

УДК 620.193:621.762

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-234-249

В.И. Кичигин¹, Н.В. Безматерных², Т.В. Кайсина³

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² АО «Новомет-Пермь», Пермь, Россия

³ АО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов», Пермь, Россия

**КОРРОЗИЯ И АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОРОШКОВЫХ
НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ,
СОДЕРЖАЩЕМ ХЛОРИД-ИОНЫ**

Методами поляризационных измерений и оптической микроскопии изучено коррозионно-электрохимическое поведение литой стали 316L (X18H12M2.5), пористой спеченной стали 316L, инфильтрированных медью порошковых сталей 316L+np и X11H8M1.5+np. Показано, что по коррозионной стойкости в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0–0,05) М NaCl сталь X11H8M1.5+np близка к стали 316L+np.

Ключевые слова: спеченная порошковая нержавеющая сталь; инфильтрация медью; коррозия; анодное растворение

V.I. Kichigin¹, N.V. Bezmaternykh², T.V. Kaisina³

¹ Perm State University, Perm, Russia

² JC «Novomet-Perm», Perm, Russia

³ JC «Ural Scientific Research Institute of Composite Materials», Perm, Russia

**CORROSION AND ANODIC DISSOLUTION OF SOME POWDER STAINLESS STEELS
IN SULFURIC ACID SOLUTION CONTAINING CHLORIDE IONS**

Corrosion and electrochemical behavior of cast 316L stainless steel, porous sintered 316L steel, copper infiltrated powder steels 316L+Cu and Cr11Ni8Mo1.5+Cu has been investigated using polarization measurements and optical microscopy. It has been shown that the corrosion resistance of Cr11Ni8Mo1.5+Cu steel in 0.5 M H₂SO₄ + (0–0.05) M NaCl solutions is comparable with that of 316L+Cu steel.

Keywords: sintered powder stainless steel; copper infiltration; corrosion, anodic dissolution

Введение

Коррозионное поведение спеченных порошковых нержавеющей сталей изучалось во многих работах [1–13], что связано широким применением этих материалов в различных отраслях промышленности. Ранее была изучена зависимость коррозионной стойкости порошковых нержавеющей сталей от таких факторов, как пористость и плотность материала [1, 2, 5], температура спекания заготовок [6], продолжительность спекания [5], атмосфера, в которой проводится спекание [6], скорость охлаждения после спекания [12], термообработка после спекания [11], легирование или инфильтрация медью или бронзой [3, 5, 6, 8, 10]. Установлено, что легирование медью благоприятно сказывается на коррозионной стойкости порошковых нержавеющей сталей за счет деполяризации катодной реакции, снижения преципитации нитрида хрома и др. Замечено также, что действие меди выше, когда она добавлена в достаточно большом количестве и присутствует не только в растворенном в матрице стали состоянии, но и в свободном виде [5, 6]. Кроме того, исследовано влияние добавок Ni на коррозионную стойкость спеченной стали типа 316 в кислой среде [4].

К сожалению, очень мало внимания уделяется исследованию сталей с пониженным содержанием основных легирующих элементов (хрома, никеля, молибдена). Поэтому основная задача данной работы – сравнить коррозионно-электрохимическое поведение двух инфильтрированных медью порошковых нержавеющей сталей – аустенитной стали 316L (X18H12M2.5) и стали X11H8M1.5 с пониженным содержанием Cr,

Ni, Mo – в кислой среде без добавки хлоридов и с добавками NaCl. Также рассматривается поведение литой стали 316L и ряда образцов спеченной стали 316L с различной пористостью без медной пропитки.

Методика эксперимента

Электрохимическим методом изучено коррозионное поведение инфильтрированных медью сталей 316L+пр и X11H8M1.5+пр (пр – пропитка) в 0,5 М растворе H_2SO_4 с добавлением NaCl (от 0,01 до 0,05 М). Для сравнения изучали анодное поведение литой и пористой спеченной стали 316L. В качестве исходного материала для получения спеченной нержавеющей стали использовали порошок марки 316L производства «Höganäs» (Швеция). При различных давлениях прессования были получены цилиндрические образцы 316L диаметром $d \approx 15$ мм и высотой $h \approx 10$ мм с пористостью ε от 15 % до 26 %. Образцы спекали в атмосфере диссоциированного аммиака (75 % H_2 + 25 % N_2) при температуре 1150 ± 10 °С. Сталь X11H8M1.5 была получена добавлением рассчитанного количества порошка железа к порошку 316L перед прессованием и спеканием образцов. Пропитка порошковых сталей медью была совмещена со спеканием.

Пористые электроды были впрессованы во фторопластовые держатели. Рабочей поверхностью служило основание цилиндра. Токоподвод к пористым электродам – проволока из нержавеющей стали (диаметр – 1 мм), которая приводилась в контакт с пористым образцом при вкручивании фторопластового стержня с проволокой внутри во фторопластовый держатель образца (пайку

не использовали). Поверхность пористых электродов не подвергалась механической обработке, чтобы исключить искажение пористой структуры в наружных слоях электрода [5]. Каждый образец пористой стали использовали однократно.

Опыты проводились в ячейке ЯСЭ-2. Вспомогательный электрод – Pt-пластинка. Электрод сравнения – насыщенный хлор-серебряный электрод (х.с.э.), отделенный от основного раствора стеклянным краном. В дальнейшем потенциалы электрода приводятся относительно х.с.э.

Использовались растворы 0,5 М H₂SO₄, 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М NaCl, 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaCl, которые готовились из концентрированной серной кислоты (марки «хч»), хлорида натрия («хч») с использованием дважды перегнанной воды.

Измерения проводили при комнатной температуре в условиях естественной аэрации растворов без перемешивания. Поляризационные кривые снимали из катодной области ($\Delta E = E - E_{кор} \approx -0,2В$; $E_{кор}$ – потенциал коррозии) до потенциалов выделения кислорода. Скорость развертки потенциала – 1 мВ/с.

При коррозионных испытаниях инфильтрированных сталей использовали цилиндрические образцы указанных выше размеров. Основания цилиндрических образцов зачищали сначала на грубой наждачной бумаге, а затем на тонкой (марка 1000 и 2000). Образцы взвешивали и затем помещали в раствор 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaCl на 20 часов. В контакте с раствором находилась вся поверхность образца. После выдержки в растворе образцы тщательно промывали перегнанной водой, высушивали и снова взвешивали.

Образцы стали 316L+пр и X11Н8М1.5+пр также выдерживались в растворе 0,5 М H₂SO₄ без добавок и с добавлением хлорид-ионов при определенных потенциалах в течение заданного времени.

После коррозионных исследований и потенциостатических выдержек образцов проводились микроскопические исследования. Микрофотографии образцов получали на микроскопе МЕТАМ РВ-21 с программой анализа изображения Видео-Тест-Мастер 4.0. Перед микроскопическим исследованием исходной поверхности сталей, пропитанных медью, и перед выдержкой электродов при определенных потенциалах в течение малого времени рабочую поверхность образцов последовательно обрабатывали следующим образом: шлифовали на наждачных бумагах с уменьшением среднего размера абразивных частиц; полировали алмазными пастами 5/3 и 2/1; очищали поверхность изопропиловым спиртом.

Результаты и их обсуждение

Электрохимические измерения

Для непористой стали 316L анодная поляризационная кривая (АПК) имеет обычный вид поляризационной кривой для пассивирующихся металлов: имеется область активного растворения, активно-пассивного перехода, пассивного состояния и перепассивации (рис. 1). Тафелевский участок в области активного растворения практически не выражен в чистой серной кислоте и в растворе с малой концентрацией хлорид-ионов, но в растворе с 0,05 М NaCl линейный участок на $E,lg i$ -зависимости имеет заметную протяженность. В растворе 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М

NaCl при $E = 1,02$ В отмечается резкий рост тока и поляризуемость электрода снижается до очень малых величин; этот рост тока обусловлен процессом питтингообразования.

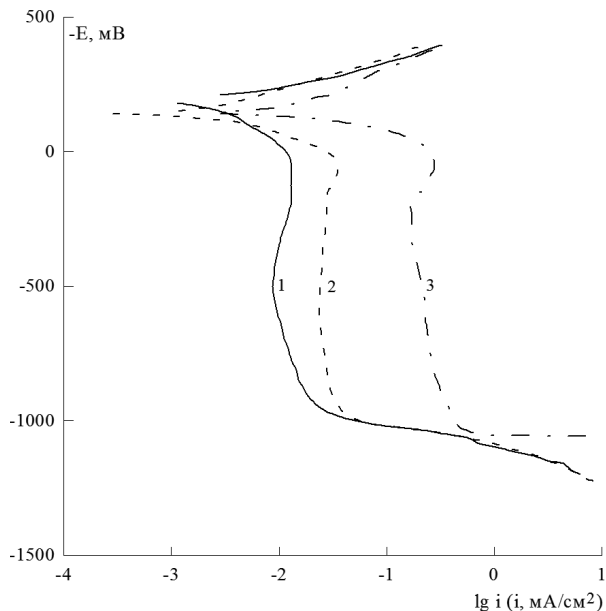


Рис. 1. Поляризационные кривые для литой стали 316L в 0,5 М H_2SO_4 без добавок Cl^- (1) и с добавками 0,01 М NaCl (2) и 0,05 М NaCl (3)

Для пористой стали 316L (рис. 2, 3) габаритные плотности тока в анодной области значительно выше плотностей тока для литой стали 316L, что согласуется с результатами других исследований [2, 6, 7]; они увеличиваются при увеличении пористости электрода.

Поляризационные кривые порошковых нержавеющей сталей с медной пропиткой (рис. 4, 5) имеют следующие особенности:

1) На АПК для стали 316L+пр видны два максимума (рис. 4). Эти максимумы лучше выражены при больших концентрациях хлорид-ионов; на АПК в чистой серной кислоте и в 0,5 М $H_2SO_4 + 0,01$ М NaCl вместо первого максимума имеется точка перегиба (рис. 4, кривые 1, 2). Второй подъем тока на АПК начинается от $E = 0,1-0,15$ В и связан с

растворением медных включений, заполняющих поры исходной порошковой стали.

2) На АПК для стали X11N8M1.5+пр наблюдаются три максимума (рис. 5). Первый максимум ($E \approx 0,07$ В) связан с началом пассивации основы стали. Второй подъем тока, начинающийся от $E = 0,18-0,20$ В, обусловлен растворением меди, использованной для заполнения пор. Можно отметить, что рост тока, связанный с растворением меди, в случае стали X11N8M1.5+пр начинается от несколько более высокого потенциала, чем в случае стали 316L+пр, то есть имеется некоторое влияние матрицы на растворение Cu-включений. Третий максимум ($E \approx 1,25$ В), вероятно, связан с перепассивацией стали, за которой следует выделение кислорода, сопровождающееся возрастанием плотности тока.

Координаты основных характеристических точек АПК изученных материалов в чистом растворе серной кислоты и в растворе с добавками хлорид-ионов приведены в таблице.

В таблице: E_{np} – потенциал начала пассивации; E_n – потенциал полной пассивации; E_{np} – потенциал перепассивации; $i_{кор}$ – плотность тока коррозии; $i_{кр}$ – критическая плотность тока (соответствующая точке $E = E_{np}$); i_n – плотность тока в пассивной области. Все значения потенциалов в таблице даны относительно х.с.э.

При определении некоторых характеристических потенциалов и токов принимали во внимание перечисленные выше особенности АПК исследованных материалов. Например, если на АПК имеются два максимума, то в качестве E_{np} и $i_{кр}$ брали координаты первого максимума, так как именно он связан с началом пассивации основы порошковой стали.

С учетом результатов, приведенных в таблице, рассмотрим влияние некоторых факторов на коррозионно-электрохимическое поведение порошковых нержавеющих сталей.

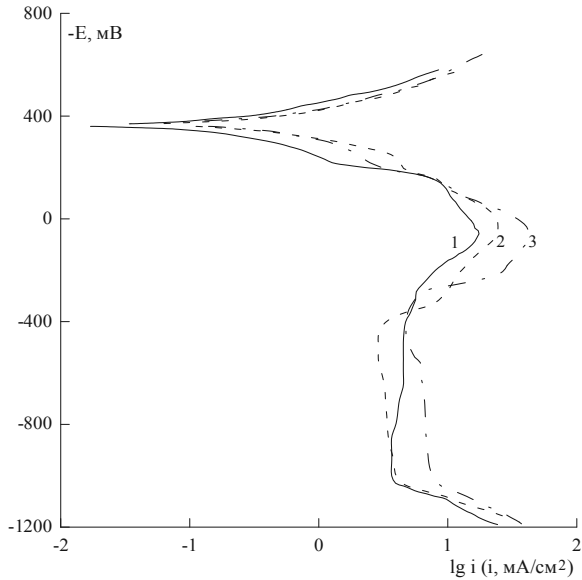


Рис. 2. Поляризационные кривые для порошковой стали 316L (пористость 15 %) в 0,5 М H₂SO₄ без добавок Cl⁻ (1) и с добавками 0,01 М NaCl (2) и 0,05 М NaCl (3)

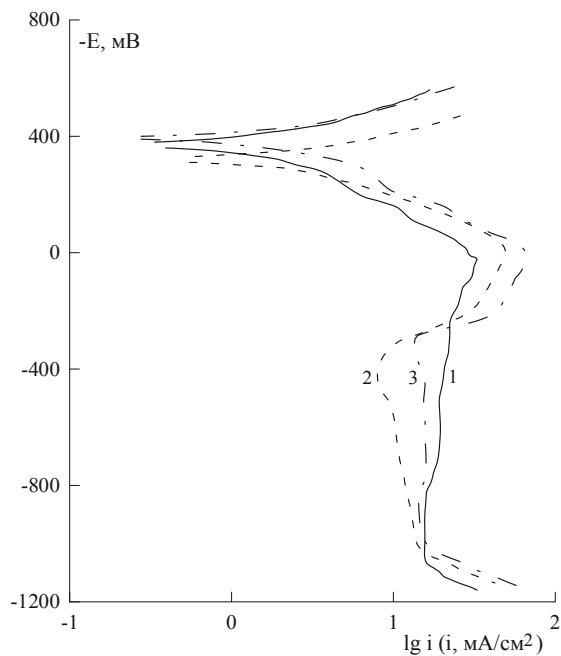


Рис. 3. Поляризационные кривые для порошковой стали 316L (пористость 26 %) в 0,5 М H₂SO₄ без добавок Cl⁻ (1) и с добавками 0,01 М NaCl (2) и 0,05 М NaCl (3)

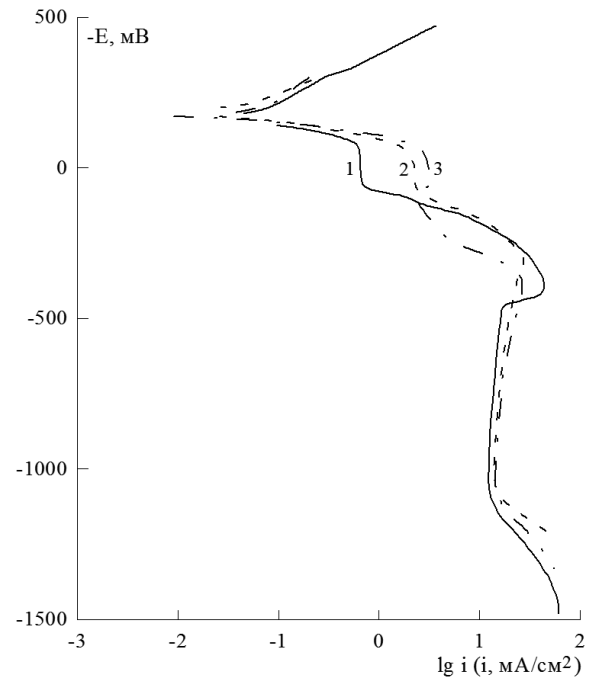


Рис. 4. Поляризационные кривые порошковой стали 316L+пр в 0,5 М H₂SO₄ без добавки Cl⁻ (1) и с добавками 0,01 М NaCl (2) и 0,05 М NaCl (3)

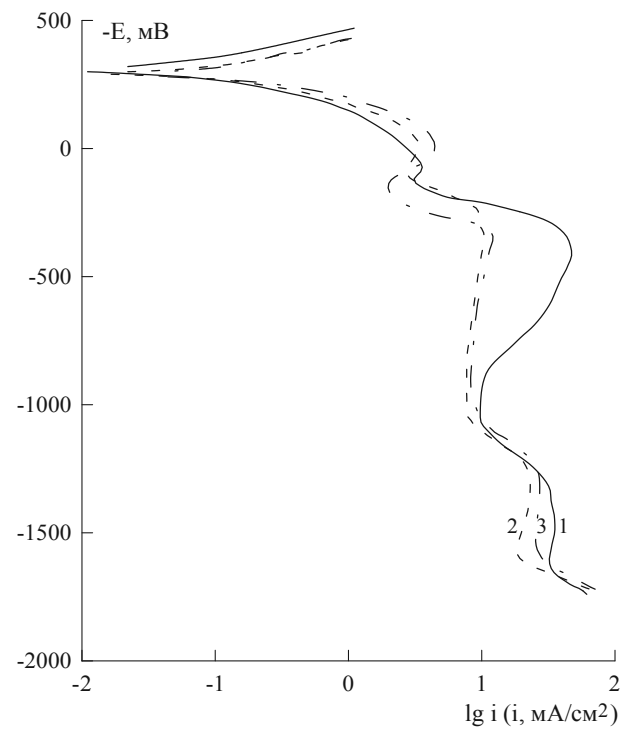


Рис. 5. Поляризационные кривые порошковой стали X11H8M1.5+пр в 0,5 М H₂SO₄ без добавки Cl⁻ (1) и с добавками 0,01 М NaCl (2) и 0,05 М NaCl (3)

Характеристики анодных поляризационных кривых

Материал	Конц-ия NaCl, М	$-E_{кор}$, мВ	$E_{пп}$, мВ	$E_{п}$, мВ	$E_{пп}$, мВ	$i_{кор}$, мкА/см ²	$i_{кр}$, мА/см ²	$i_{п}$, мА/см ²
316L (литая)	0	190	120	410	550	3,0	0,013	0,0093
	0,01	145	60	190	620	2,2	0,035	0,028
	0,05	145	50	190	380	8,3	0,28	0,17
316L ($\varepsilon = 15\%$)	0	365	50	230	1030	-	17,6	7,1
	0,01	368	35	420	1030	-	24,9	3,1
	0,05	370	60	310	1010	-	43,0	5,7
316L ($\varepsilon = 19\%$)	0	385	20	180	1020	-	17,7	10,8
316L ($\varepsilon = 26\%$)	0	370	20	260	1070	-	33,4	21,8
	0,01	320	0	350	1010	-	51,0	9,1
	0,05	395	15	290	1000	-	68,0	14,2
316L+пр	0	160	0	80	1080	50	0,7	0,7
	0,01	187	10	60	1070	41	2,4	2,2
	0,05	171	45	100	1060	55	3,7	2,5
X11H8M1.5 +пр	0	310	70	120	1080	32	3,7	3,2
	0,01	295	-10	80	1060	56	3,5	2,8
	0,05	288	-5	150	1030	59	4,6	2,0

Влияние состава стали. По коррозионной стойкости (величинам плотности тока коррозии $i_{кор}$) в исследованных растворах инфильтрированная медью сталь X11H8M1.5+пр с меньшим содержанием легирующих элементов близка к порошковой стали 316L+пр (см. таблицу).

В чистом растворе H_2SO_4 рост тока в области максимума при $E \approx 0.4$ В происходит до примерно одинаковых значений как для 316L+пр, так и для X11H8M1.5+пр. После максимума тока растворения медных включений анодное поведение двух сталей различается: в случае стали 316L+пр плотность тока остается примерно постоянной (до $E \approx 1,15$ В), а в случае стали

X11H8M1.5+пр плотность тока монотонно снижается.

Влияние пористости стали 316L. Изменение ε вызывает более существенные изменения на АПК (как в активной, так и в пассивной области), чем на катодной кривой. При увеличении ε токи в анодной области закономерно возрастают. Например, $lg i_{п}$ ($i_{п}$, мА/см²) для литой стали 316L, стали 316L с $\varepsilon = 15\%$ и стали с $\varepsilon = 26\%$ соответственно равны – 2,0; 0,6; 1,3.

В растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaCl закономерности качественно такие же, как в чистой серной кислоте, но для литой стали 316L в этом растворе величина $lg i_{п}$ возросла примерно до –0,8 (рис. 1), а для стали с $\varepsilon = 15\%$

и 26 % величины $i_{п}$ остались почти такими же, как в чистой серной кислоте (рис. 2, 3).

Влияние пропитки пористых сталей медью.

Заполнение пор в порошковой стали 316L медью оказывает значительное влияние на анодное поведение этого материала до потенциалов активно-пассивного перехода. Скорость активного растворения и величина $i_{кр}$ меньше соответствующих величин для непропитанной стали примерно в 10–20 раз. Прежде всего, это обусловлено уменьшением активной поверхности за счет заполнения пор.

Влияние добавок хлорид-ионов. В случае литой стали 316L (рис. 1) анодные токи возрастают при увеличении концентрации ионов Cl^- . При этом пик активно-пассивного перехода становится все более выраженным, то есть при повышении концентрации хлорид-ионов $i_{кр}$ возрастает в большей степени, чем величина $i_{п}$.

Для пористой стали 316L ($\varepsilon = 15\%$) токи в катодной области почти не зависят от концентрации $NaCl$ (рис. 2). В области активного растворения при концентрации 0,01 М Cl^- плотность тока больше, чем в чистом растворе, а при концентрации $NaCl$ равной 0,05 М токи меньше, чем при 0,01 М. Величина $i_{кр}$ растет с ростом концентрации $NaCl$. В пассивной области токи при всех концентрациях $NaCl$ близки друг к другу, но в чистой кислоте i слегка снижается с ростом E , а в присутствии Cl^- – несколько возрастает.

Анодное поведение стали 316L с большей пористостью ($\varepsilon = 26\%$) в растворе 0,5 М H_2SO_4 без добавок Cl^- и с добавками 0,01 М и 0,05 М $NaCl$ аналогично поведению стали с пористостью 15 % в соответствующих растворах (рис. 3).

Для стали 316L+пр (рис. 4) катодные ветви ПК почти одинаковы во всех растворах. На анодных ПК в интервале потенциалов от $-0,1$ до $+0,1$ В имеется короткий участок предельного тока, на котором плотность тока в присутствии Cl^- возрастает. При более высоких E (0,15–0,4В) имеется максимум тока; здесь плотность тока в присутствии Cl^- уменьшается. При $E > 0,4$ В плотность тока почти не зависит от концентрации хлорид-ионов.

Для стали X11H8M1.5+пр. в анодной области имеется три максимума тока (рис. 5). До $E \approx 0,15$ В ионы Cl^- несколько увеличивают плотность тока, в интервале потенциалов от 0,15 В до 1,2 В – уменьшают.

Пропитка порошковых нержавеющей сталей медью оказывает благоприятное действие на легкость их пассивации в хлоридсодержащих растворах. Такое влияние медной пропитки в присутствии хлорид-ионов, по-видимому, обусловлено образованием труднорастворимого соединения $CuCl$, которое приводит к уменьшению анодных токов.

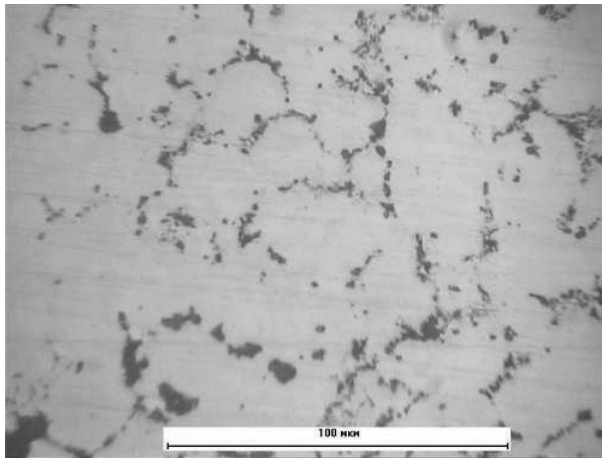
Для литой стали 316L величина $i_{п}$, как и $i_{кр}$, существенно увеличивается при повышении концентрации хлорида натрия C_{NaCl} в растворе H_2SO_4 . Для непропитанной порошковой стали 316L зависимость $i_{п}$ от C_{NaCl} имеет нерезкий минимум. В случае X11H8M1.5+пр величина $i_{кр}$ почти не зависит от C_{NaCl} , а $i_{п}$ немного понижается при увеличении C_{NaCl} .

Таким образом, можно сделать вывод, что наибольший положительный эффект от пропитки порошковых нержавеющей сталей медью достигается в хлоридсодержащих кислых растворах.

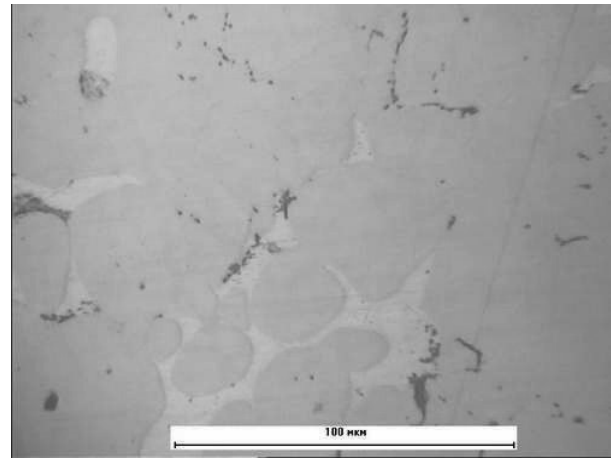
Микроскопическое исследование

Микрофотографии исходной поверхности двух исследованных нержавеющей сталей с медной пропиткой в нетравленном состоянии

показаны на рис. 6. Здесь хорошо видны включения меди и оксиды по границам исходных частиц порошка нержавеющей стали.



(а)



(б)

Рис. 6. Исходная структура стали 316L+пр (а) и X11H8M1.5+пр (б)

Были изучены изменения морфологии поверхности двух сталей после коррозии в 0,5 М H_2SO_4 и после выдержки при определенных потенциалах в 0,5 М H_2SO_4 и 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaCl.

После 20-часовой выдержки образцов стали 316L+пр. в 0,5 М H_2SO_4 при комнатной

температуре более четко выделяются включения меди (рис. 7). Становятся хорошо различимыми границы между частицами порошка. По-видимому, межчастичные границы более подвержены коррозионному разрушению по сравнению с объемом частиц.

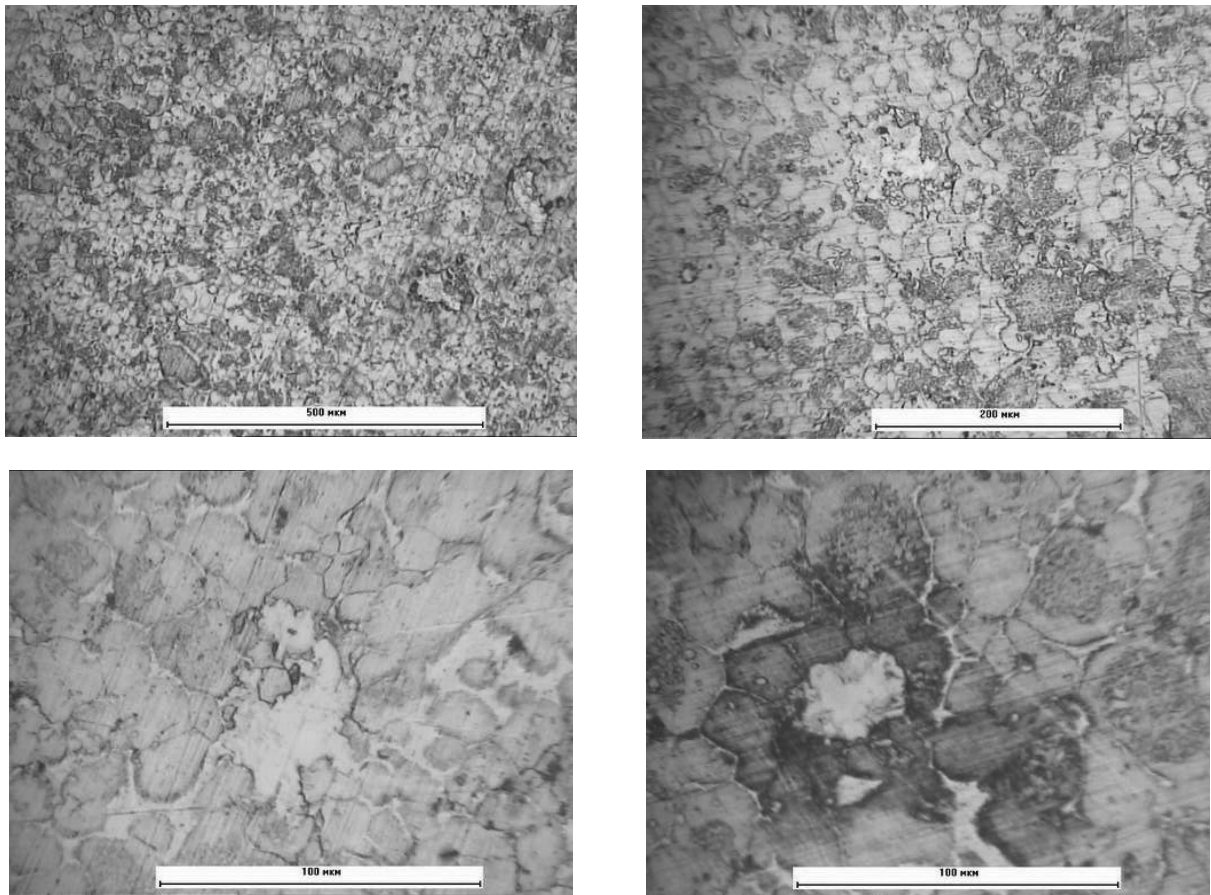


Рис. 7. Микрофотографии поверхности стали 316L+пр после коррозии в 0,5 М H₂SO₄ в течение 20 ч

На многих частицах (преимущественно в средней части срезов частиц) видны участки с развитой поверхностью (рис. 7). Образование этих участков, вероятно, является результатом селективного растворения одного или нескольких компонентов стали. Исходя из этого можно сделать следующее предположение. Периферийный слой частиц обогащен медью, попавшей в частицы за счет диффузии при высокой температуре во время спекания и пропитки. Легирование медью повышает коррозионную стойкость нержавеющей сталей в кислотах [5, 6]. Поэтому периферийная зона частиц порошка 316L растворяется с меньшей скоростью, а центральная часть частиц порошка

корродирует быстрее. При этом возможно избирательное растворение Fe и Ni [14], которые в отличие от Cr при $E_{кор}$ стали 316L+пр еще не пассивируются.

Для коррозионного разрушения стали X11H8M1.5+пр в 0,5 М H₂SO₄ характерно образование локальных поражений типа питтингов (рис. 8). Питтинги образуются в середине частиц порошка и, как правило, питтинги не пересекают границы между частицами. Сталь X11H8M1.5+пр получена смешиванием порошка стали 316L и порошка железа с последующим спеканием, которое совмещено с пропиткой медью. В процессе спекания происходит диффузионное насыщение частиц железного порошка

легирующими элементами, что выражается в градиенте их концентрации по сечению частицы. По данным микрорентгено-спектрального анализа содержание никеля в центре данных частиц составляет 0,53 %, хрома – 4,0 %, молибдена – 0,1 %, по периферии – 6,75, 11,68 и 1,08 %

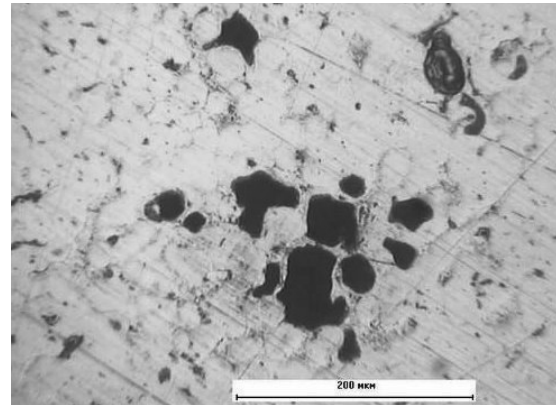
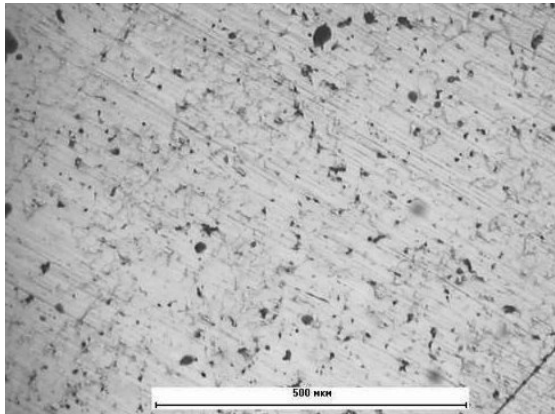


Рис. 8. Микрофотографии поверхности стали X11H8M1.5+пр после коррозии в 0,5 М H_2SO_4 в течение 20 ч

Были получены также микрофотографии поверхности пропитанных сталей после выдержки при определенных потенциалах электрода в течение определенного времени. Как правило, выбранные потенциалы были близки к потенциалам максимумов на АПК, а время выбиралось так, чтобы прошедший заряд q составлял примерно 5 Кл (в некоторых случаях величина q была на порядок ниже).

После выдержки электрода из стали 316L+пр в растворе 0,5 М H_2SO_4 при $E = 0$ В хорошо видны медные включения, проявляются границы между частицами

порошка, появляются мелкие участки локального растворения стальной основы (рис. 9). После выдержки этой же стали при $E = 0,4$ В на поверхности стали появляется оксидная пленка (рис. 10). Целостность оксидной пленки местами нарушена, в ней имеются поры и микротрещины. При поляризации электрода из стали 316L+пр в хлоридсодержащем растворе при $E = 1,0$ В поверхность электрода также является окисленной (рис. 11). Оксидная пленка не является совершенной и содержит разного рода дефекты.

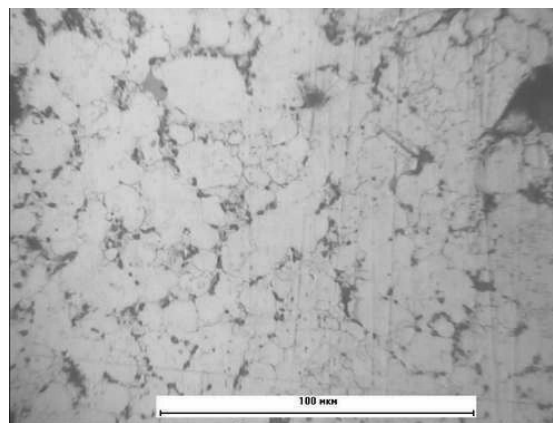
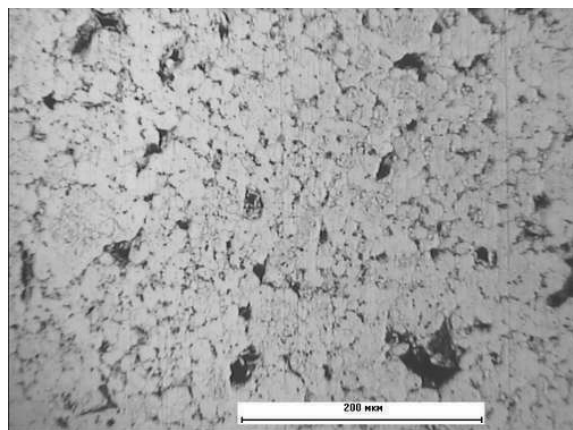


Рис. 9. Микрофотографии поверхности стали 316L+пр после анодной поляризации в 0,5 М H₂SO₄ при $E = 0$ В в течение 1 мин

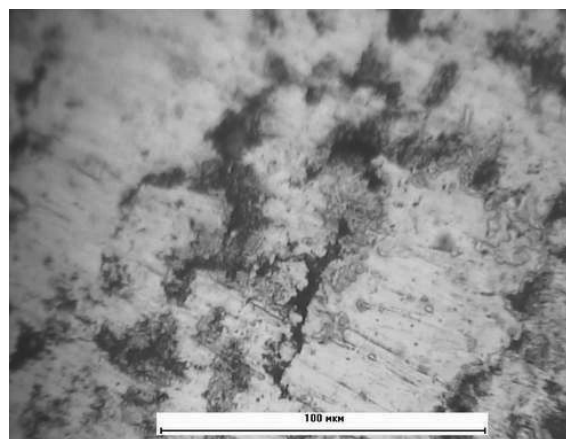
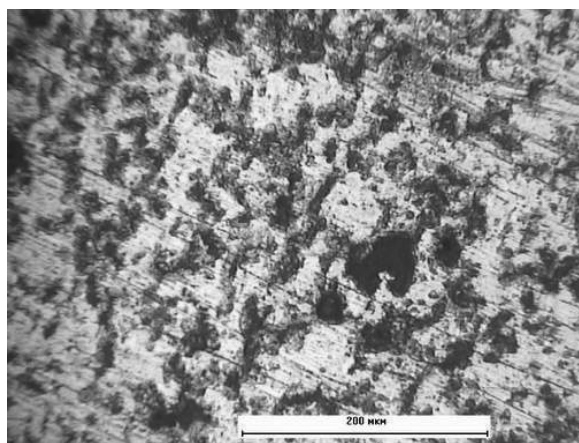


Рис. 10. Микрофотографии поверхности стали 316L+пр после анодной поляризации в 0,5 М H₂SO₄ при $E = 0,4$ В в течение 50 с

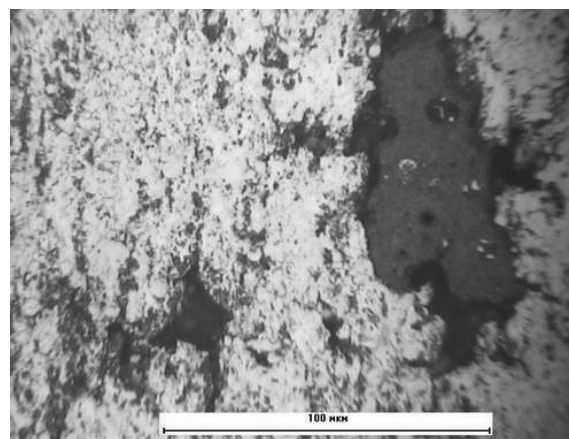
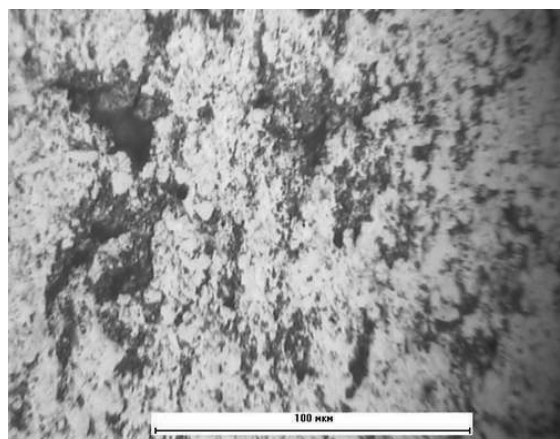


Рис. 11. Микрофотографии поверхности стали 316L+пр после анодной поляризации в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М Cl⁻ при $E = 1,0$ В в течение 3 мин

После выдержки электрода из стали X11Н8М1.5+пр в растворе 0,5 М H₂SO₄ при $E = 0,09$ В происходит растворение границ

между частицами порошка, появляются отдельные коррозионные поражения типа питтингов (рис. 12). Медные включения

сохраняются, хотя можно отметить, что их поверхность имеет следы растрыва, несмотря на то что потенциал 0,09 В по х.с.э., то есть 0,304 В по ст.в.э., примерно на 30 мВ ниже стандартного потенциала медного электрода. Медные включения в поверхностном слое полностью исчезают после выдержки

электрода из стали X11H8M1.5+пр при $E = 0,4$ В (см. рис. 13). Это является прямым подтверждением ранее сделанного предположения о связи второго максимума тока на АПК с процессом растворения медных включений.

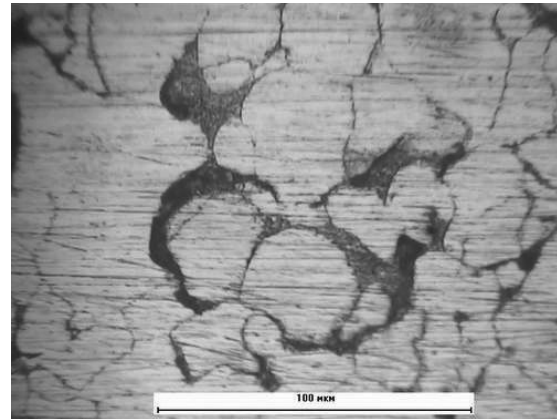
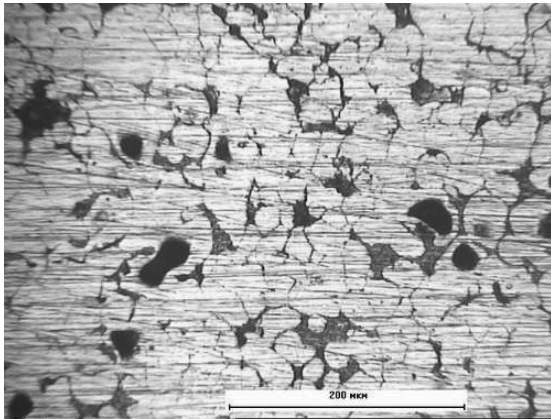


Рис. 12. Микрофотографии поверхности стали X11H8M1.5+пр после анодной поляризации в 0,5 М H_2SO_4 при $E = 0,09$ В в течение 15 мин

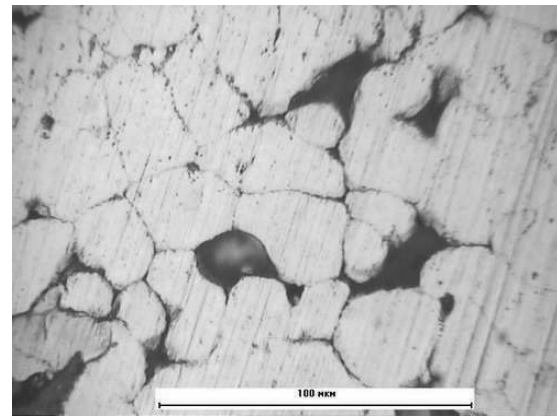
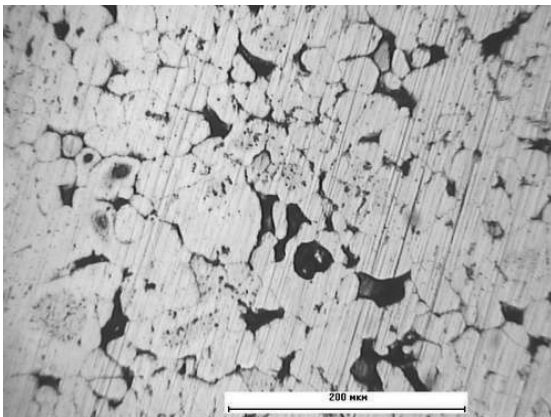


Рис. 13. Микрофотографии поверхности стали X11H8M1.5+пр после анодной поляризации в 0,5 М H_2SO_4 при $E = 0,4$ В в течение 50 с

После поляризации электрода из стали X11H8M1.5+пр в растворе серной кислоты, содержащем 0,05 М NaCl, при $E = 0$ В медные включения сохраняются, но они также растрывлены (рис. 14). Количество очагов коррозии типа питтингов в хлоридсодержащем растворе при $E = 0$ В больше, чем в растворе без добавки NaCl при $E = 0,09$ В. В некоторых случаях можно зафиксировать начальные

стадии образования питтингов (рис. 14). После выдержки при $E = 0,35$ В медные включения полностью растворяются (рис. 15). Повышение потенциала до $E = 1,0$ В приводит к окислению поверхности порошковой стали X11H8M1.5 + пр в хлоридсодержащем растворе (рис. 16). Оксидная пленка является дефектной; питтинги, образующиеся при $E = 1,0$ В, не перекрываются оксидной пленкой.

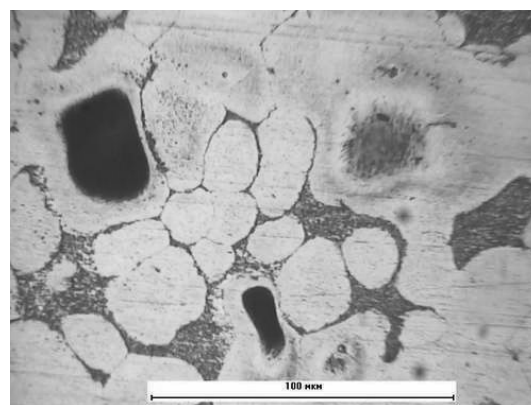
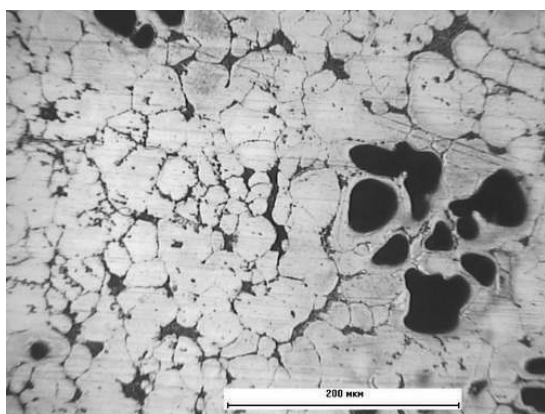


Рис. 14. Микрофотографии поверхности стали X11H8M1.5+пр после анодной поляризации в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaCl при E = 0 В в течение 10 мин

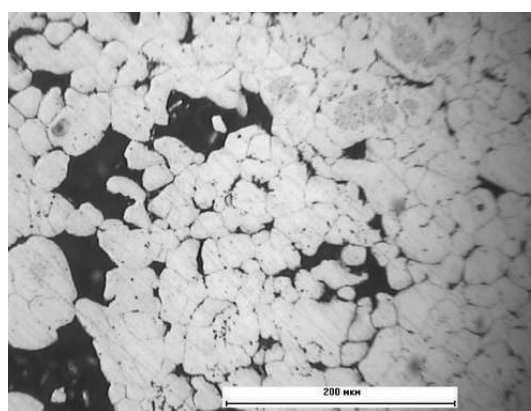
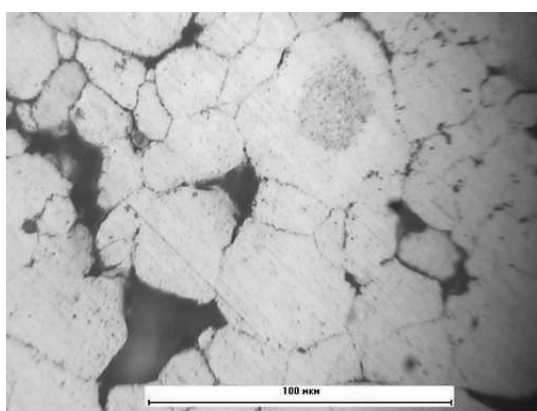


Рис. 15. Микрофотографии поверхности стали X11H8M1.5+пр после анодной поляризации в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaCl при E = 0,35 В в течение 3 мин

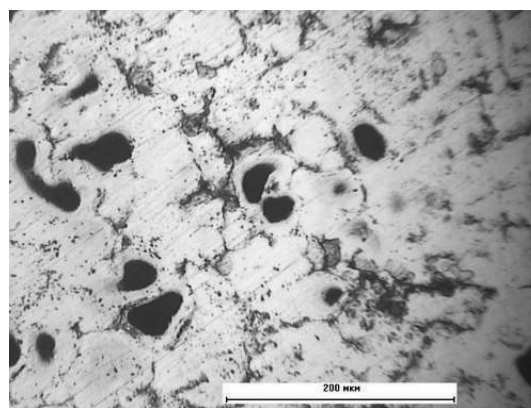
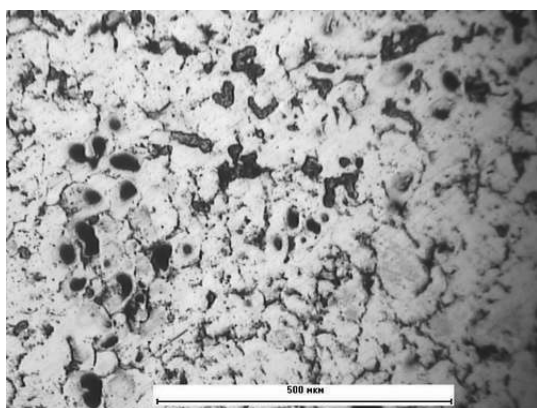


Рис. 16. Микрофотографии поверхности стали X11H8M1.5+пр после анодной поляризации в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaCl при E = 1,0 В в течение 3 мин

Выводы

1. Порошковая нержавеющая сталь 316L (X18H12M2.5) без медной пропитки (пористость 15–26 %) и с медной пропиткой пассивируется при анодной потенциостатической поляризации в растворе 0,5 М H₂SO₄ без добавок хлорид-ионов и при концентрации Cl⁻ до 0,05М.

2. При увеличении пористости стали 316L закономерно увеличивается скорость анодного растворения как в активной, так и в пассивной области.

3. Пропитка порошковых нержавеющих сталей медью приводит к уменьшению токов в области активного растворения и активно-пассивного перехода и облегчению пассивирования сталей в растворе H₂SO₄, содержащем хлорид-ионы.

4. По форме поляризационной кривой, величинам плотности тока нержавеющие стали 316L+пр и X11H8M1.5+пр близки друг к другу (в том числе в растворе H₂SO₄ с добавлением 0,05 М NaCl). Плотность тока коррозии $i_{кор}$ инфильтрированной медью стали X11H8M1.5 + пр в растворах, содержащих 0,01 и 0,05 М NaCl, примерно такая же, как для порошковой стали 316L+пр, а в чистом растворе серной кислоты величина $i_{кор}$ для X11H8M1.5+пр меньше, чем для 316L+пр.

5. Электрохимическое и микроскопическое исследования показывают, что при коррозии и при анодной поляризации сталей X18H12M2.5+пр и X11H8M1.5+пр в растворах 0,5 М H₂SO₄ + (0–0,05) М NaCl возможно избирательное растворение как компонентов сплава, так и медных включений.

Библиографический список

1. Karner W., Nazmy M.Y., Arfai A. Phase instability and corrosion behaviour of AISI 316 P/M stainless steel // *Werkstoffe und Korrosion*. 1980. Bd. 31. S. 446–452.
2. Itzhak D., Aghion E. Corrosion behaviour of hot-pressed austenitic stainless steel in H₂SO₄ solutions at room temperature // *Corrosion Science*. 1983. Vol. 23. № 10. P. 1085–1094.
3. Itzhak D., Peled P. The effect of Cu addition on the corrosion behaviour of sintered stainless steel in H₂SO₄ environment // *Corrosion Science*. 1986. Vol. 26. № 1. P. 49–54.
4. Peled P., Harush S., Itzhak D. The effect of Ni addition on the corrosion behaviour of sintered stainless steel in H₂SO₄ // *Corrosion Science*. 1988. Vol. 28. № 4. P. 327–332.
5. Fedrizzi L., Molinari A., Deflorian F., et al. Corrosion study of industrially sintered copper alloyed 316L austenitic stainless steel // *British Corrosion Journal*. 1991. Vol. 26. № 1. P. 46–50.
6. Deflorian F., Ciaghi L., Kazior J. Electrochemical characterization of vacuum sintered copper alloyed austenitic stainless steel // *Werkstoffe und Korrosion*. 1992. Bd. 43. S. 447–452.
7. Angelini E., Bianco P., Rosalbino F., et al. Sintered austenitic stainless steels: corrosion behaviour in sulphate and chloride media // *Werkstoffe und Korrosion*. 1994. Bd. 45. S. 392–401.
8. Velasco F., Torralba J.M., Ruiz-Roman J.M., et al. Effect of infiltration on the mechanical properties and corrosion resistance of austenitic stainless steels // *International Journal of Powder Metallurgy*. 1995. Vol. 31. № 4. P. 309–315.

9. Otero E., Pardo A., Utrilla M.V., et al. Corrosion behaviour of AISI 304L and 316L stainless steels prepared by powder metallurgy in the presence of sulphuric and phosphoric acid // *Corrosion Science*. 1998. V.40. P. 1421–1434.
10. Chen W., Wu Y., Shen J. Effect of copper and bronze addition on corrosion resistance of alloyed 316L stainless steel clad on plain carbon steel by powder metallurgy // *Journal of Materials Science and Technology*. 2004. Vol. 20. № 2. P. 217–220.
11. Hwang K.S., Hsueh Y.W. Post-sintering thermal treatment of nitrogen containing pressed and sintered and PIM stainless steels // *Powder Metallurgy*. 2007. Vol.50. № 2. P. 165–171.
12. Garcia C., Martin F., Blanco Y. Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steels sintered in nitrogen // *Corrosion Science*. 2012. Vol.61. P. 45–52.
13. Raja Annamalai A., Upadhyaya A., Agrawal D. K. Effect of heating mode and electrochemical response on austenitic and ferritic stainless steels // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2015. Vol. 54. № 2. P. 142–148.
14. Sastry T.P., Rao V.V. Anodic protection of stainless steels type 304 and type 316 in sulphuric acid // *Indian Journal of Technology*. 1983. Vol.21. № 3. P. 109–114.
1. Karner W., Nazmy M.Y. and Arfaj A. (1980), “Phase instability and corrosion behaviour of AISI 316 P/M stainless steel”, *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 31, no. 6, pp. 446–452.
2. Itzhak D. and Aghion E. (1983), “Corrosion behaviour of hot-pressed austenitic stainless steel in H₂SO₄ solutions at room temperature”, *Corrosion Science*, vol. 23, no. 10, pp. 1085–1094.
3. Itzhak D. and Peled P. (1986), “The effect of Cu addition on the corrosion behaviour of sintered stainless steel in H₂SO₄ environment”, *Corrosion Science*, vol. 26, no. 1, pp. 49–54.
4. Peled P., Harush S. and Itzhak D. (1988), “The effect of Ni addition on the corrosion behaviour of sintered stainless steel in H₂SO₄”, *Corrosion Science*, vol. 28, no. 4, pp. 327–332.
5. Fedrizzi L., Molinari A., Deflorian F., et al. (1991), “Corrosion study of industrially sintered copper alloyed 316L austenitic stainless steel”, *British Corrosion Journal*, vol. 26, no. 1, pp. 46–50.
6. Deflorian F., Ciaghi L. and Kazior J. (1992), “Electrochemical characterization of vacuum sintered copper alloyed austenitic stainless steel”, *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 43, no. 9, pp. 447–452.
7. Angelini E., Bianco P., Rosalbino F., et al. (1994), “Sintered austenitic stainless steels: corrosion behaviour in sulphate and chloride media”, *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 45, no. 7, pp. 392–401.
8. Velasco F., Torralba J.M., Ruiz-Roman J.M., et al. (1995), “Effect of infiltration on the mechanical properties and corrosion resistance of austenitic stainless steels”, *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 31, no. 4, pp. 309–315.
9. Otero E., Pardo A., Utrilla M.V., et al. (1998), “Corrosion behaviour of AISI 304L and 316L stainless steels prepared by powder metallurgy in the presence of sulphuric and phosphoric acid”, *Corrosion Science*, vol.40, no. 8, pp. 1421–1434.

References

10. Chen W., Wu Y. and Shen J. (2004), "Effect of copper and bronze addition on corrosion resistance of alloyed 316L stainless steel clad on plain carbon steel by powder metallurgy", *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 20, no. 2, pp. 217–220.
11. Hwang K.S. and Hsueh Y.W. (2007), "Post-sintering thermal treatment of nitrogen containing pressed and sintered and PIM stainless steels", *Powder Metallurgy*, vol. 50, no. 2, pp. 165–171.
12. Garcia C., Martin F. and Blanco Y. (2012), "Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steels sintered in nitrogen", *Corrosion Science*, vol. 61, pp. 45–52.
13. Raja Annamalai A., Upadhyaya A. and Agrawal D. K. (2015), "Effect of heating mode and electrochemical response on austenitic and ferritic stainless steels", *Canadian Metal-lurgical Quarterly*, vol. 54, no. 2, pp. 142–148.
14. Sastry T.P. and Rao V.V. (1983), "Anodic protection of stainless steels type 304 and type 316 in sulphuric acid", *Indian Journal of Technology*, vol. 21, no. 3, pp. 109–114.

Об авторах

Кичигин Владимир Иванович,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
kichigin@psu.ru

Безматерных Надежда Викторовна,
начальник центральной заводской лаборатории
АО «Новомет-Пермь»
614065, г. Пермь, шоссе Космонавтов, 395

Кайсина Татьяна Владимировна,
начальник отдела
АО «Уральский научно-исследовательский
институт композиционных материалов»
614014, г. Пермь, ул. Новозвягинская, 57

About the authors

Kichigin Vladimir Ivanovich,
Department of physical chemistry
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.
kichigin@psu.ru

Bezmaternykh Nadezhda Viktorovna,
JC «Novomet-Perm»
614065, 395, Kosmonavtov road, Perm, Russia

Kaisina Tatiana Vladimirovna,
JC «Ural Scientific Research Institute of Composite
Materials»
614014, 57, Novozvyaginskaya st., Perm, Russia

Информация для цитирования

Кичигин В.И., Безматерных Н.В., Кайсина Т.В. Коррозия и анодное растворение некоторых порошковых нержавеющей сталей в растворе серной кислоты, содержащем хлорид-ионы // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 234–249. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-234-249

Kichigin V.I., Bezmaternykh N.V., Kaisina T.V. *Korroziya i anodnoe rastvorenie nekotorykh poroshkovykh nerzhaveyushchikh staley v rastvore sernoi kisloty, soderzhashchem khlorid-iony* [Corrosion and anodic dissolution of some powder stainless steels in sulfuric acid solution containing chloride ions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 3. P. 234–249. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-234-249