technologies such as surface treatment of materials and electrochemical protection of metals and alloys from corrosion. The lack of reliable information on the kinetics and mechanisms of the formation of metal oxide coatings on high-alloy stainless steels is relevant, as they should be the basis for predicting the properties of coatings and the development of corrosion protection. Such studies are especially important for electrochemical processes in which the composition of the reaction masses during the formation of the material changes and, accordingly, changes its properties. Pulse conditions of electrolysis

help to understand the factors influencing the process regime on the process of metal oxide surface formation. The paper shows the influence of non-stationary electrolysis parameters, such as amplitude, borehole, pulse duration and pause, the presence of the reverse pulse on the structure and texture of the surface of chromium-containing coatings. It has been experimentally proven that the amount of borehole has a dominant effect on the deposition of a solid cathode layer. Studies of morphology have shown that the texture of the sediment is formed in the form of globules, the size of which depends on the parameters of the pulse electrolysis regime.

Key words: *steel, chromoxide coating, morphology, pulse electrolysis.*