



УДК 620.193

*В.П. Юркинский, Е.Г. Фирсова, В.В. Оковитый***ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОКСИДИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ 20 И 12Х18Н10Т
НА ПОРИСТОСТЬ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ***V.P. Yurkinsky, E.G. Firsova, V.V. Okovity***THE EFFECT OF CARBON STEEL (TYPES STEEL C1020)
AND STAINLESS STEEL (TYPES STEEL 321) OXIDATION TECHNIQUE
ON THE POROSITY OF OXIDE COATINGS**

Изучено оксидирование углеродистой стали 20 и легированной нержавеющей стали 12Х18Н10Т с использованием термического, химического и анодного способов оксидирования. Определена пористость полученных оксидных покрытий.

ОКСИДИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ. ХИМИЧЕСКОЕ. АНОДНОЕ. ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ. ПОРИСТОСТЬ.

The oxidation of carbon steel types C1020 and stainless steel types 321 by thermal, chemical and anodic techniques is studied, and the porosity of the obtained oxide coatings is determined.

THERMAL. CHEMICAL. ANODIC OXIDATION. OXIDE COATINGS. POROSITY.

Малоуглеродистые и легированные стали находят применение в качестве материала для теплообменников в ряде ядерных устройств. Коррозионная стойкость оксидного покрытия существенно зависит от его пористости [1–3]. Поэтому представляет практический интерес определить влияние на пористость оксида способа его получения.

В предлагаемой вниманию работе изучена пористость оксидных покрытий углеродистой стали 20 и высоколегированной стали 12Х18Н10Т в зависимости от способа их оксидирования, при этом использованы методы термического, химического и анодного оксидирования.

Экспериментальная часть

Образцы стальной жести (2×3×0,5 см) предварительно механически полировались, тщательно отмывались в мыльной воде и далее выдерживались 1–2 минуты в растворе серной кислоты (5 масс.%). После этого образцы промывались в дистиллированной воде и сушились при 80 °С.

Термическое оксидирование образцов стали 20 проводилось на воздухе в печи сопротивления при 350 °С, а стали 12Х18Н10Т — при 350 и 700 °С,

причем выдержка при каждой температуре производилась в течение 30, 60 и 90 мин. для стали 20 и 60, 90 минут — для стали 12Х18Н10Т.

Химическое оксидирование проводилось в трех различных средах следующих составов:

1) едкий натр — 650 г/л, азотнокислый натрий — 175 г/л. Температура раствора — 135 °С; время обработки — 60, 90 и 120 мин.;

2) едкий натр — 750 г/л, азотнокислый натрий — 225 г/л, нитрит натрия — 60 г/л; температура раствора — 140 °С; время обработки 60, 90 и 120 мин.;

3) расплав гидроксида натрия; температура — 350 °С; время обработки 10, 15 и 30 мин.

Для анодного оксидирования использовался водный раствор NaOH с концентрацией 40 масс.% при температуре 100 °С. В качестве катода использовался графитовый электрод. Анодное оксидирование выполнялось при двух различных плотностях тока — 30 и 60 мА/см². Время оксидирования составляло 60 и 120 мин.

Пористость оксидных покрытий определялась путем наложения на исследуемый образец фильтровальной бумаги, смоченной раствором, содержащим железосинеродистый калий (10 г/л) и хлорид натрия (20 г/л). Количество выявлен-

ных пор определялось визуально с помощью компьютерной программы «Photoshop». Пористость П, %, определялась отношением суммарной поверхности пор к общей наблюдаемой поверхности на фотографии изученного оксида (рис. 1).

В качестве дополнительной оценки защитных свойств оксидных покрытий на сталях была использована методика измерения стационарных электродных потенциалов оксидированных образцов, для сравнения также измерены по-

тенциалы на неоксидированных образцах. Измерения стационарных потенциалов проводились в растворе 0,5М NaCl в течение 10 минут [4].

На рис. 1 приведены примеры фотографий оксидных покрытий, полученных различными методами.

В таблице и на рис. 2 приведены значения пористости оксидных покрытий для сталей 20 и 12Х18Н10Т, полученные различными способами.

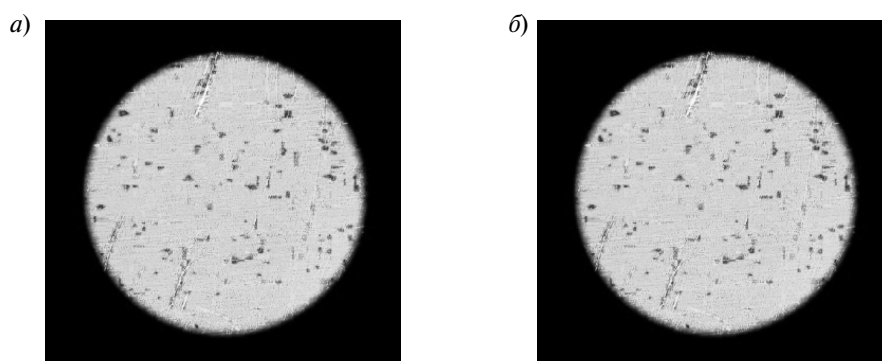


Рис. 1. Примеры фотографий поверхности образцов сталей 20 и 12Х18Н10Т, оксидированных термическим способом и обработанных в растворе железосинеродистого калия (а — сталь 20; б — сталь 12Х18Н10Т): $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$; время оксидирования — 90 мин;

Пористость оксидных покрытий сталей 20 и 12Х18Н10Т в зависимости от способа оксидирования

| Тип стали | Способ оксидирования | $T, \text{ }^{\circ}\text{C}$ | Время, мин. | П, % |
|-----------------------------|--|-------------------------------|-------------|-------|
| Сталь 20 | Оксидирование на воздухе | 350 | 30 | 1,17 |
| | | | 60 | 1,65 |
| | | | 90 | 1,56 |
| | Химическое оксидирование, состав раствора № 1 | 135 | 60 | 0,15 |
| | | | 90 | 0,12 |
| | | | 120 | 0,05 |
| | Химическое оксидирование, состав раствора № 2 | 145 | 60 | 0,11 |
| | | | 90 | 0,08 |
| | | | 120 | 0,04 |
| | Химическое оксид. в расплаве NaOH | 350 | 10 | 0,39 |
| | | | 15 | 0,097 |
| | | | 30 | 0,049 |
| | Анодное оксидирование, при $I = 30\text{ мА/см}^2$ | 100 | 30 | 0,44 |
| | | | 60 | 0,098 |
| | | | 120 | 0,078 |
| при $I = 60\text{ мА/см}^2$ | | | 60 | 0,08 |
| | | | 90 | 0,075 |

Окончание табл.

| Тип стали | Способ оксидирования | $T, ^\circ\text{C}$ | Время, мин. | $P, \%$ |
|---|---|---------------------|-------------|---------|
| 12X18H10T | Оксидирование на воздухе | 350 | 60 | 0,003 |
| | | | 90 | 0,01 |
| | | 700 | 60 | 0,002 |
| | Химическое оксидирование, состав раствора № 1 | 135 | 60 | 0,005 |
| | | | 90 | 0,001 |
| | | | 120 | 0 |
| | Химическое оксидирование, состав раствора № 2 | 145 | 60 | 0,0001 |
| | | | 90 | 0,02 |
| | | | 120 | 0,046 |
| | Химическое оксид. в расплаве NaOH | 350 | 10 | 0,015 |
| | | | 15 | 0 |
| | | | 30 | 0,049 |
| | Анодное оксидирование, при $I = 30 \text{ мА/см}^2$ | 100 | 60 | 0,015 |
| | | | 120 | 0,0025 |
| | | | 60 | 0 |
| Анодное оксидирование, при $I = 60 \text{ мА/см}^2$ | 100 | 60 | 0 | |
| | | 120 | 0 | |

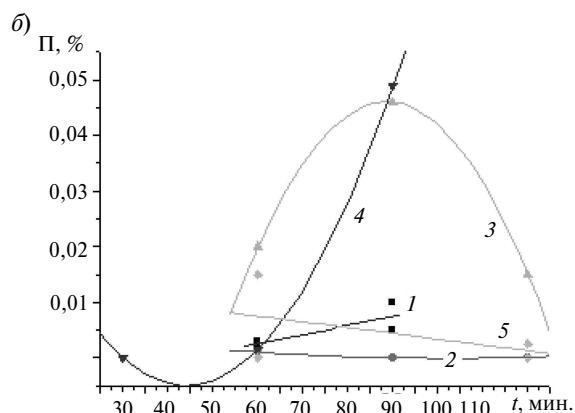
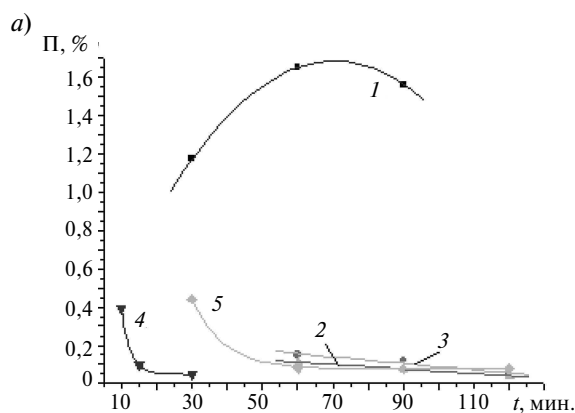


Рис. 2. Зависимость пористости оксидных покрытий на сталях 20 и 12X18H10T от времени обработки при различных способах оксидирования:

а — сталь 20; 1 — термическое оксидирование; 2 — химическое оксидирование в растворе № 1; 3 — химическое оксидирование в растворе № 2; 4 — химическое оксидирование в расплаве NaOH; 5 — анодное оксидирование;

б — сталь 12X18H10T: 1 — термическое оксидирование; 2 — химическое оксидирование в растворе № 1; 3 — химическое оксидирование в растворе № 2; 4 — химическое оксидирование в расплаве NaOH; 5 — анодное оксидирование

Как видно из приведенных данных в таблице и на рис. 2, при времени оксидирования более 60 минут (в случае расплава NaOH — 30 мин.) качественные, с низкой пористостью оксидные покрытия на углеродистых сталях можно получить с помощью химического и анодного способа оксидирования (наиболее пористые оксиды получены при термическом оксидировании стали 20). На высоколегиро-

ванных сталях (типа 12X18H10T) при времени оксидирования 60 минут (в случае расплава NaOH — 15 мин.) — с помощью любого из рассмотренных способов оксидирования (более пористые оксиды на наших сталях получены при способе химического оксидирования в растворе № 2 при времени обработки 90–120 мин и в расплаве NaOH при времени оксидирования 30 мин.).

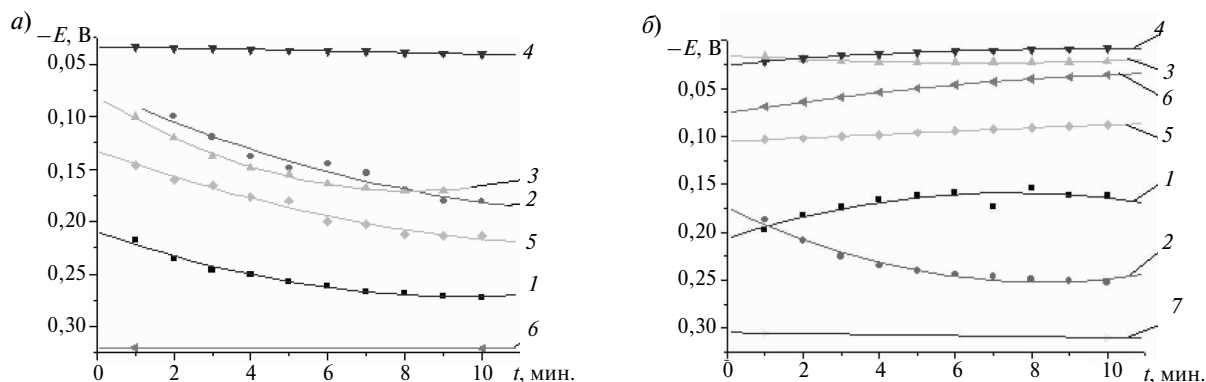


Рис. 3. Зависимость стационарного потенциала оксидированных стальных образцов от времени выдержки в растворе NaCl и способа оксидирования стали:

а — сталь 20; 1 — термическое оксидирование; 2 — химическое оксидирование в растворе № 2; 3 — химическое оксидирование в растворе № 1; 4 — химическое оксидирование в расплаве NaOH; 5 — анодное оксидирование ($I = 30 \text{ mA/cm}^2$); 6 — не оксидированный образец;

б — сталь 12X18H10T; 1 — (700 °C) и 2 (350 °C) — термическое оксидирование; 3 — химическое оксидирование в растворе № 1; 4 — химическое оксидирование в растворе № 2; 5 — химическое оксидирование в расплаве NaOH; 6 — анодное оксидирование ($I = 30 \text{ mA/cm}^2$); 7 — неоксидированный образец

Время оксидирования образцов в расплаве NaOH — 30 мин, а для остальных режимов — 60 мин.

На рис. 3 приведены значения стационарных потенциалов образцов сталей 20 и 12X18H10T, оксидированных разными способами.

Измерения потенциалов относительно хлор-серебряного электрода сравнения проводились в водном растворе 0,5M NaCl при комнатной температуре. В качестве сравнения приведены также значения потенциала неоксидированного образца. Как и ожидалось, в случае оксидированных образцов наблюдается сдвиг потенциала в сторону более положительных значений в сравнении с неоксидированным образцом. Из результатов измерения стационарных потенциалов следует, что для стали 20 в соответствии с выше приведенными значениями пористости оксидов и с учетом способа оксидирования минимальный сдвиг потенциала наблюдается в случае термического метода оксидирования, а максимальный — при оксидировании в расплаве NaOH.

В случае легированной стали 12X18H10T согласно данным рис. 4 минимальной пористостью

обладают оксиды, полученные химическим оксидированием в растворе № 2 и в расплаве NaOH, а также анодным оксидированием. Таким образом, полученные результаты обоих методов удовлетворительно согласуются.

Установлено (на примере стали 20), что при оксидировании углеродистых сталей, качественные оксидные покрытия можно получить с помощью методов химического и анодного оксидирования.

В случае стали 12X18H10T показано, что при оксидировании легированных сталей наиболее качественные оксидные покрытия можно получить с помощью всех рассмотренных методов оксидирования при времени оксидирования не менее 60 минут.

Установлено, что результаты оценки пористости оксидных покрытий, полученные с помощью двух методов, удовлетворительно согласуются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Безносков, А.В.** Тяжелые жидкометаллические теплоносители в атомной энергетике / А.В. Безносков, Ю.Г. Драгунов, В.И. Рачков. — М: Изд-во АТ, 2007. — 434 с.

2. **Кравцов, Д.В.** Влияние легирования феррито-мартенситных сталей на их коррозионную стойкость в жидком свинце [Текст] / Д.В. Кравцов, С.А. Кохтев, И.А. Мещеринова // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и ра-

диационное материаловедение. — 2004. № 3 (85). — С. 23–25.

3. **Прозоров, В.В.** Оксидирование перлитных сталей в нитратных растворах [Текст] / В.В. Прозоров // Защита металлов. — 1987. Т. 23, № 2. — С. 12–16.

4. **Борщевский, А.М.** Коррозия и защита металлов [Текст] / А.М. Борщевский, Л.П. Батурина, В.А. Зайцев. — СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1993. — 39 с.

ЮРКИНСКИЙ Владимир Павлович — доктор химических наук, профессор кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия
(812) 552-63-87
jurkinskij@gambler.ru

ФИРСОВА Елена Германовна — кандидат технических наук, доцент кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия;
(812) 552-63-87

ОКОВИТЫЙ Владислав Викторович — студент шестого курса кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия
(812) 552-63-87