

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ
“Академик Ростислав Каишев”

Десислава Николова Гергова

КОРОЗИОННО-ЗАЩИТНО ПОВЕДЕНИЕ НА
ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ОТЛОЖЕНИ ТЪНКИ
ЦЕРИЕВО-ОКСИДНИ СЛОЕВЕ ВЪРХУ
НЕРЪЖДАЕМА СТОМАНА ОС404

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

НА ДИСЕРТАЦИЯ ЗА ПРИСЪЖДАНЕ НА ОБРАЗОВАТЕЛНАТА
И НАУЧНА СТЕПЕН “ДОКТОР”

01.05.14 - Електрохимия (вкл. химични източници на тока)

Научен консултант: проф. дхн Димитър Стойчев

Председател на НЖ: проф. дхн Иван Кръстев

Рецензенти: проф. дхн Асен Гиргинов
проф. дхн Райчо Райчев

Членове на НЖ: проф. дхн Димитър Стойчев
доцент д-р Любомир Петков

СОФИЯ, 2012

Дисертационният труд е написан на 129 страници формат А4 и съдържа 57 фигури, 5 схеми, 41 уравнения и 17 таблици. Цитирани са 143 литературни източника. Номерата на фигурите, схемите, уравненията, таблиците и литературните източници в автореферата съответстват с тези в дисертацията.

Част от изследванията, проведени в дисертационния труд, са осъществени с финансовата помощ на НФ НИ при МОМН в рамките на Проект № ТК 01/0185/2008 (Договор № ДО 02-242/18.12.2008).

Защитата ще се проведе на 05 юли 2012 г. от 16 часа в Заседателната зала на блок 11 на БАН, ул. “Акад. Георги Бончев”, на открито заседание на Научното жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Института по физикохимия “Акад. Ростислав Каишев”, стая 402, както и на интернет – страницата на ИФХ – БАН: www.ipc.bas.bg.

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Борбата с глобалното затопляне и промените в климата на планетата са едни от главните приоритети в началото на XXI век. Наред с енергетиката и промишлеността, транспортът е сред основните източници на газообразни замърсители, в резултат на увеличаващия се обем на отделящите се от тях вредни емисии (CO , NO_x , SO_2 , SO_3 и C_xH_y) в атмосферата (~ 64 % от общото замърсяване [1]). Начините за отстраняването им, чрез прилагане на вече широко наложилите се конвертори на базата на многофункционалия “трипътен” катализатор (TWC), се състоят в едновременното протичане на окислителни (на продуктите от непълното изгаряне - CO и C_mH_n до CO_2 и H_2O) и редуционни (на NO_x до N_2) процеси.

При разработването на съвременни каталитични конвертори, достигащи висока степен на ефективност в първите минути след т.н. “cold start” на ДВГ, една от основните задачи е модифицирането и усъвършенстването на каталитичния носител. Най-често използваните каталитични носители съдържат Al_2O_3 , ZrO_2 и/или CeO_2 оксиди като основни компоненти.

Наличието на цериеви оксиди в каталитичния носител дава възможност да се достигне едновременно оптимална конверсия на CO , CH и NO_x . Основната функция на CeO_2 е свързана с отдаването/приемането на кислород (т.е. работата му като “кислородна помпа”), основаваща се на свойството на Ce йон да се редуцира и окислява много лесно по време на каталитичния процес.

Друга важна особеност при разработката на модерните каталитични конвертори е замяната на използвания досега базов конструктивен материал - керамиката кордиерит ($2\text{MgO} \times 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 5\text{SiO}_2$ в съотношение 14% : 36% : 50%) - с метал (най-често неръждаема стомана). При експлоатация на каталитичните конвертори, изработени от неръждаема стомана в режим на високотемпературни натоварвания (до и над 500°C) и наличие на силно агресивни среди (формиращите се в ниски концентрации - H_2SO_4 и HNO_3 , при взаимодействието на NO_x , SO_x и H_2O в отпадните газове), е възможно понижение на корозионната им устойчивост и механична якост. Наред с това, формирането на корозионни продукти би могло да понижи и ефективността на цялата каталитична система, вследствие тяхното възможно отравящо действие.

Тези предпоставки са основателна причина за установяването на възможностите за модифициране повърхностните състав и структура на неръждаемите стомани, използвани като конструктивен материал за изработването на каталитични конвертори с цел подобряване на функционалните им свойства. Естествено, първостепенен обект на интерес в този аспект според нас представлява изучаването и установяването на ролята на отлаганите върху стоманата носещи слоеве, в частност на цериевите оксиди, за които, наред с функционалното им каталитично действие, е известно, че имат благоприятен защитен ефект при някои цветни и черни метали, водещ до повишаване на корозионната им устойчивост при експлоатация в агресивни среди.

Изследванията, включени в настоящия дисертационен труд, обединяват резултатите, получени при изучаване на защитното действие на електрохимично отлагани носещи слоеве от цериев оксид върху една от най-широко използваните като конструкционен материал за изработка на каталитични конвертори неръждаема стомана ОС404. Като моделни корозионно-агресивни среди са изучени такива, които по състав и концентрация са близки до реално формиращите се в каталитичните конвертори.

1. Резюме на проблемите.

От направения литературен обзор следва, че конструирането на каталитичните конвертори под формата на т.н. “монолитни блокове” и замяната на керамичното им тяло (кордиерит) с усъвършенствано от (неръждаема) стомана подобрява значително техните функционални характеристики по отношение на:

- съотношение светъл отвор / стена;
- механична якост;
- топлопроводност;
- специфично тегло и др.

Използването на монолитни блокове от стомана обаче предполага преодоляването на два техни основни недостатъка в сравнение с керамичните – по-ниската им специфична повърхност (те са гладки и безпорести) и наличието на корозионни проблеми. За преодоляването на тези недостатъци на металните монолитни блокове е необходимо:

➤ Повишаването на специфичната им повърхност, което може да се постигне чрез механична, химична или електрохимична повърхностна обработка („награпавяване“) на конструктивната стомана. При това, наред с чисто функционалния ефект, тази обработка ще способства и за по-добрата адхезия и работа на последващо нанасяния диспергиран същински катализатор (Pt, Pd, шпинели и др.);

➤ Формирането на тънки оксидни филми (алуминиеви, циркониеви, цериеви, бариеви, лантанови оксиди и т.н.), които изпълняват ролята на каталитични носители върху стоманената подложка, гарантират стабилизирането и оптимизирането на каталитичното действие на същинските катализатори, препятствайки процесите на тяхното деактивиране (вследствие агломерация при високите температури), респективно влошаване на каталитичната им функция;

➤ Разглеждайки причините за деактивиране на катализатора е необходимо да бъдат отчетени и възможните промени, които биха настъпили, вследствие образуването на корозионни продукти при атаката на металния субстрат от отделящите се вода и агресивни компоненти на отпадните газове;

➤ Отчитайки съществуването на множество данни, които дават основания да се счита за установено, че церият – в оксидна и йонна форма - може да понижава корозията на някои метали и сплави в неутрални и алкални среди, е необходимо да се получат резултати относно защитното му поведение под формата на електрохимично отложен функционален (носещ) слой в каталитични конвертори, за които е известно, че работят в условията на силно агресивни среди (HNO_3 , H_2SO_4 , непълно изгорели въглеводороди и др.) и при високи температури;

➤ Да бъдат изяснени редица въпроси, свързани с механизма на защитно действие на тънките цериево-оксиди филми, формирани електрохимично върху неръждаема стомана, в окислително и неокислително действащи корозионни среди, в т.ч. и по отношение на природата на спрегнатата деполяризираща реакция и възможностите за нейната промяна – от реакция на водородна деполяризация до реакция на редукция на Ce^{4+} до Ce^{3+} , т.к. може да се очаква съществено изменение на стойността на корозионния потенциал на системата (особено в случаите, когато тя се подлага на термичната обработка).

2. Цели и задачи на дисертационния труд:

Целта на настоящия дисертационен труд бе да се изследва корозионното поведение в окислително (азотно-кисели) и неокислително (сярно-кисели) действащи агресивни среди на електрохимично модифицирана с тънки цериево-оксидни филми неръждаема стомана OC404, при което да бъде установен механизма на тяхното защитно действие.

В тази връзка са формулирани следните конкретни задачи:

1. Да бъде изучено корозионното поведение в 0.1 N HNO₃ и 0.1 N H₂SO₄ на неръждаема стомана OC404 преди и след термообработка.
2. Да се установи влиянието на електроотложени върху стоманата цериево-оксидни слоеве върху нейните корозионни отнасяния в 0.1 N HNO₃ и 0.1 N H₂SO₄.
3. Да бъде установен механизма на защитно действие на формираните тънки слоеве от цериеви оксиди в зависимост от повърхностната им концентрация и времето на експонация на системата “неръждаема стомана / цериеви оксиди” в азотно-кисела и сярно-кисела среди.
4. Да бъде изучено действието на цериевите йони като инхибитор на корозията на неръждаема стомана OC404 в сярно-кисела среда.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА МЕТОДИКА

II.1. Електрохимични методи

II.1.1. Потенциодинамични поляризационни изследвания.

Електрохимичното поведение на образците от стомана OC404 бе изследвано в стандартна електрохимична триелектродна клетка (с обем 100 ml) и моделни среди:

- 0.1 N HNO₃, t = 25 °C, деаерирана с допълнително пречистен аргон;
- 0.1 N H₂SO₄, t = 25 °C.

Работният електрод бе с квадратна форма с размери 10 x 10 x 0.05 mm и работна площ 1 cm². Неработещата повърхност на образците бе изолирана с подходящ киселиннорезистентен лак. Като противоелектрод бе използвана платинена пластинка с размери 10 x 10 x 0.6 mm, а за сравнителен електрод - живачно-сулфатен (MSE с $E_{\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4} = +0.642 \text{ V}$). Всички резултати, представени в настоящата дисертация, са изразени като стойности, отчетени спрямо този сравнителен електрод. Анодните и катодните поляризационни криви бяха получавани потенциодинамично с използването на потенциостат / галваностат "EG&G" модел 273A, позволяващ компютърна обработка на резултатите, съгласно програмен продукт "Echem". Скоростта на разгъване на потенциала бе 10 mV/s, а изучената област от потенциали от -1.500 до +1.500 V. Въз основа на тези изследвания бяха определяни основните корозионни параметри: корозионен потенциал (E_{corr}), корозонен ток (i_{corr}), потенциал на пълна пасивност (E_{pass}), ток на пълна пасивност (i_{pass}), потенциал на транспасивност (E_{trans}).

II.1.2. Хронопотенциометрия.

Стойността на стационарния корозионен потенциал (E_{st}) за изучаваните образци определяхме чрез директното му измерване (снемайки кривите " $E_{\text{st}}-\tau$ ") след потапянето им в корозионната среда. При това отчитяхме две стойности: E_1 – стойността на потенциала, която се установяваше непосредствено след потапяне на изследвания образец и E_{st} – стойността на потенциала, която се установяваше след достатъчно дълго изчакване (от няколко до няколко десетки минути) до момента, в който изменението на E_{st} не превишаваше 1 – 3 mV в течение на 5 минути.

II.2. Физични методи.

II.2.1. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS).

Рентгеновите фотоелектронни спектри на повърхностните слоеве на стоманата получавахме с електронен спектрометър ESCALAB Mk II (VG Scientific) при налягане на остатъчните газове в работната камера 1×10^{-8} Pa. Използвано бе AlK α лъчение ($h\nu=1486.6$ eV), като разделителната способност бе ~ 1 eV при пропускаща енергия на анализатора 20 eV.

II.2.2. Атомен емисионен спектрален анализ с индуктивно свързана плазма (ISP-AES).

Изследванията на промяната в йонния състав на корозионната среда, след експонацията на изследваните образци, бяха осъществявани с прилагането на атомен емисионен спектрален анализ с индуктивно свързана плазма (ICP-AES) – апарат JY38 Jolin Ivon, France [115,116].

II.2.3. Рентгенофазов анализ (XRD).

Изследванията на фазовия състав на повърхностните слоеве бяха осъществени с рентгенов дифрактометър Philips APD – 15, използвайки CuK α лъчение (1.54178\AA) с графитов монохроматор. Те бяха провеждани в интервала 2θ от 20° до 90° , със стъпка 0.1° и време за регистриране на сигнала 10 s за стъпка.

II.2.4. Сканираща електронна микроскопия (SEM) и енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDS).

За изследване на структурата и морфологията на изследваните системи и определяне на средния размер на изграждащите ги кристали бяха използвани сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 6390 (Japan) в режими на вторични електрони (SEI) и обратно отразени електрони (BEI). Използваното ускоряващо напрежение бе 10-25 kV. Електронният микроскоп е окомплектован с енергийно-дисперсионният спектрометър Oxford Instruments INCA x-sight, което позволяваше осъществяването на EDS микросондови рентгенови анализи на изучаваните образци в точка, по линия и в картов режим.

II.2.5. Атомно силова микроскопия (AFM).

За структурното охарактеризиране на изучаваните образци бяха използвани AFM Q+scope 250 (Quesant, USA) с накрайник, сканиращ площ от $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ до $80\text{ }\mu\text{m} \times 80\text{ }\mu\text{m}$. Изследванията са проведени със скорост на сканиране от 0.5 Hz до 3 Hz, а резолюцията на електронните снимки - от 300 dpi до 600 dpi.

II.3. Гравиметрични изследвания.

За охарактеризиране на корозионните поражения (загуби) използвахме гравиметрични измервания (аналитична везна Sartorius Type BP 301S (ISO 9001)).

II.4. Условия за катодно електрохимично отлагане на тънки филми от цериеви оксиди върху неръждаема стомана OC404.

II.4.1. Работни електроди.

Работните образци се изрязваха от неръждаема (феритна) стомана (SS) със състав (тегл. % - Cr (20.0), Al (5.0), C (0.02), баланс Fe) и дебелина (δ) 0.05 mm. Те представляваха пластинки с размери 10 x 10 mm. За целите на провежданите експерименти стоманените образци бяха предварително обезмаслявани с Виенска вар и промивани с дестилирана вода.

II.4.2. Електролити и режими за електрохимично формиране на тънки Ce_2O_3 - CeO_2 филми.

Слоеве от Ce_2O_3 - CeO_2 бяха отлагани катодно в неводен електролит, съдържащ 66 g/l $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck), разтворен в абсолютен етилов алкохол [119-120]. Електролизата се извършваше в галваностатичен режим при работна плътност на тока $i = 0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Термостатирането на електрохимичната клетка (с обем 100 ml) се осъществяваше с водно охлаждане, с цел поддържане на работна температура $\sim 8^\circ\text{C}$. Като противоелектрод (анод) бе използвана Ti-Pt мрежа, симетрично разположена около центрирания катод от неръждаема стомана. Времето на отлагане бе 60 мин, при което се достигаше дебелина на отложения оксиден слой до $\sim 1 \mu\text{m}$.

II.4.3. Термообработване на работните електроди.

Специфична особеност на проведените изследвания е обстоятелството, че те са осъществявани и за образци, които, след получаването им, са термообработвани при 450°C в продължение на 2 часа във въздушна среда ($\text{SS}_{\text{t.t}}$ и CeO_2 - $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{SS}_{\text{t.t}}$) и последващо охлаждани (в пещта) до стайна температура.

II.5. Изследване ролята на цериевите йони като инхибитори на корозията на неръждаемата стомана.

II.5.1. Влияние на концентрацията на цериеви йони.

Изследванията, свързани с установяване ролята на цериевите йони като инхибитори на корозията на неръждаема стомана OC404 (преди и след термообработка), бяха провеждани в 0.1 N H_2SO_4 ("Merck"). Към корозионната среда бяха добавяни йони на Ce^{4+} под формата на $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Изучен бе концентрационния интервал от 1×10^{-4} g/l до 1.5 g/l.

Степента на защита (Z , %) на добавяните в корозионната среда цериеви йони изчислявахме съгласно уравнение:

$$Z = (i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}) / i_{\text{corr}}^{\circ} \times 100 \quad (27),$$

където i_{corr}° и i_{corr} са стойностите на корозионния ток (отчетен от поляризационните криви) в отсъствие и присъствие на цериеви йони.

II.5.2. Влияние на температурата на корозионната среда.

С цел изясняване на инхибиторното действие на Ce^{4+} йоните, респ. природата на протичащите върху стоманената повърхност адсорбционни процеси, при отворена верига, бяха построявани кривите “стационарен корозионен потенциал – температура”. Използвани бяха образци от неръждаема стомана (преди и след термообработка) експонирани в 0.1 N H_2SO_4 , съдържаща 25 ppm Ce^{4+} . Температурата на корозионната среда се изменяше в интервала 25 ÷ 100 °C.

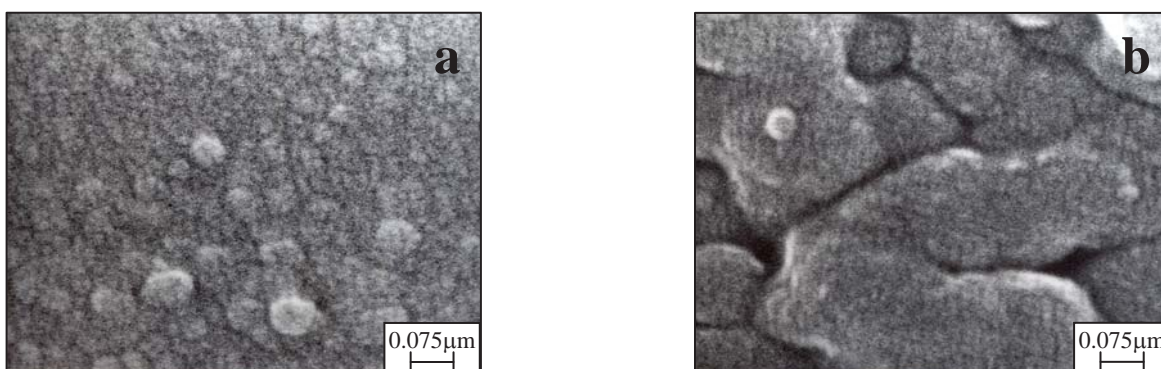
III. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

III.1. Корозионни отнасяния в окислително действащи азотно-кисели среди на неръждаема стомана OC404. Влияние на термообработката.

Поведението на неръждаемите стомани в агресивни среди до голяма степен се определя от стабилността на формирания (по естествен път или чрез допълнителна обработка) пасивен оксиден филм. Естественият пасивен филм върху неръждаемата стомана е с дебелина няколко нанометра. Като правило при взаимодействие с химично активни електролитни среди настъпват изменения на дебелината и състава му. От термодинамична гледна точка, стабилността на различните типове повърхностни оксиди се влияе от температурата, рН, електродния потенциал, вида и концентрацията на разтворените йонни химични видове [122].

Неръждаемата стомана OC404 намира приложение като конструктивен материал при изработката на каталитични конвертори, които както при изготвянето им, така и при експлоатацията им се подлагат на високи температурни натоварвания. Поради тази причина бе важно да изучим собственото корозионно поведение на стоманата преди нанасянето на „носещите” слоеве, както и след прогряване във въздушна атмосфера (2 часа при 450 °C).

На *Фиг. 10* са представени и сравнени *SEM* изображения на образци от неръждаема стомана преди (a) и след прогряване (b). Те еднозначно илюстрират влиянието на термообработката и показват, че тя води до: нарушаване непрекъснатостта на защитния нативен пасивен филм и появата на дълбоки пукнатини по повърхността на неръждаемата стомана.



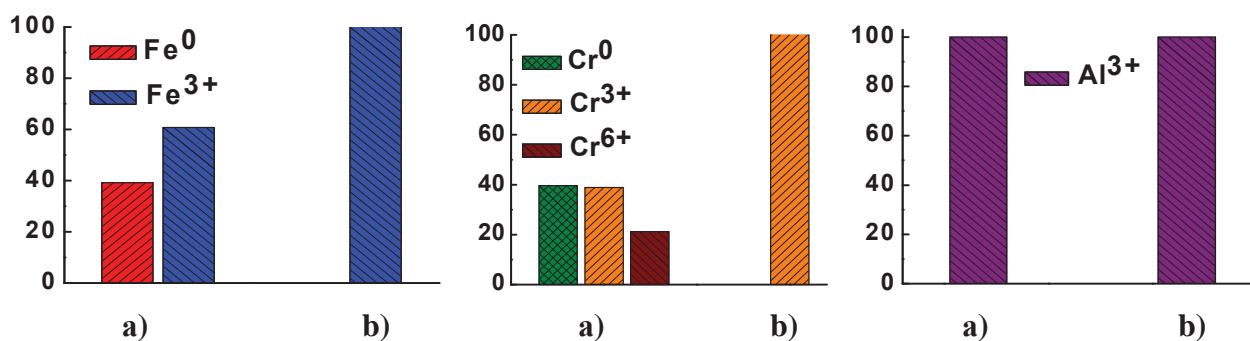
Фиг. 10. SEM микрофотографии на неръждаема стомана OC404 преди (a) и след (b) термообработка.

Наред с това бе установено (*посредством XPS*), че термообработката обуславя и съществена промяна в елементния състав на естествения повърхностен пасивен филм - повече от двукратно нараства съдържанието на Fe и Cr и чувствително намалява количеството на Al (*Табл. 4*).

Таблица 4. Разпределение на елементите (в at %) в повърхностния оксиден филм за образци от неръждаема стомана OC404, преди и след термообработка.

Образци	O, at. %		Fe, at. %		Cr, at. %		Al, at. %	
	-	450 °C	-	450 °C	-	450 °C	-	450 °C
SS OC404	58.3	64.9	3.1	7.2	3.4	7.0	35.2	20.9

Детайлното разшифроване на XPS спектрите за същите образци (брутните концентрации на елементите, за които са дадени в *Табл. 4*) показва (*Фиг. 11*), че желязото в нативния филм съществува под формата на Fe⁰ (39.3%) и оксиди на Fe³⁺ (60.7%); хромът – под формата на метален хром (39.7%) и оксиди на Cr³⁺ (39%) и Cr⁶⁺ (21.3%), а алуминият – под формата на оксиди на Al³⁺ (100%).



Фиг. 11. Химично състояние на елементите в повърхностния слой на неръждаема стомана OC404 преди (a) и след термообработка (b).

Важно е да се отбележи също така, че при нашите изследвания на химичния състав и състояние на елементите в естествения повърхностен пасивен филм на нетермообработената стомана, желязото и хромът съществуват както в елементарно, така и в оксидно състояние, докато алуминият - само под формата на оксид. След термообработката на стоманените образци и трите компонента (Fe, Cr, Al) в повърхностния слой са единствено в оксидно състояние.

Работата на каталитичните конвертори, куплирани с ДВГ, е свързана с почистване на отделящите се вредни емисии газове (NO_x, SO_x, непълно окислени CH), чието

взаимодействие с отделящата се при процесите на горене вода (до ~ 8-10%) ще води до формирането на агресивни среди (азотна и сярна киселини в ниски концентрации). Преминаването на тези корозионно-активни компоненти на отпадните газове е предпоставка за протичането на корозионни процеси в каталитичните конвертори. Това е и основната причина началният етап от цикъла на проведените от нас изследвания да бъде съсредоточен върху охарактеризиране корозионното поведение на изследваната стомана в разтвори на 0.1 N HNO₃ и 0.1 N H₂SO₄.

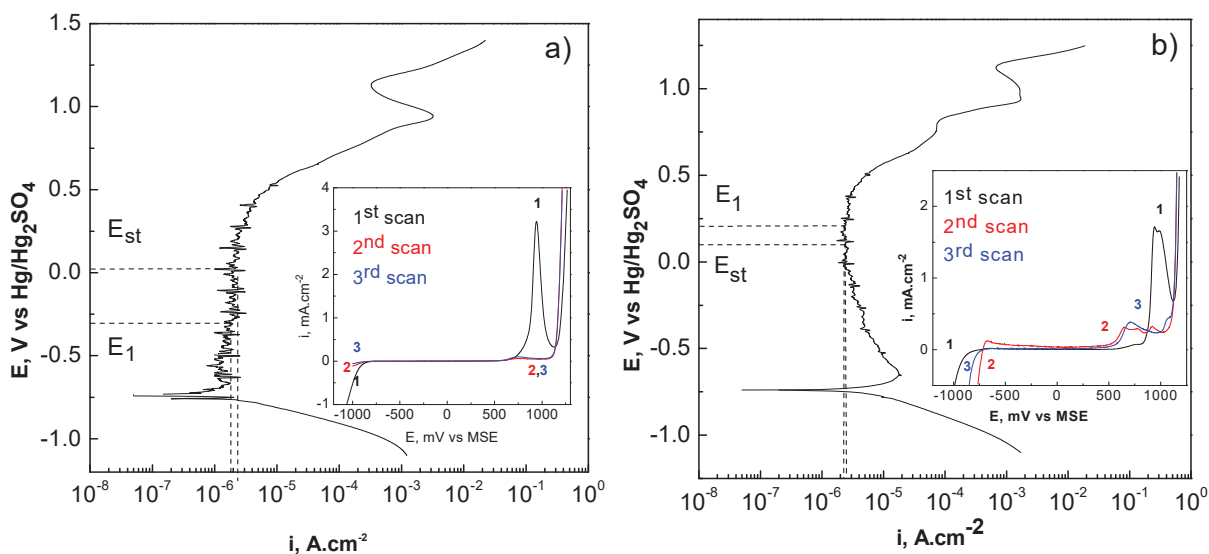
Подходът при снемането на поляризационните зависимости се състоеше в поляризиране на електродите от катодна (от -1.5 V спрямо MSE) в анодна посока (до +1.5 V спрямо MSE), с цел да се проследи корозионното поведение на неръждаемата стомана след редуциране на естествения ѝ пасивен филм и способността ѝ да се самопасивира в изследваните корозионни среди.

На *Фиг. 12* са представени потенциодинамични поляризационни криви за неръждаема стомана OC404, получени в 0.1 N HNO₃ преди (*a*) и след (*b*) термообработка на стоманата.

От тях следва, че анодното поведение на стоманата в 0.1 N HNO₃ се характеризира с област от потенциали непосредствено след корозионния потенциал, в които стоманата се намира в пасивно състояние (~ -0.680 V до ~ +0.500 V). Наличието на аноден пик при $E = \sim +0.900$ V (вмъкнатите фигури на *Фиг. 12a,b*) е характерно за високохромните стомани в кисели разтвори. Той е свързан с окисление на Cr³⁺ до Cr⁶⁺ (респ. образуване на аниони на хромовата киселина), съгласно уравнение (28) [123].



При термообработената стомана в катодната област (при потенциали, при които започва отделяне на водород) се забелязва отместване на максимума на кривите в положителна посока - от ~ -1.000 V до ~ -0.750 V (вмъкната фигура на *Фиг. 12b*). Този ефект на понижаване на свръхнапрежението на реакцията на отделяне на водород води до стесняване ширината на пасивната зона, най-вероятно вследствие на редуциране на повърхностния оксиден филм и промяната на състава му - обогатяването му с хром в различни валентни състояния и пълното разтваряне на Cr⁰ [124].



Фиг. 12. Поляризационни криви E - igi на SS в 0.1 N HNO_3 преди (a) и след термообработка (b). На вмъкнатата фигура са представени в нелогаритмични координати същите криви след I, II и III сканиране.

Проведените изследвания, целящи симулиране на реален корозионен процес (условия на отворена верига), позволиха проследяване изменението на стойността на стационарния (компромисния) корозионен потенциал на стоманата (E_{st}) от времето. При това бе установено, че стационарните корозионни потенциали на нетермотретираната стомана (SS) и термообработената стомана ($SS_{t.t.}$) имаха стойности 0.023 V , респ. 0.113 V (Фиг. 12a,b – зоните, обозначени с пунктирни линии). Съпоставянето им с установените корозионни потенциали (определени от пресечната точка на моделните анодни и катодни поляризационни криви) показва, че те са по-положителни от тях и по-отрицателни от потенциалите, при които се нарушава целостта на пасивните филми, поради образуване на разтворими оксиди на Cr^{6+} (при $E = \sim +0.900\text{ V}$).

Известно е, че азотната киселина е окислително действаща среда. При потенциали $\sim +0.950\text{ V}$ спрямо NHE ($\sim 0.300\text{ V}$ спрямо MSE), термодинамично е възможно протичането на следните реакции (29,30) [123,126]:



Протичането на тези реакции обуславя силно положителен корозионен потенциал на средата (т.е. невъзможно е протичането на водородна деполярираща

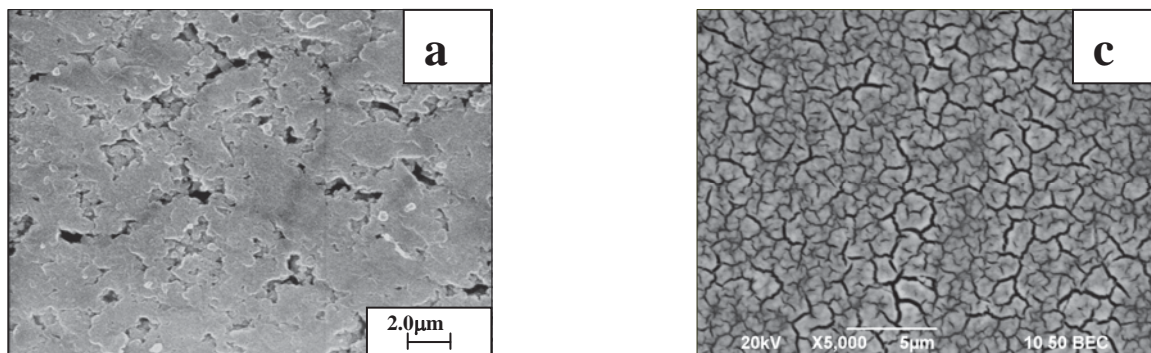
реакция), обуславящ устойчиво пасивно състояние на неръждаемата стомана. Тази специфика на процесите в 0.1 N HNO₃ ще води до протичането на редукционна реакция (29 и/или 30), както и на свързаните с тях спрегнати реакции на окисление на компонентите на SS (желязо, хром или алуминий).

III.2. Корозионно поведение в 0.1 N HNO₃ на системата Ce₂O₃-CeO₂/SS преди и след термообработка.

Изискванията към оксидните филми, изпълняващи ролята на „носеци“ слоеве в системите за хетерогенен катализ, са: да имат висока порьозност, добра адхезия, подходяща дебелина и температурна стабилност. Същевременно, в литературата няма данни за това каква роля могат да играят тези филми по отношение на защитата от електролитна корозия на стоманената подложка, от която са изработени каталитичните конвертори.

На *Фиг. 16* са представени електронно-микроскопски снимки, характеризиращи повърхностната морфология на покритата с цериеви оксиди стоманена подложка. Формираният оксиден филм (с $\delta = \sim 1 \mu\text{m}$) е изграден от сфероидални агломерати, достигащи размери 0.1 – 0.4 μm , които са формирани от блокчета с размери 20-30 nm (установени при увеличния $\times 100\,000$).

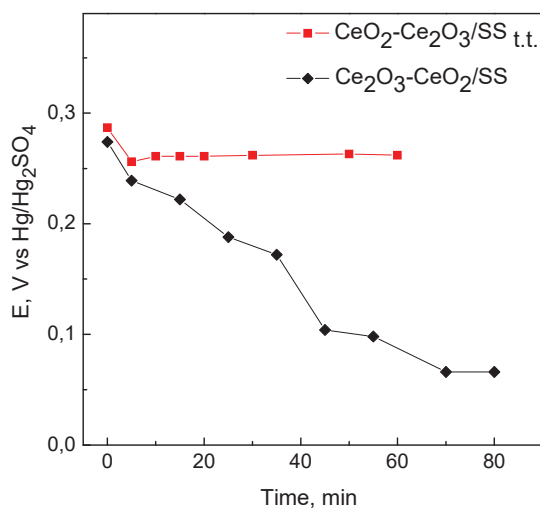
Наблюдаваните изменения по отношение промяната в структурата на електроотложените цериеви оксиди след калциниране (*Фиг. 16c*) са свързани с появата на пукнатини с дълбочина до $\sim 0.2 \mu\text{m}$, които не достигат до стоманената подложката (установено посредством SEM изследвания под ъгъл 45°, EDS и XPS анализи).



Фиг. 16. SEM изображения на системите Ce₂O₃-CeO₂/SS: (a) преди термообработка и (c) след термообработка.

Прогряването на оксидния филм във въздушна среда (2 часа, 450 °C) е свързано и с пълното окисление на Ce^{3+} до Ce^{4+} на повърхността на изследваните образци.

Съпоставянето на измерените стационарни корозионни потенциали (Фиг. 22) на нетермообработените образци $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$ ($E_{\text{st}} = 0.067 \text{ V}$) със съответните стойности за E_{st} на SS (Фиг. 12a, пунктирни линии) показваха, че наличието на $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ слой отмества E_{st} с $\sim 50 \text{ mV}$ в положителна посока.



Фиг. 22. Изменение на стационарния корозионен потенциал от времето в 0.1 N HNO₃ за системите цериеви оксиди/неръждаема стомана преди и след термообработка.

При термообработените $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3/\text{SS}_{\text{t.t.}}$ образци изменението на стойностите на E_{st} съществено се повишава ($E_{\text{st}} = 0.261 \text{ V}$), т.е. е с $\sim 150 \text{ mV}$ по-положителен от E_{st} за непокритата с цериеви оксиди термообработена стомана (Фиг. 12b, 22).

Получените резултати показват съществено благоприятно влияние на електроотложените цериево-оксидни филми върху стоманена подложка по отношение на стабилизирането и подобряването на пасивиремостта на системата ($\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$) в случаите, когато се осъществява термообработка. Установеният ефект представлява особен практически интерес.

За системата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$ стойността на E_{st} е с около 200 mV по-отрицателна от тази за $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3/\text{SS}_{\text{t.t.}}$ (Фиг. 22). Този резултат еднозначно показва, че термичната обработка на покритата с цериеви оксиди неръждаема стомана ще води до подобряване на корозионната ѝ устойчивост. Същевременно, силното отместване на стойностите на E_{st} в положителна посока (в зоната на устойчива пасивност) е

указание, че при реалните системи корозионният процес ще протича в условия на аноден контрол.

В Табл. 7 са представени данните от XPS анализите на повърхността на работните образци. Анодното поляризиране на изследваната система обуславя силно понижение на съдържанието на церий в защитния филм (*от 9.5 до 2.4 at. % и от 14.8 до 5.9 at. % за прогретите образци*). Намалването на концентрацията на цериеви оксиди в условия на анодна поляризация според нас е свързано с протичащо лесно химично разтваряне на компонента Ce_2O_3 от системата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ в азотно-киселата корозионна среда. Същевременно при поляризиране до 0.5 V (*зоната на пасивност*) концентрацията на Cr и Fe се повишават 1.5 пъти за Cr и ~ 6 пъти за Fe.

Таблица 7. Разпределение на елементите (в at. %) в повърхностния оксиден слой на системата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$: преди и след термообработка; преди и след анодна поляризация при потенциали 0.5 V в 0.1 N HNO_3 .

Образци	Условия на обработка	O, at. %		Fe, at. %		Cr, at. %		Al, at. %		Ce, at. %	
		-	450°C	-	450°C	-	450°C	-	450°C	-	450°C
$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$	след отлагане на окс. слой	64.0	60.3	0.4	3.2	1.8	3.7	24.3	18.0	9.5	14.8
	след анодно поляризиране до E= + 0.5 V	58.7	61.3	2.4	7.0	3.1	8.8	33.4	17.0	2.4	5.9

От получените резултати следва, че положителното въздействие на $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ върху корозионното поведение на SS (*наред с блокиращия повърхността на стоманата защитен ефект*) се дължи и на влиянието му върху изменението на съотношението в концентрациите на Cr и Fe в повърхностния пасивен филм на системата, водещо да подобряване на защитните му свойства (Табл. 4,7). Очевидно това влияние ще води и до адитивен ефект с окислителното действие на редуциращите се нитратни йони (*уравнения 29 и 30*).

Въз основа на проведените изследвания в п. IV.1 на дисертационния труд, характеризиращи корозионното поведение на SS и системата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$ в окислително действащата азотно-кисела агресивна среда, могат да бъдат направени следните изводи:

- В азотно-кисели среди термообработената неръждаема стомана OC404 проявява склонност към пасивация под влияние на окислителното действие (редукция на NO_3^-) на средата;
- Корозията на изследваната стомана в тези среди протича при потенциали, при които не съществува опасност от нарушаване на пасивното ѝ състояние;
- Цериевите оксиди повишават корозионната устойчивост на системата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$ както преди, така и след термообработка. Този ефект се дължи на действието им като ефективно катодно покритие, водещо до промяна (повишаване) на концентрацията на Cr в модифицирания повърхностен защитен пасивен филм, респективно до промяна на съотношението Cr/Fe в него;
- В 0.1 N HNO_3 , наред с прякото защитно действие на $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, съществува и адитивен (*синергичен*) ефект, обусловен от окислително действащия компонент (NO_3^-) на средата;
- Електроотложените върху стоманата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ слоеве, в качеството им на функционални носители на каталитично активните фази, ще лимитират в значителна степен възможното натрупване върху повърхността на системата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$ на корозионни продукти (желязо, железни оксиди и хидроксиди и др.), които биха могли да влияят неблагоприятно върху протичащия каталитичен процес.

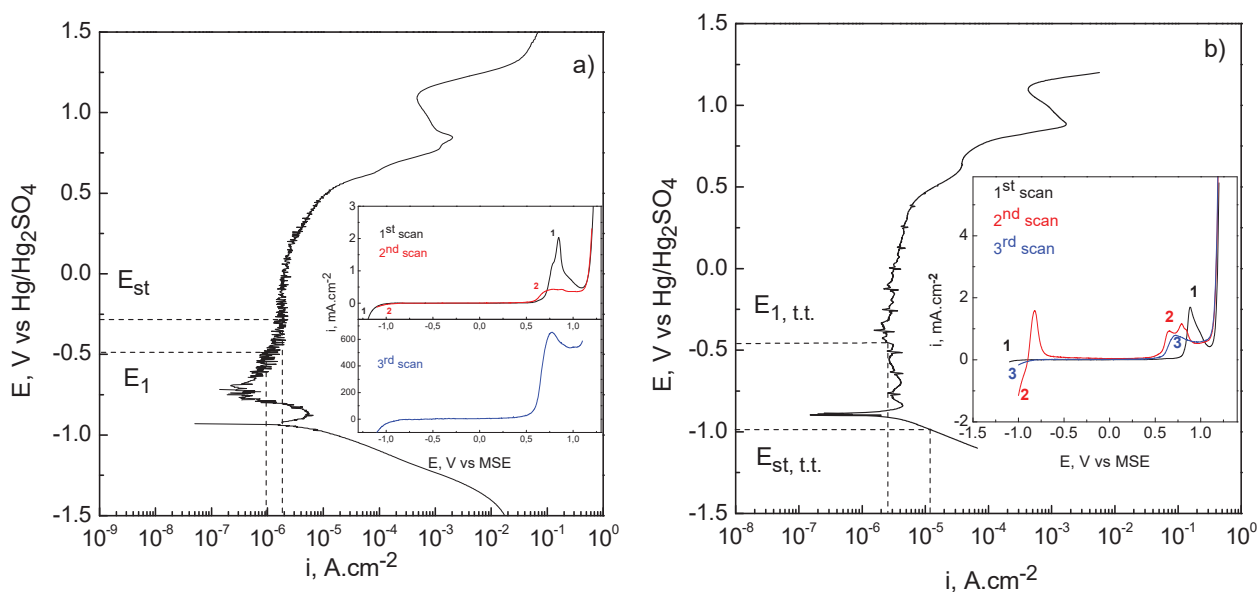
III.3. Корозионни отнасяния в неокислително действащи сярно-кисели среди на неръждаема стомана OC404. Влияние на термообработката.

За да бъде разграничен и квалифициран количествено приноса на окислително действащия нитратен йон от този на цериевите оксиди, бяха проведени изследвания, свързани с изучаване корозионното поведение на неръждаемата стомана и системата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$ в неокислително действаща среда (0.1 N H_2SO_4).

Основните корозионни параметри на неръждаемата стомана в 0.1 N H_2SO_4 (*преди и след термообработка*) бяха определени чрез снемане на потенциодинамични поляризационни криви (*Фиг. 26a,b*). Изследвания, илюстриращи измененията в анодното поведение на стоманата след няколкократно снемане на поляризационните криви, представени в нелогаритмични координати, са дадени на вмъкнатата фигура на *Фиг.26a*.

Анализът показва, че измененията в хода на анодните поляризационни криви при $E = \sim +0.900 \text{ V}$ спрямо MSE са подобни на тези, регистрирани в 0.1 N HNO_3 .

Аналогични изследвания бяха проведени за OC404 след прогриването ѝ при 450 °C в продължение на два часа във въздушна атмосфера. Потенциодинамичната крива за този случай е представена на *Фиг. 26b*. Редуцирането ширината на пасивната област е свързано с появата на критични токове на пасивация [126] в анодните поляризационни криви (при $E \sim -0.800$ V) след повторно снемане на кривата (вмъкнатата фигура на *Фиг. 26b*). Тяхната поява е свързана с повишаване концентрацията на желязо (Fe^{3+}) в пасивния филм, вследствие на термообработката. При многократно циклиране концентрацията на Fe намалява и системата се стабилизира.

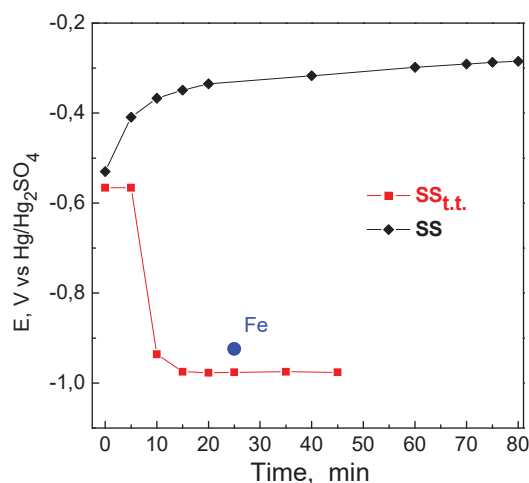


Фиг. 26. Потенциодинамични криви E - igi на неръждаема стомана OC404 преди (a) и след термообработка (b) в 0.1 N H_2SO_4 . На вмъкнатата фигура са представени в нелогаритмични координати същите криви след I, II и III сканиране.

От получените резултати при потенциодинамичните изследвания се вижда, че неръждаемата стомана проявява склонност към пасивация (както преди, така и след термообработка) в изследваната работна среда.

Особен интерес представляваше съпоставката на получените при моделните (потенциодинамични) изследвания корозионни характеристики (в частност - корозионния потенциал) за изследваните обекти със стойностите, които се получават при симулиране на реален корозионен процес, т.е. чрез снемане на хронопотенциометричните криви за изучаваните обекти в 0.1 N H_2SO_4 (*Фиг. 29*).

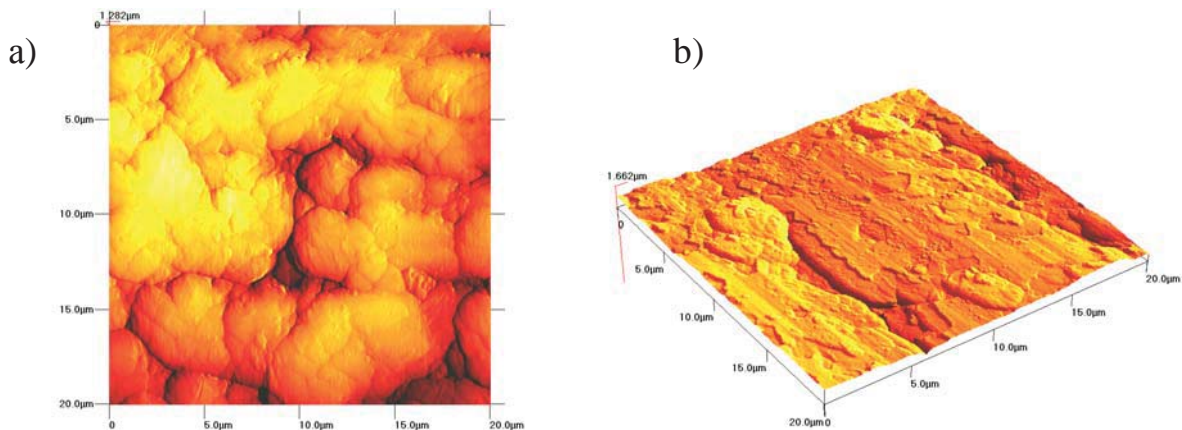
Установените стойности за E_{st} на SS и SS_{t.t.} (след продължително изчакване), са съответно: $E_{ss} = -0.285$ V и $E_{ss,t.t.} = -0.976$ V.



Фиг. 29. Изменение на стационарния корозионен потенциал от времето на имерсия в 0.1 N H₂SO₄ за неръждаема стомана преди и след термообработка.

За неръждаемата стомана отместването на E_{st} в положителна посока и установяването на стойности с около 250 mV по-положителни от стойността му в момента на потапяне (E_1) в 0.1 N H₂SO₄ се дължи на реорганизацията на състава и структурата на естествения пасивен филм на SS [123], а именно повишаване количеството на оксидите и хидроксиди на хрома, което е свързано с промяна в съотношението Cr/Fe. Съпоставянето на установените стойности на стационарния корозионен потенциал с потенциала на пълна пасивация в условия на анодна поляризация, определени от потенциодинамичните криви, показваха, че за нетермообработената стомана E_{st} се установява около средата на пасивната зона.

Кривата $E - \tau$ за термотретирания стомана има по-сложен ход (Фиг. 29). Измерената по-положителна стойност на потенциала на потапяне (E_1) се дължи на трансформирания (по време на термообработката) пасивен филм, който при потапяне има защитен ефект. След 5-минутна експонация в корозионната среда регистрираните значително по-отрицателни стойности на E_{st} за SS_{t.t.} се дължат на силното напукване на нативния пасивен филм върху повърхността (и разкриване на оголени Fe участъци), вследствие на което стоманата губи склонността си към самопасивация и E_{st} достига силно отрицателно стойности (-0.976 V). На практика тази стойност се доближава до стационарния корозионен потенциал, характерен (измерен от нас) за армко Fe в сярна киселина (стойност отбелязана на Фиг. 29). Отместеният силно в отрицателна посока стационарен корозионен потенциал се намира в зона от потенциали характерни за корозия с водородна деполяризация.



Фиг. 31. AFM изображения на термообработена неръждаема стомана OC404, след експонация в $0.1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ и установен $E_{st} = -0.976\text{ V}$.

В сярна киселина термообработената стомана губи склоността си към самопасивация и корозията протича в условия на активно разтваряне, при което се наблюдава появата на локална (Фиг. 31a) и обща корозия (Фиг. 31b), критерий, за което е и установеният $E_{st} = -0.976\text{ V}$.

Получените резултати дават основание да направим заключението, че при експлоатация на SS_{t.t.} в корозионна среда $0.1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ очевидно тя няма да може да преминава в устойчиво пасивно състояние в резултат на процеси на самопасивация. Причината за това е свързана с факта, че корозията й в този случай протича в условия на активно разтваряне. Предпоставка за такова нежелано поведение може да бъдат както термичната операция „калциниране”, при формирането на каталитичните конвертори, така и високите температури, при които се експлоатират конверторите, изработени от такава стомана.

III.4. Корозионно поведение в $0.1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ на системата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{/SS}$ преди и след термообработка.

В литературата съществуват данни за това, че повърхностната модификация на стоманите [24,131,132] чрез формиране на тънки оксидни слоеве на церия, е метод за повишаване на корозионната им устойчивост при експлоатацията им в агресивни среди.

От проведените поляризационни изследвания (Табл. 10) следва, че наличието на $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ не променя съществено областта от потенциали, в която SS се намира в пасивно състояние ($\sim -0.670 \div +0.500\text{ V}$).

Таблица 10. Електрохимични параметри характеризиращи корозионното поведение на системата $Ce_2O_3-CeO_2/SS$: преди и след термообработка; след анодна поляризация и снемане на хронопотенциометрични ($E-\tau$) криви в $0.1 N H_2SO_4$.

Образци	I, II и III сканиране	E_{corr}, V	$i_{corr}, A.cm^{-2}$	$i_{pass}, A.cm^{-2}$ $E=0.5V$	пасивна област, V	E_1, V	E_{st}, V
$Ce_2O_3-CeO_2/SS$	I scan	-0.893	2.25×10^{-6}	1.04×10^{-5}	$-0.673 \div +0.508$		
	II scan	-0.849	5.48×10^{-6}	2.27×10^{-5}	$-0.740 \div +0.532$	-0.203	0.005
	III scan	-0.501	2.10×10^{-6}	2.19×10^{-5}	$-0.430 \div +0.529$		
$Ce_2O_3-CeO_2/SS_{t.t.}$	I scan	-0.874	3.50×10^{-6}	1.11×10^{-5}	$-0.585 \div +0.496$		
	II scan	-0.912	1.03×10^{-4}	1.08×10^{-4}	$-0.694 \div +0.487$	0.075	0.211
	III scan	-0.854	4.33×10^{-6}	3.53×10^{-5}	$-0.766 \div +0.510$		

Същевременно, измерените (след изчакване повече от 60 минути) много по-положителни стойности за стационарния корозионен потенциал ($E_{st} = 0.005 V$), в сравнение с непокритата стомана ($E_{st} = -0.285 V$), показват, че системата $Ce_2O_3-CeO_2/SS$ притежава значително по-добри възможности за самопасивиране.

Съпоставянето на E_{corr} , определени от поляризационните криви, със стойностите, измерени при изучаване на реалния ($E-\tau$ кривите) корозионен процес при потапяне на образците (E_1) и след достигане на стационарна стойност (E_{st}) в $0.1 N H_2SO_4$ (Табл. 10), показаха, че наличието на слой от $Ce_2O_3-CeO_2$ отмества E_{corr} от $-0.874 V$ до $E_{st} = 0.211 V$ (спрямо $E_{st} = -0.976 V$ за термообработената и непокритата с цериеви оксиди стомана). Очевидно както преди, така и след термообработка, електроотложеният слой от цериев оксид обуславя силно изразен защитен ефект.

Наличието на цериево-окисден филм влияе благоприятно върху изменението на съотношението в концентрациите на Cr и Fe в повърхностния хромсъдържащ пасивен филм. От Табл. 11 се вижда, че регистрираните преди експонация в сярна киселина повърхностни концентрации на Fe и Cr са по-ниски в сравнение с тези в естествения повърхностен филм на непокритата с цериев оксид стомана (0.4 at. % спрямо 3.1 at. % и 1.8 at. % спрямо 3.4 at. %, Табл. 4,11). Очевидно това понижение се дължи на включването на цериеви оксидни съединения в изграждането на повърхностния филм (наличие на Ce ~ 9.5 at. %). При това съотношението на Cr/Fe е 4.5 (при Cr/Fe = 1.1 в естествения защитен филм на непокритата с $Ce_2O_3-CeO_2$ стомана).

Таблица 11. Разпределение на елементите (в at. %) в повърхностния оксиден филм на $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$: преди и след термообработка; преди и след анодна поляризация в 0.1 N H_2SO_4 при потенциали 0.5 V и 1.3 V.

Образци	E, V	O, at. %		Fe, at. %		Cr, at. %		Al, at. %		Ce, at. %	
		-	450°C	-	450°C	-	450°C	-	450°C	-	450°C
$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$	неполяризирана	64.0	61.1	0.4	2.3	1.8	3.5	24.3	15.4	9.5	17.7
	+0.5	58.4	60.0	2.0	0.9	4.0	6.7	34.6	30.8	1.0	1.6
	+1.3	50.5	53.3	13.9	12.5	11.1	10.6	24.5	23.6	0.0	0.0

При анодното третиране на образците в 0.1 N H_2SO_4 промените в повърхностните концентрации на Cr, Fe и Ce са още по-силно изразени. При това съотношението Cr/Fe в пасивната област ($E = 0.5 \text{ V}$) при нетермообработените образци е 2, а при термообработените 7.4. В транспасивната област ($E = 1.3 \text{ V}$) тези съотношения достигат стойности съответно 0.8 и 0.9. Силно впечатление прави фактът, че след анодно поляризиране на образци както в пасивната, така и в транспасивната област, на повърхността им практически не бе регистрирано наличие на цериев оксид (с изключение на термообработените образци, при поляризирането им в пасивната област - ~1.6 at. %). Тези резултати показаха, че под въздействие на анодната обработка в 0.1 N H_2SO_4 концентрацията на цериевите оксиди в повърхностния оксиден филм силно намалява.

Очевидно от корозионна гледна точка, влиянието на електроотложените върху стоманата цериеви оксиди има комплексен характер. От една страна, те влияят върху изменението (повишаването) на концентрацията на хром (хромови оксиди) в защитния пасивен филм. От друга страна, по време на корозионната атака те, и по-специално трудно разтворимият в киселини CeO_2 , отместват силно корозионния процес от зоната на смесен контрол (редукция на вода и окисление на метал) в зоната на устойчива пасивност.

Проведените изследвания показаха, че в 0.1 N H_2SO_4 неръждаемата стомана OC404 губи склонността си към самопасивация и кородира с водородна деполаризация. Този ефект е по-силно изразен при стоманени образци, подложени на термична обработка, вследствие напукването на повърхностния оксиден филм. Същевременно, електроотложените тънки слоеве от цериеви оксиди, съдържащи (след прогряване) главно CeO_2 и незначително количество Ce_2O_3 , действат като ефективно катодно покритие, което обуславя възстановяване на пасивността на

изследваната стомана. Този ефект според нас се дължи на силното отместване на стационарния корозионен потенциал на системата $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3/\text{SS}_{\text{t.t.}}$ в положителна посока – от зоната на активното й разтваряне в зоната от потенциали, характерни за пасивното й състояние.

Въз основа на проведените изследвания в п. IV.2 на дисертационния труд, характеризиращи корозионното поведение на SS и системата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$ в неокислително действащата сярно-кисела агресивна среда, могат да бъдат направени следните изводи:

➤ След термообработка стомана OC404 губи склоността си към самопасивация в сярно-кисели среди. Корозията й протича в условия на активно разтваряне с водородна деполяризация, при което се наблюдава появата на локална и обща корозия;

➤ Наличието на допълнително отложени цериево-оксидни слоеве, които играят ролята на ефективни катодни участъци, води до отместване на корозионния потенциал на системата в положителна посока, повишаване на повърхностна концентрация на хромовите и алуминиеви оксиди / хидроксида и възстановяване на устойчивото пасивно състояние на неръждаемата стомана.

III.5. Механизъм на защитно действие на формираните върху стоманата тънки филми от цериеви оксиди в сярно-кисела среда. Влияние на повърхностната концентрация на цериевите оксиди.

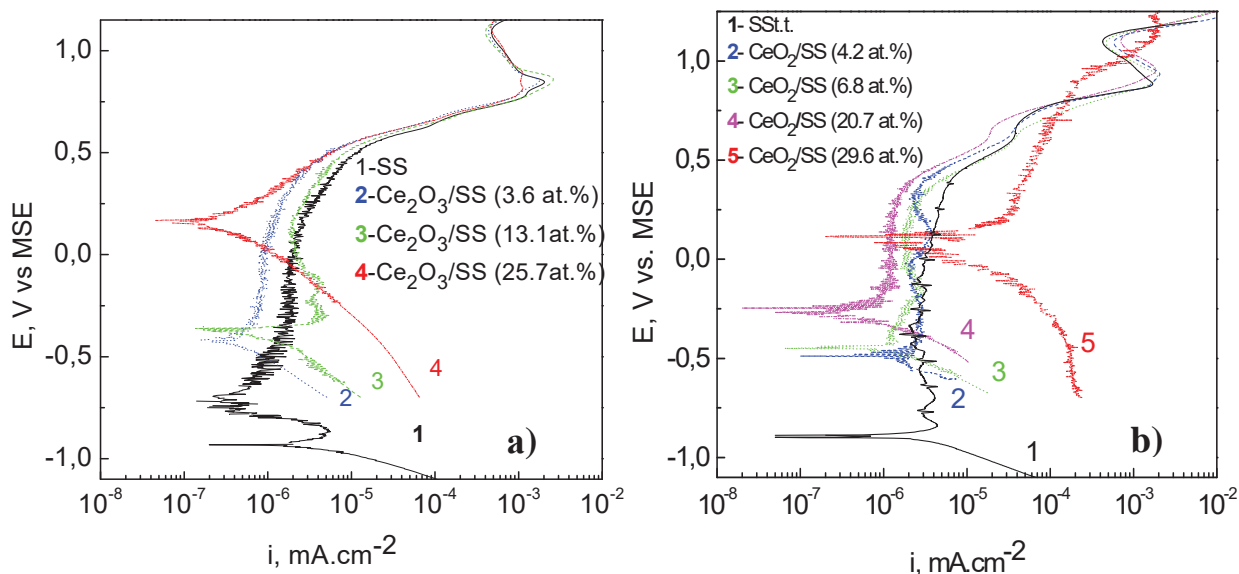
За да обясним получените резултати, респ. да хвърлим светлина върху механизма на действие на цериевите оксиди (като ефективни катодни покрития), водещи до силното отместване на E_{st} в положителна посока - в зоната на пасивност на стоманата, възприехме следния подход. Той се основава на съпоставянето на измененията в скоростите на анодния и катоден процеси под модифициращото състава на повърхността на стоманата въздействие на цериево-оксидния филм. Ефективността на катодното покритие може да се оцени въз основа на анализ на поляризационните криви - построяване на анодната крива за основната сплав (неръждаемата стомана) и катодната за съответния добавен елемент (цериевите оксиди) - в изучаваната корозионна среда.

Във връзка с това проведохме реален експеримент, при който моделирахме интересуващите ни системи, така че да проверим възможно ли е да променим хода

на катодната крива, варирайки повърхностната концентрация на церия. За целта осъществихме цикъл от системни изследвания с образци, върху които количеството на електроотложения върху повърхността на стоманата цериев оксид се променя в широк интервал от концентрации. Това се постигаше чрез вариране на времето на тяхното отлагане (8-80 min). Катодните потенциодинамични криви бяха получавани за нетермо- и термообработени образци с различна повърхностна концентрация на цериеви оксиди.

Построяването на моделните поляризационни криви ни позволяваше да проследим изменението на E_{corr} , получен от пресечната точка на анодната поляризационна крива, за непокрита с цериеви оксиди стомана, с катодните поляризационни криви на изследваните системи с различна повърхностна концентрация (в at. %) на цериеви оксиди. Такъв подход на разглеждане на парциалните поляризационни криви ни даваше възможност да свържем протичащите аноден и катоден корозионни процеси при локализирането на катодната деполаризираща реакция на корозионния процес върху богатите с церий зони от стоманената повърхност.

На *Фиг. 38* са представени, в полулогаритмични координати, получените анодни и катодни поляризационни криви за SS и за системите $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{SS}$ в 0.1 N H_2SO_4 . Тези резултати ни дадоха възможност да оценим влиянието на повишаването на концентрацията на церий (като компонент на повърхностния филм) върху изменението на корозионния потенциал (E_{corr}). Въздействието на церия върху подобряване на пасивиремостта на стоманата оценявахме, като съпоставяхме получените стойности на корозионните потенциали при различни повърхностни концентрации на цериев оксид. При това бе установено, че с увеличаване на концентрацията на Ce от 3.6 at. % до 13.1 at. % (*криви 2, 3*) се наблюдава отместване на корозионния потенциал от зоната на неустойчива пасивност (*крива 2*) към зоната на устойчива пасивност (*крива 3*). По-нататъшното повишаване на концентрацията на церий в оксидния филм води до отместване на корозионния потенциал на системата в положителна посока от ~ -0.450 V (при съдържание на Ce в оксидния филм 13.1 at. %) до $\sim +0.250$ V (при съдържание на Ce в оксидния филм 25.7 at. %) - *крива 4*. От получените резултати следва, че е необходим определен минимум в съдържанието на Ce в повърхностния филм на стоманата, който да доведе системата до пасивност.



Фиг. 38. Потенциодинамични зависимости E - $lg i$ за: (a) SS (1) и системите Ce_2O_3 - CeO_2/SS (2-4) и (b) за термообработените неръждаема стомана (1) и системи CeO_2 - $Ce_2O_3/SS_{t.t.}$ (2-5) в $0.1 N H_2SO_4$.

Аналогични потенциодинамични поляризационни криви за термообработени стоманен образец (крива 1) и системи CeO_2 - $Ce_2O_3/SS_{t.t.}$, съдържащи различна концентрация на електроотложен церий, са представени на Фиг. 38b, съответно: крива 2 - 4.2 at. %; крива 3 - 6.8 at. %; крива 4 - 20.7 at. %; крива 5 - 29.6 at. %.

От Фиг. 38b следва, че с повишаване на повърхностната концентрация на Ce (криви 2-5), стойностите на E_{corr} се отместват в положителна посока от $\sim -0.976 V$ (за непокритата с цериеви оксиди стомана) до $\sim +0.165 V$ (спрямо MSE) за системата с най-висока концентрация на Ce. Очевидно за непокритата с CeO_2 - Ce_2O_3 стомана, катодната деполяризираща реакция, протичаща при $\sim -0.976 V$, е свързана с отделянето на водород. Силното отместване на E_{corr} на модифицираната с цериево-оксиден слой стомана в положителна посока в зависимост от повърхностната концентрация на церий се дължи, според нас, на протичането на друг катоден процес, а именно - протичането на деполяризираща реакция на редукция на Ce^{4+} до Ce^{3+} .

В този случай, може да се предположи, че върху катодните участъци от CeO_2 ще протича реакция (водеща до формирането на цериеви хидроксида) и последваща деполяризираща реакция - свързана с получаването на Ce_2O_3 , съгласно уравнения (31,32):





Това означава, че по време на корозионния процес химичният състав на повърхностния филм ще се променя, обогатявайки се с Ce_2O_3 . От друга страна, имайки предвид, че оксидите на Ce^{3+} от типа Ce_2O_3 са химически неустойчиви и напълно разтворими в минерални киселини [128], ще има място реакцията:



Както неотдавна, на база термодинамични изчисления, бе показано от S.A. Haues и сътрудници [59], преминалите в корозионната среда Ce^{3+} йони могат да участват и в реакцията:



Според нас при тези положителни потенциали е изключено протичането на редукционна реакция, свързана с отделяне на водород и в този случай основният възможен консуматор на електрони може да бъде спрегнатата реакция на редукция на Ce^{4+} до Ce^{3+} .

Очевидно редукцията на CeO_2 , която протича при установяващите се за системите $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3/\text{SS}_{\text{t.t.}}$ потенциали, съответстващи на зоната на пасивност на непокритата с цериеви оксиди неръждаема стомана (*Фиг. 38b, крива 1*), е основната причина за възстановяване на пасивното състояние на термообработените стоманени образци. Същевременно, трябва да се отбележи и факта, че до повърхностна концентрация на церий от ~20 at. % анодните потенциодинамични криви имат ход, аналогичен на този на непокритата с цериев оксид термотретирана стомана, т.е. не протича окислителният процес Ce^{3+} до Ce^{4+} , например съгласно реакция (34). Прави също така впечатление, че при по-високите концентрации на Ce (29.6 at. %) анодният клон на съответната потенциодинамична крива се променя. Най-вероятната причина за това е достигането на равновесния потенциал на редокс-системата $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ($E_{\text{red/ox}} = \sim +1.4 \text{ V vs. NHE}$) [136]. Според нас електроотложените цериеви оксиди на повърхността на SS OC404 действат като ефективни катоди, обуславящи

възстановяване на пасивното състояние на стоманата, вследствие на отместването на $E_{st} = \sim -0.976 \text{ V}$ за $SS_{t,t}$, до $E_{st} = \sim +0.211 \text{ V}$ за системата $Ce_2O_3-CeO_2/SS_{t,t}$.

Проведените изследвания показват, че модифицирането на стоманената повърхност с $Ce_2O_3-CeO_2$ слоеве води до създаването на една корозионно устойчива система и до понижаване на скоростта на корозия на стоманата в сярно-кисели среди. Очевидно формираните на повърхността на стоманата $Ce_2O_3-CeO_2$ слоеве, които изпълняват ролята на ефективно катодно покритие, възстановяват пасивното състояние на стомана OC404, както това бе предположено във възприетия от нас теоретичен подход.

Въз основа на проведените изследвания в п. IV.3 на дисертационния труд, могат да бъдат направени следните изводи:

➤ Установено е силно отместване на стационарния корозионен потенциал на системата цериеви оксиди / стомана в положителна посока (в областта от потенциали, дефиниращи устойчивата пасивност на неръждаемата стомана) с повишаване на повърхностната концентрация на церий. Най-вероятно промяната на E_{st} се дължи на вътрешна анодна поляризация при протичане на ефективен катоден процес на редукция на CeO_2 ;

➤ Катодната реакция на редукция на CeO_2 , която протича при установените за системите (цериеви оксиди / стомана) корозионни потенциали върху цериево-оксидните ефективни катода, е основната причина за възстановяване и запазване на пасивното състояние на термообработените стоманени образци при корозията им в разтвори на сярна киселина;

➤ Протичането на деполяризиращата катодна реакция (редукция на Ce^{4+} до Ce^{3+}) е съпроводена с понижаване на повърхностната концентрация на CeO_2 . Този факт е обяснен с трансформирането на химически устойчивия в агресивни среди CeO_2 в химически неустойчивия (разтворим в 0.1 N H_2SO_4) Ce_2O_3 .

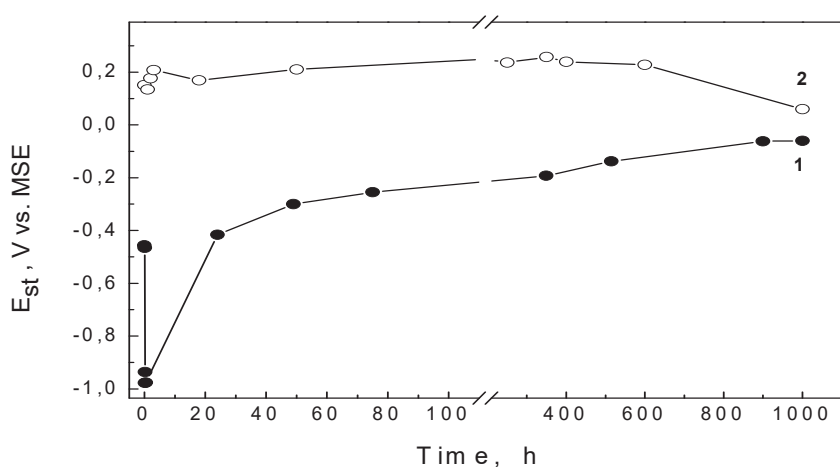
III.6. Корозионно-защитно поведение на системата $Ce_2O_3-CeO_2/SS_{t,t}$ в условия на саморазтваряне.

Целта на представените по-долу изследвания бе изясняване на защитното действие на цериевите оксидни филми и промените в състава на пасивния филм в зависимост от времето на експонация на стоманата и системата цериеви оксиди / стомана в 0.1 N H_2SO_4 . Вниманието ни при тези изследвания беше

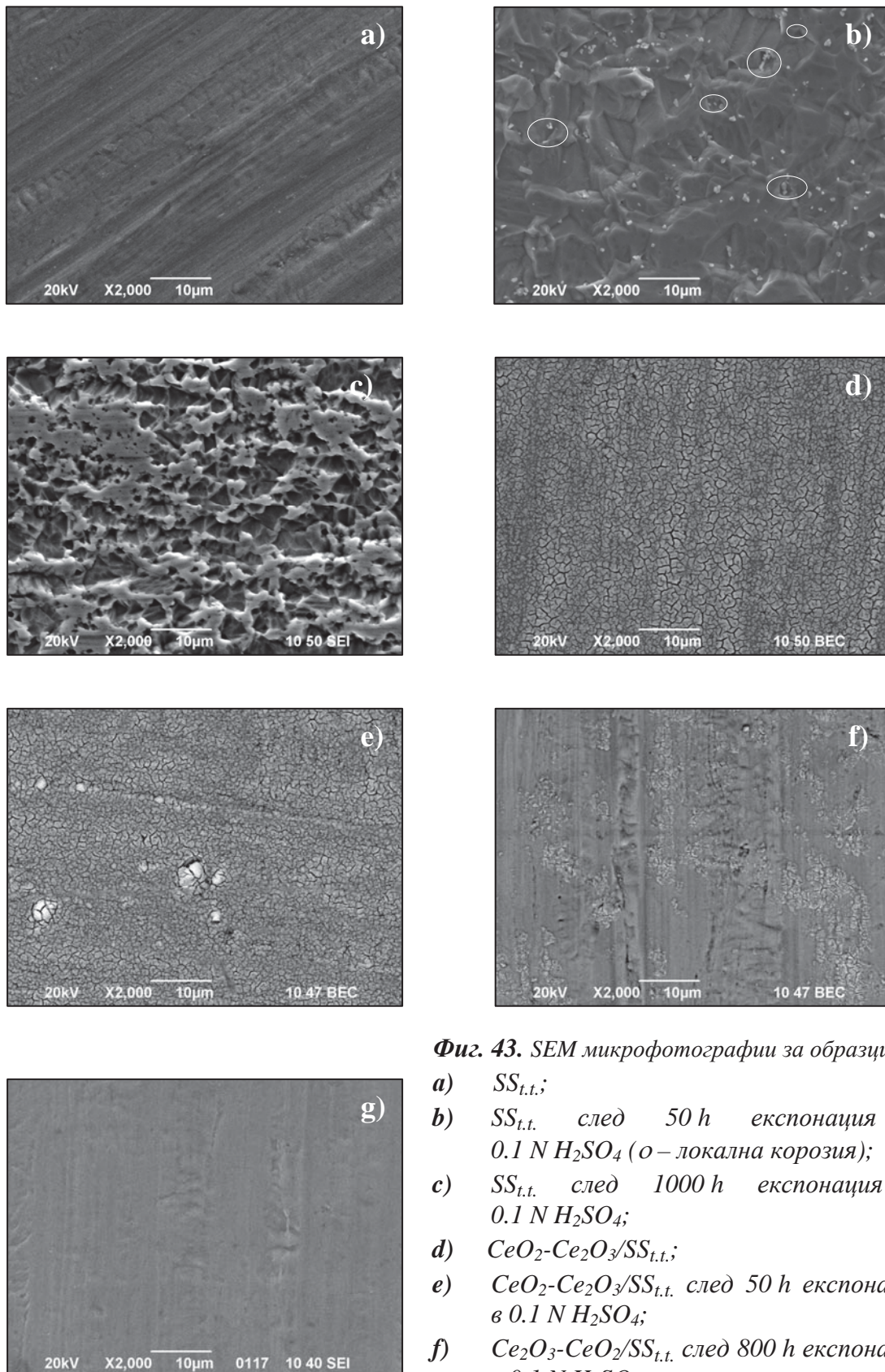
фокусирано основно върху образци, които след получаването им са термообработвани във въздушна среда при 450 °C в продължение на 2 часа. Този интерес е обусловен от необходимостта за допълнителни познания в корозионен аспект за стомана OC404, с нанесен върху нея “носещ” слой от CeO₂, т.к. тя се използва за изработката на каталитични конвертори, които в процеса на формирането и експлоатацията им се подлагат на подобни температурни натоварвания.

За да проследим изменението на стационарния корозионен потенциал (след достатъчно дълги времена на експонация в корозионната среда – 1000 часа) по време на симулиране на реален корозионен процес за SS_{t.t.} и системата CeO₂-Ce₂O₃/SS_{t.t.}, построихме E - τ зависимостите в 0.1 N H₂SO₄ (Фиг. 42).

В отсъствие на електроотложен цериево-оксиден филм термотретираната стомана (крива 1) до ~ 50^{тия} час е в корозионно неустойчиво състояние. В този интервал от времена на експонация в агресивната среда скоростта на корозионния процес се определя от учащите с разрушен пасивен филм (Фиг. 43b), т.к. след термична обработка повърхностният оксиден слой на стоманата силно се напуква (Фиг. 10b). Това напукване е предпоставка за развитието на локална корозия и корелира със силното отместване на E_{st} в отрицателна посока (до E_{st} = ~-0.976 V). След тези времена настъпват процеси на стабилизиране на E_{st}, но той остава по-отрицателен в сравнение със стационарния потенциал на модифицираната с CeO₂-Ce₂O₃ стоманена повърхност (Фиг. 42, крива 2).



Фиг. 42. Хронопотенциометрични измервания ($E_{st} - \tau$) в 0.1 N H₂SO₄ за термотретираните: SS_{t.t.} (крива 1) и системата CeO₂-Ce₂O₃/SS_{t.t.} (крива 2).

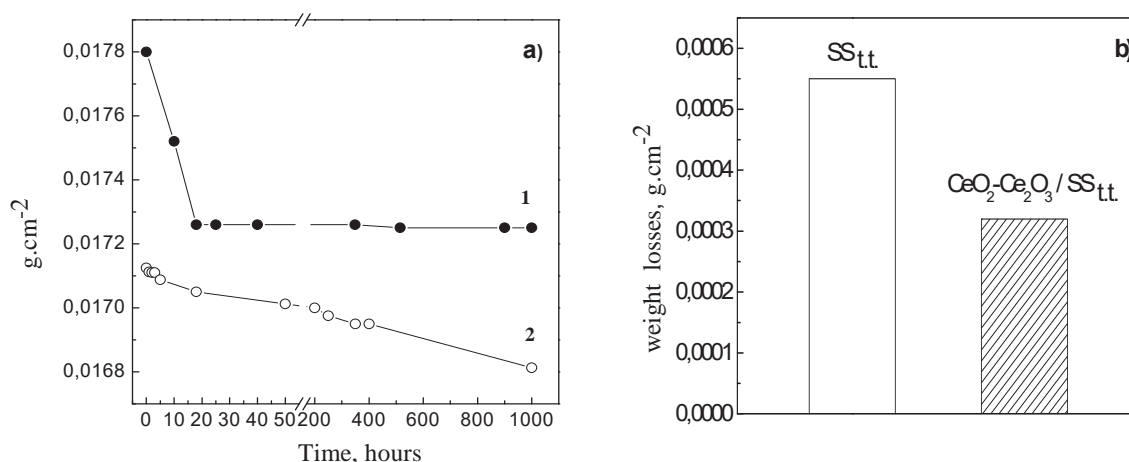


Фиг. 43. SEM микрофотографии за образци:

- a) $SS_{t.t.}$;
- b) $SS_{t.t.}$ след 50 h експонация в $0.1 N H_2SO_4$ (o – локална корозия);
- c) $SS_{t.t.}$ след 1000 h експонация в $0.1 N H_2SO_4$;
- d) $CeO_2-Ce_2O_3/SS_{t.t.}$;
- e) $CeO_2-Ce_2O_3/SS_{t.t.}$ след 50 h експонация в $0.1 N H_2SO_4$;
- f) $Ce_2O_3-CeO_2/SS_{t.t.}$ след 800 h експонация в $0.1 N H_2SO_4$;
- g) $Ce_2O_3/SS_{t.t.}$ след 1000 h експонация в $0.1 N H_2SO_4$.

От електронно-микроскопските изследвания (Фиг. 43) на експонираните в корозионната среда образци се вижда, че нарушаването на пасивността на стоманата в началните моменти (до 50^{-тия} час) води до появата и развитието на локална и обща корозия (Фиг. 43b,c). За сравнение на Фиг. 43e е показана повърхност на стомана, върху която е отложено цериево-оксидно покритие след 50 часа експонация в корозионната среда. В този случай не се наблюдават корозионни поражения по повърхността не само след 50^{-тия}, но и след 1000^{-ния} час на престой (Фиг. 43g) в корозионната среда вследствие нейното модифициране, дискутирано по-горе.

В подкрепа на представените резултати са и проведените тегловни измервания. Фиг. 44a, илюстрирци измененията в теглата, като функция от времето на експонация за образци от SS_{tt} и системата CeO₂-Ce₂O₃/SS_{tt}. При образеца от термотретирана стомана (крива 1), която не е покрита със слой от CeO₂-Ce₂O₃, настъпващите изменения в теглото в първите часове на корозионни изпитания са съществени, след което - след ~50^{-тия} час вследствие формирацията се вторичен пасивен филм, развитието на корозионния процес се блокира [136].



Фиг. 44. Промени в теглата на образци: (а) SS_{tt} - крива 1; CeO₂-Ce₂O₃/SS_{tt} - крива 2, след 1000 h експонация в 0.1 N H₂SO₄ и (б) загуби в теглата на образци от SS_{tt} и CeO₂-Ce₂O₃/SS_{tt} след 1000 h експонация в 0.1 N H₂SO₄.

При наличие на цериево-оксиден филм върху стоманата (крива 2) промените на теглото на образците са чувствително по-малки както в началните етапи, така и до 400-1000^{-ия} час на експонация. На Фиг. 44b са представени сравнителните данни за загубата на теглото (Δ , g.cm⁻²) след 1000 часа експонация в корозионната среда за същите образци. От фигурата следва, че ефектът на цериевите оксиди върху общата корозия води до понижаване на тегловните загуби с над 40 %.

В следващия цикъл от експериментални изследвания, с помощта на XPS метода, бяха изучени промените, настъпващи в химичния състав на пасивния филм на системата цериеви оксиди / стомана при продължителна експонация на образците в 0.1 N H₂SO₄ (Табл. 13). Анализите бяха проведени след 18, 200, 250, 400 и 1000 часа - времена на експонация. В интервала 200-400 часа E_{st} практически остава постоянен (Фиг. 42, крива 2), докато след 600 часа експонация се отмества силно в отрицателна посока, достигайки стойност ~ +0.060 V (след 1000 часа).

Важно е да се отбележи, че на повърхността на CeO₂-Ce₂O₃/SS_{t.t.} (преди експонация в 0.1 N H₂SO₄) освен високи концентрации на церий (основно в Ce⁴⁺ състояние под формата на CeO₂), детектирахме наличието на желязо, хром и алуминий (Табл. 13). След 18 часа на експонация в 0.1 N H₂SO₄ химическият състав на повърхността на системата се променя. Повърхностната концентрация на церий намалява от 53.5 до 23.5 at. % (Табл. 13), като се детектира и церий Ce³⁺, под формата на Ce(OH)₃ и Ce₂O₃.

Таблица 13. Разпределение на елементите (в at. %) в повърхностния пасивен филм на системата CeO₂-Ce₂O₃/SS_{t.t.} след термообработка и експонация в 0.1 N H₂SO₄.

Време на експонация, h	E _{st} , V	O	Al	Fe	Cr	Ce
Електроотл.	-	44.5	1.2	0.1	0.7	53.5
18	0.169	71.4	3.2	1.0	0.9	23.5
200	0.249	88.4	0	0	0	11.6
250	0.236	86.9	0	0	0.4	12.7
400	0.239	87.0	0	0	0	13.0
1000	0.060	62.7	28.9	1.0	7.1	0.3

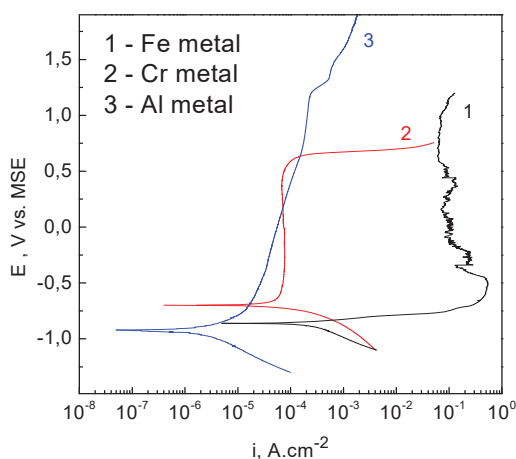
Вижда се, че след експонация 1000 часа в корозионната среда повърхностната концентрация на церий достига до 0.3 at. %. Този резултат също е убедително доказателство за предложението от нас механизъм на корозионния процес, който е свързан с протичането на деполяризираща реакция с участието на CeO₂ участъци от повърхността, работещи като ефективни катоди, съгласно уравнения (31-34). Очевидно положителните стойности на потенциалите, при които протичат реакции (31-34), ще обуславят преминаване на стоманата в пасивно състояние (чрез

самопасивиране). При това повърхностният оксиден филм ще се модифицира, при което съставът му, в това число съотношението Cr / Fe, ще се променя в условията на вътрешна анодна поляризация.

Известно е, че корозионната устойчивост на неръждаемите стомани в условията на анодна пасивност се определя в значителна степен от това съотношение [123,136]. Получените от нас експериментални данни показват, че вследствие протичането на корозионни процеси в присъствие на електрохимично отложен цериево-оксиден слой, съдържанието на Cr в пасивния филм наистина се променя (Табл. 13).

Според нас обогатяването на пасивния филм с Cr е обусловено от преимущественото разтваряне на желязото в него, за което допринася голямата разлика в парциалните анодни токове на хрома и желязото (Фиг. 46, криви 2 и 1). Както се вижда от Фиг. 46, токовете на разтваряне за Cr са от порядъка на 10^{-4} А.см⁻², а за Fe – 10^{-1} А.см⁻². Същевременно, хромът (както и желязото) присъства под формата на оксиди, което е следствие от обусловения от цериевите оксиди ефективен катоден процес на редукция на Se^{4+} до Se^{3+} , протичащ при потенциали, характерни за пасивното състояние на Cr, в условията на анодна поляризация.

Доколкото, наред с хрома, компонент на изучаваната неръждаема стомана е и Al (5%), бе важно да установим как наличието върху повърхността на стоманата на цериеви оксиди, ще повлияе и върху изменението на концентрацията на Al в повърхностния й филм при корозия.



Фиг. 46. Потенциодинамични зависимости $E-igi$ за металите: Fe – 1, Cr – 2 и Al – 3 в 0.1 N H₂SO₄.

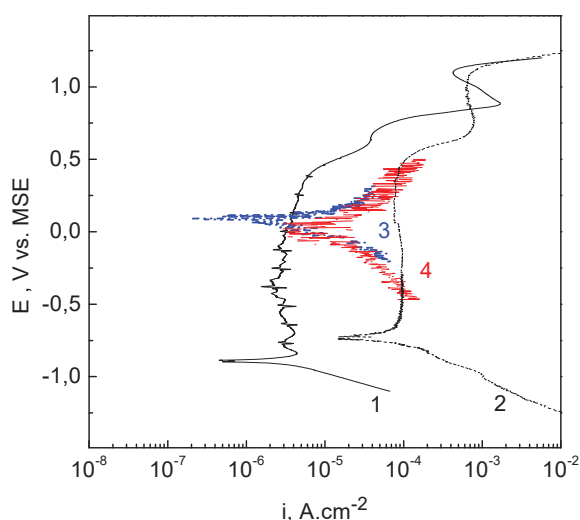
На Фиг. 46 (крива 3) са представени анодната и катодна потенциодинамични криви на Al в 0.1 N H₂SO₄. Както се вижда от фигурата, анодната

потенциодинамична крива на метален алуминий се доближава до областта от потенциали на пълна пасивация (респ. стойности на токовете на пълна пасивация) за Cr (крива 2).

Такова анодно поведение на алуминиевия компонент на стоманата предполага и обогатяването на повърхността ѝ с Al, респ. Al_2O_3 , поради силно положителната стойност на корозионните потенциали на системата $CeO_2-Ce_2O_3/SS_{t.t.}$, при които Al преминава в пасивно състояние.

Според нас този ефект също ще води до подобряване на корозионната устойчивост на стоманата в сярно-киселата агресивна среда [136], т.к. е известно, че повишаването на съдържанието на Cr в неръждаемите стомани не подобрява съществено корозионната им устойчивост в разредени разтвори на киселини [139]. За формирането на устойчив пасивен филм, в изследвания от нас случай, несъмнено съществено ще допринесе и повишеното съдържание на Al_2O_3 .

В подкрепа на тези резултати са и моделните потенциодинамични анодна и катодна поляризационни криви (Фиг. 47), получени преди (криви 1 и 3) и след (криви 2 и 4) експонация на изследваните образци 1000 часа в корозионната среда. Сравняването им показва, че E_{corr} за термотретираната стомана е значително по-отрицателен от този на модифицираната с цериев оксид стоманена повърхност.



Фиг. 47. Потенциодинамични криви $E-igi$ за образци: $SS_{t.t.}$ (крива-1); $SS_{t.t.}$ след 1000 h експонация в $0.1 N H_2SO_4$ (крива-2) и за системите $CeO_2-Ce_2O_3/SS_{t.t.}$ (крива-3); $Ce_2O_3/SS_{t.t.}$ след 1000 h експонация в $0.1 N H_2SO_4$ (крива-4).

След експонирането на $SS_{t.t.}$ и $CeO_2-Ce_2O_3/SS_{t.t.}$ в корозионната среда в продължение на 1000 часа, E_{corr} за $SS_{t.t.}$ се отмества незначително в положителна посока (до $\sim -0.750 V$) – крива 1, респ. 2, докато E_{corr} на системата $CeO_2-Ce_2O_3/SS_{t.t.}$ практически остава непроменен (криви 3 и 4). Наблюдава се и определено понижение на корозионните токове при наличие на $CeO_2-Ce_2O_3$.

Очевидно основната роля на цериевите оксиди се свежда преди всичко не до понижаване на корозионния ток, а до отместването на E_{corr} в зоната от потенциали, в която възможността за самопасивиране е много по-голяма.

Подобен ефект е по-трудно достижим в случаите, когато $SS_{\text{t.t.}}$ не е покрита допълнително с $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, т.к. тогава E_{corr} се установява в зоната от потенциали, при които пасивирането й ще протича по-трудно.

Ако предположението ни, че цериево-оксидният филм изпълнява ролята на ефективен катоден участък (в който CeO_2 се редуцира до Ce_2O_3 , възстановявайки пасивното състояние на стоманата) е вярно, бихме могли да очакваме обогатяването на корозионната среда с цериеви йони, в резултат на реакцията на химичното разтваряне на Ce_2O_3 (уравнение 33). Паралелно с това трябва да се очаква и появата на други метални йони в корозионната среда, в резултат на промените в химическия състав на пасивния филм. Във връзка с това проведохме (Атомен емисионен спектрален анализ с индуктивно свързана плазма - ICP-AES) изследване, целящо установяване настъпващите промени в състава на корозионната среда, в зависимост от времето на експонация на образците. Получените резултати са представени в Табл. 14.

Таблица 14. Съдържание на Cr, Fe, Al и Ce в корозионната среда ($\mu\text{g/ml}$), изследвани посредством атомен емисионен спектрален анализ с индуктивно свързана плазма (ICP-AES).

Време, h	E_{st} , V	Cr	Fe	Al	Ce
преди експонация	-	0	0	0	0
200	0.249	0.006	0.08	0.015	0.26
250	0.236	0.014	0.10	0.023	0.27
350	0.258	0.006	0.08	0.015	0.20
600	0.228	0.006	0.08	0.015	0.20
1000	0.060	0.047	0.66	0.13	1.54

При експонация до 1000 часа стационарният корозионен потенциал на системата $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3/SS_{\text{t.t.}}$, респективно концентрацията на изграждащите я елементи, преминали в корозионната среда, се променят по начин представен в Табл. 14. До около 600^{тия} час E_{st} се установява в зоната 0.150 до 0.250 V, а в интервала 600-1000

часа E_{st} се понижава до 0.060 V. Кореспондиращо на тези промени е повишаването на концентрацията на преминалите в корозионната среда елементи, в резултат на протичащите химични реакции (31-34) както и на реакциите:



В интервала от времена, при които E_{st} практически не се променя ($E_{st} = \sim 0.250$ V), концентрациите на Ce, Fe, Cr и Al в корозионната среда имат стойности, които се променят незначително. Едва след експонация 1000 часа, когато наличието на цериеви оксиди на повърхността на стоманата намалява драстично, E_{st} се отмества силно в отрицателна посока. Съответстващи на тези промени са регистрираните високи концентрации на цериеви и желязни йони в корозионната среда (Табл. 14).

Въз основа на проведените изследвания в п. IV.3 на дисертационния труд могат да бъдат направени следните изводи:

➤ Установеното изменение на стационарния корозионен потенциал (E_{st}) на системата $CeO_2-Ce_2O_3/SS_{t.t.}$ като функция от времето на корозия в условия на саморазтваряне показва, че след продължителна експонация в корозионната среда (0.1 N H_2SO_4), при което повърхностната концентрация на цериевите оксиди намалява съществено, E_{st} достига стойности, характерни за пасивното състояние на неръждаемата стомана;

➤ Електроотложените цериеви оксидни филми върху термотретираната стомана променят характера на корозията ѝ (от корозия, протичаща с водородна деполяризация към корозия, протичаща в условия на пасивност). При това силно намалява развитието на локална и скоростта на обща корозия;

➤ Получените данни за състава и структурата на повърхностния филм, след електроотлагане на $CeO_2-Ce_2O_3$ върху SS и след последваща термообработка, при продължителна експонация в корозионната среда (до 1000 часа), показват обогатяването му с хромови и алуминиеви оксиди и хидроксиди. Този ефект според нас се дължи на протичането на катодна реакция на редуция на CeO_2 , водеща до значително намаляване на повърхностната му концентрация, вследствие на

трансформирането му в химически неустойчивия в кисели среди Ce_2O_3 , който впоследствие преминава в корозионната среда.

III.7. Изследване на инхибиторното действие на цериевите йони върху корозионното поведение на неръждаема стомана OC404 в 0.1 N H_2SO_4 .

III.7.1. Хронопотенциометрични изследвания на SS и SS_{t.t.} в 0.1 N H_2SO_4 , съдържаща Ce^{4+} йони.

Представените по-горе резултати и установените зависимости ни дадоха основания да предположим и възможно инхибиторно действие на преминалите в корозионната среда цериеви йони. В тази връзка бе проведен следващия етап от изследвания, при който изучихме възможността за действие на цериевите йони като инхибитори на корозия на неръждаемата стомана. Изследванията осъществихме в неокислително действащата 0.1 N H_2SO_4 , т.к. окислителното действие на HNO_3 би могло да маскира инхибиторния ефект на цериевите йони.

На *Фиг. 51* са показани зависимости потенциал - време (*условия на отворена верига*), получени при потапяне на SS и SS_{t.t.} в 0.1 N H_2SO_4 , към която са добавени различни концентрации Ce^{4+} , под формата на $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Изследван бе широк диапазон от концентрации на Ce^{4+} - от стойности, при които стационарният корозионен потенциал на стоманата не се променя до стойности, при които бяха регистрирани максималните му изменения.

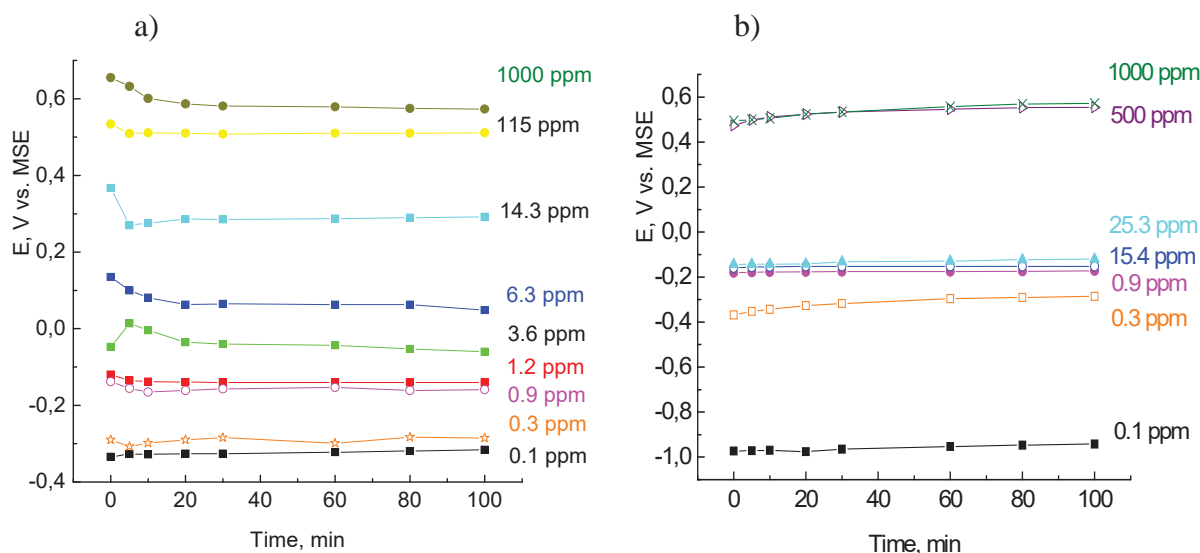
Получените резултати показват, че с повишаване концентрацията на Ce^{4+} в корозионната среда E_{st} за SS се отмества в положителна посока в определена пропорционална зависимост (от ~ -0.316 V до $\sim +0.570$ V).

За SS_{t.t.} това отместване има скокообразен ход от -0.942 V (при концентрация Ce^{4+} йони 0.1 ppm) до ~ -0.175 V (при концентрация на Ce^{4+} йони 0.9 ppm). При последващо 20 – 30кратно повишаване на концентрацията Ce^{4+} йони (15.4-25.3 ppm) се регистрира задържане на E_{st} , при което той достига стойности ~ -0.150 до ~ -0.120 V.

При последващо 20-50кратно повишаване на концентрацията на Ce^{4+} йони (500 - 1000 ppm) E_{st} се отмества силно в положителна посока и достига стойности $\sim +0.510$ до $\sim +0.570$ V, които са характерни за E_{st} на нетермотретирания SS при същите концентрации на инхибитора.

Способността на цериевите йони да дефинират силно положителен корозионен потенциал на стоманата е свързана с протичането реакция на редукция на Ce^{4+} до

Ce^{3+} . За да установим как протича редукцията на Ce^{4+} йоните до Ce^{3+} (катодната деполаризираща реакция на окислителния компонент на корозионната среда) в областта от потенциали, характерни за пасивното състояние на изследваната стомана, построихме анодните и катодните потенциодинамични криви, характеризиращи поведението на окислително-редукционната двойка $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (при различни концентрации на Ce^{4+}) върху индиферентна подложка от платина (Фиг. 57).

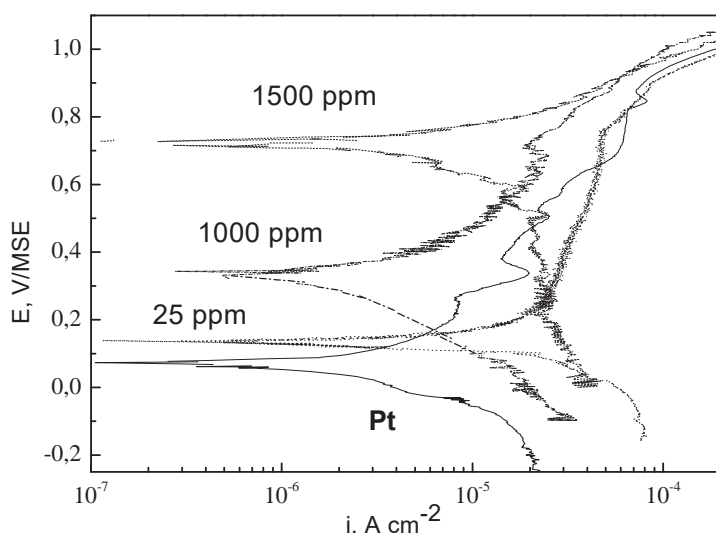


Фиг. 51. Хронопотенциометрични изследвания на образци от неръждаема стомана преди (a) и след термообработка (b) в 0.1 N H_2SO_4 съдържаща различни концентрации Ce^{4+} .

Такъв подход [136] дава възможност за оценка на механизма на инхибиторно действие на цериевите йони. Той позволява директната съпоставка на изменението на стойностите на корозионните потенциали (респ. корозионните токове) на стоманата в присъствие на цериеви йони със стойностите на обратимите редокс-потенциали (респ. обменните токове) на двойката $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ при сравними концентрации.

От съпоставянето на получените резултати се вижда, че с увеличаване на концентрацията на цериевите йони равновесният окислително-редукционен потенциал на системата $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ се отмества в положителна посока (Фиг. 57 и Табл. 17), в съответствие с уравнението на Нернст, като практически за всички изследвани концентрации той попада в зоната от потенциали, характерни за пасивното състояние на стоманата. При това корозионните потенциали на стоманата са отрицателни от равновесните окислително-редукционни потенциали на системата $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Същевременно, съпоставянето на корозионните токове за стоманата в

присъствие на цериеви йони с обменните токове за системата $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ снети върху Pt електрод при съпоставими концентрации на цериевите йони показва, че те са много близки до обменните токове за системата $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. При концентрации на инхибитора по-високи от “критичната” за SS_{tt} обаче корозионните токове на стоманата се понижават с около половин порядък ($\sim 1 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) в сравнение с обменните токове на окислително-редукционната двойка $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$.



Фиг. 57. Потенциодинамични изследвания $E\text{-}lgi$ върху Pt електрод в $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ съдържаща Ce^{4+} йони.

Получените резултати дават основание да класифицираме изследваната окислително-редукционна двойка като инхибитор с окислително действие, който не влияе непосредствено на кинетиката на анодния процес.

Според нас обаче той обуславя протичане на катодна деполяризираща реакция ($\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$), водеща до отместване на стационарния корозионен потенциал на системата в положителна посока - до стойности, съответстващи на зоната на пасивност на изследваната стомана, в съответствие с представите за т.нар. “окислителна деполяризация” [143].

Таблица 17. Електрохимични показатели характеризиращи двойката $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ съдържаща Ce^{4+} йони.

Образци	$E_0, \text{ V}$	$i_0, \text{ A cm}^{-2}$
Pt (метал)	0.070	2.2×10^{-7}
Pt с 0.3 ppm	0.107	8.9×10^{-6}
Pt с 25 ppm	0.135	6.4×10^{-7}
Pt с 1000 ppm	0.331	6.1×10^{-7}
Pt с 1500 ppm	0.722	7.7×10^{-7}

Въз основа на проведените изследвания в п. IV.5 на дисертационния труд могат да бъдат направени следните изводи:

➤ Корозията на нетермообработената стомана OC404 в сярно-кисели среди протича при потенциали, обуславящи възможността за преминаване на стоманата в пасивно състояние. Установеното отместване на корозионния потенциал на стоманата в положителна посока при добавяне на цериеви йони към сярно-киселата агресивна среда ги характеризира като инхибитор с окислително действие. Определени са концентрациите, при които цериевите йони, в ролята си на инхибитор с окислително действие, облекчават ефективно процесите на самопасивиране, вследствие на понижаване на общата свободна енергия на системата и водят до стабилизиране на пасивното състояние на стоманата;

➤ В случаите, когато стоманата е термообработена, вследствие на нарушаването на нативния пасивен филм и разкриване на богати на желязо участъци от повърхността, стационарният корозионен потенциал на стоманата е отместен с около 0.7 V в отрицателна посока, при което корозионният процес се лимитира от катодната реакция на отделяне на водород. И в този случай добавянето на цериеви йони към агресивната среда отмества корозионния потенциал на стоманата в положителна посока, при което стойностите му, респ. корозионните токове, се доминират от редокspotенциалите и обменните токове за двойката $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Получените резултати показват, че в присъствие на Ce^{4+} йони, които се извяват като инхибитор с окислително действие в сярно-киселата среда, реакцията на катодна редукция на водород при корозия на $\text{SS}_{\text{t.t.}}$ престава да бъде определяща. Тя се замества от ефективна катодна реакция на редукция на Ce^{4+} до Ce^{3+} , протичаща при много по-положителни потенциали от E_{st} за $\text{SS}_{\text{t.t.}}$. Тази катодна деполяризираща реакция става основната движеща сила на анодния процес и води до преход на $\text{SS}_{\text{t.t.}}$ от активно в пасивно състояние. При това се създава възможност за образуване на повърхността на термотретираната стомана на ефективен защитен филм от фазов тип;

➤ Проведените изследвания за влиянието на цериевите йони върху корозионните отношения на SS и $\text{SS}_{\text{t.t.}}$ показват специфичното им взаимодействие със стоманената повърхност. Резултатите от рентгено-фотоелектронните изследвания показват, че цериевите йони обуславят и съществено модифициране на състава (концентрацията и химичното състояние на елементите) на пасивния филм. При това се променят съотношенията на желязото към хрома и особено към алуминия, респ.

на техните оксиди, в полза на последните, което възстановява (за случая на $SS_{t.t.}$) и подобрява (за случая на SS) пасивното състояние, респ. корозионната устойчивост на изследваната стомана.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведените в дисертационния труд изследвания показват, че електрохимично формираните на повърхността на неръждаема стомана Sandvik OC404 тънки филми от цериеви оксиди и окислително действащият компонент на азотно-киселите агресивни среди (NO_3^-) имат синергичен защитен ефект, който подобрява значително пасивируемостта ѝ, респ. корозионното ѝ поведение. Същевременно, изследванията в неокислително действащите сярно-кисели агресивни среди, целящи диференциране на собственото защитно действие на електроотложените цериеви слоеве, показват, че в тях корозията на термообработената неръждаема стомана протича при потенциали, характерни за корозия с водородна деполяризация. При това е установено, че допълнително отложените върху стоманата цериево-оксидни слоеве действат като ефективен катод и водят до силно отместване на корозионния потенциал на системата “цериев оксид / SS ” в положителна посока - от зоната на активно разтваряне в зоната на устойчива пасивност на стоманата.

Въз основа на получените резултати е предложен механизъм на спрегнато протичащите анодни и катодни реакции на корозионния процес за системата “ $CeO_2-Ce_2O_3$ / стомана”, който се основава на представите за повишаване на ефективността на катодния процес върху цериево-оксидните катодни участъци. При наличие на цериево-оксидни катодни покрития върху повърхността на стоманата, отместващи драстично корозионния потенциал на системата в положителна посока, възможността за протичане на водородна деполярираща реакция се елиминира практически напълно и тя се замества с катоден процес на редукция на CeO_2 до Ce_2O_3 . Спрегнатата анодна реакция на този катоден процес е реакцията на окисление на металните компоненти на стоманата (самопасивиране), а след достигане на достатъчно висока концентрация на Ce_2O_3 върху повърхността ѝ - и неговото частично обратно окисление до CeO_2 . Необходимо условие за протичането на тези процеси, при потенциали по-положителни от Фладе потенциала и по-отрицателен от

потенциала на питингообразуване на стоманата, е достигането на повърхностна концентрация на церий в оксидните филми над 4 ат. %.

Показано е, че разтварянето на Ce_2O_3 в корозионната среда и обогатяването ѝ с цериеви йони, които имат инхибиторно действие, обуславя също отместване на корозионния потенциал на стоманата в положителна посока, при което стойностите му, респ. корозионните токове, се доминират от редокspotенциалите и обменните токове за редоксреакциите на двойката $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Количествено е доказано, че наличието на електроотложени цериево-оксидни филми върху повърхността на стоманата, които играят ролята на ефективно катодно покритие, обуславя обогатяване на повърхността ѝ (по време на протичане на корозионния процес) с хромови и алуминиеви оксиди / хидроксиди. Този ефект подпомага процеса на “самолечение” на нарушения нативен защитен филм на стоманата след термообработка.

За първи път е показано и доказано, че формираните върху стомана OC404 носещи слоеве от цериеви оксиди, наред с чисто функционалната им роля при осъществяване на каталитичния процес (при очистване на вредни емисии от NO_x , SO_x , CO, въглеводороди и др.), обуславят и защита от корозионно разрушаване на каталитичните конвертори, което несъмнено ще обуславя съхранение на каталитичната им ефективност вследствие понижаване на количеството на имащите “отравящо” действие корозионни продукти.

V. ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Установено е, че електрохимично формираните на повърхността на неръждаема стомана Sandvik OC404 (SS) тънки филми от цериеви оксиди и окислително действащият компонент на азотно-киселите среди (NO_3^-) имат синергичен защитен ефект, който подобрява значително пасивиремостта ѝ, респ. корозионното ѝ поведение.

2. Показано е, че при корозия в неокислително действащи сярно-кисели среди цериево-оксидните слоеве обуславят обогатяване на повърхността на SS с хромови и алуминиеви оксиди / хидроксиди и действат като ефективен катод, подпомагат процеса на “самолечение” на нарушения (при термообработка) нативен защитен филм, респ. възстановяване на устойчивото пасивно състояние на SS.

3. Предложен е механизъм на спрегнато протичащите анодни и катодни реакции на корозионния процес за системата “ $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3/\text{SS}$ ”, съгласно който цериево-оксидните покрития изключват възможността за протичане на водородна деполяризираща реакция, вследствие заместването ѝ с катоден процес на редукция на CeO_2 до Ce_2O_3 .

4. Установено е, че разтварянето на Ce_2O_3 в корозионната среда и обогатяването ѝ с цериеви йони, които имат инхибиторно действие, обуславя също отместване на корозионния потенциал на SS в положителна посока, при което стойностите му, респ. корозионните токове, се доминират от редокspotенциалите и обменните токове за редоксреакциите на двойката $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

5. За първи път е показано, че носещите слоеве от цериеви оксиди, наред с чисто функционалната им роля (при очистване на вредни емисии от NO_x , SO_x , CO, въглеводороди и др.), обуславят и защита от корозионно разрушаване на каталитичните конвертори.

VI. ЛИТЕРАТУРНИ ИЗТОЧНИЦИ.

- [1] Д. Механджиев, С. Ангелов, Б. Пиперов, "Катализа и опазване на атмосферата", Наука и изкуство, София (1987).
- [24] M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3693-3698.
- [59] S.A. Hayes, Pu Yu, T.J. O'Keefe, M.J. O'Keefe, J.O. Stoffer, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C623 C630.
- [115] N. Daskalova, L. Aleksieva, G. Gentsheva, S. Velichkov, *Spectrochim. Acta, Part B* 57 (2002) 755.
- [116] A. Detcheva, N. Daskalova, S. Velichkov, I. Havezov, *Spectrochim. Acta, Part B* 58 (2003) 1481.
- [119] P. Stefanov, G. Atanasova, D. Stoychev, Ts. Marinova, *Surface and Coatings Technology* 180-181 (2004) 446-449.
- [120] P. Stefanov, G. Atanasova, D. Stoychev, I. Valov, Ts. Marinova, "Physical Chemistry 2002", *Proceedings Vol. I of the 6th Internat. Conf. on Fundam. And Appl. Aspects of Phys. Chem.*, September (2002), Yugoslavia.
- [122] Мартин Сл. Божинов, Моделиране на пасивното състояние на метали и сплави, Дисертация за получаване на научната степен "Доктор на химическите науки", София (2006).
- [123] Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова, Теория корозии и корозионно-стойкие конструкционные сплавы, Издательство "Металлургия", Москва (1993).
- [124] Gmelins, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 52 (1963) ss.449-451, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse, Deutschland.
- [126] Ю.Р Эванс, Коррозия и окисление металлов (Теоретические основы и их практическое приложение), Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, Москва (1962).
- [128] Н.С. Ахметов, *Общая и неорганическая химия*, Москва (1988) стр. 69.
- [131] M.G. Ferreira, R.J. Duarte, M.F. Montemor and A.M. Simões, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2927.
- [132] M.A. Arenas, I. Garcia, J. de Damborenea, *Corr. Sci.* 46 (2004) 1033.
- [136] Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова, Пассивность и защита металлов от корозии, Издательство „Наука“, Москва (1965).
- [139] Ф.Ф. Химушин, *Нержавеющие стали*, Государственное Научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, Москва 1963.
- [143] Ю. Колотыркин, Ю. Н. Буна, *Физическая Химия* 35 (1961) 1543.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Списък на научните публикации, включени в дисертационния труд:

Публикации

цитати

1. E. Stoyanova, **D. Nikolova**, D. Stoychev, P. Stefanov, T. Marinova, “Effect of Al and Ce oxides layers electrodeposited on OC4004 stainless steel on its corrosion characteristics in acid media”, *Corrosion Science* 48 (2006) 4037 – 4052; 7
2. **D. Nikolova**, E. Stoyanova, D. Stoychev, P. Stefanov, T. Marinova, “Anodic behaviour of stainless steel covered with an electrochemically deposited $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ film”, *Surface and Coating technology* 201 (2006) 1559 – 1567; 4
3. **D. Guergova**, E. Stoyanova, D. Stoychev, G. Atanasova, I. Avramova, and P. Stefanov, “Influence of calcination of stainless steel OC4004 covered with alumina or ceria carrier layers on their passive state in different acid media”, *Bulgarian Chemical Communications* 40 (2008) 227 – 232; 1
4. **D. Nickolova**, E. Stoyanova, D. Stoychev, I. Avramova, P. Stefanov, “Protective effect in sulfuric acid media of alumina and ceria oxide layers electrodeposited on stainless steel”, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 1876 – 1888; 6
5. E. Stoyanova, **D. Guergova**, D. Stoychev, I. Avramova, P. Stefanov, “Passivity of OC4004 steel modified electrochemically with $\text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$ oxides layers in sulfuric acid media”, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1725 – 1732; 4
6. I. Valov, **D. Guergova**, D. Stoychev, “Kinetics studies on the electrochemical deposition of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ oxides”, in the Book “Nanotechnological Bases for Advanced Sensors”, *NATO Science for Peace and Security Series-B: Physics and Biophysics*, Chapter № 17, pp.167-172, Eds. J.Reithmaier, P.Paunovic, W.Kulisch, Springer (2011), Published by Springer, The Netherlands (2011), Library of Congress Control Number: 2011926454; ISBN 978-94-007-0905-8 (PB), ISSN 1874-6500 DOI 10.1007/978-94-007-0903-4; 1
7. **D. Guergova**, E. Stoyanova, D. Stoychev, I. Avramova, P. Stefanov, “Investigation of the inhibiting effect of cerium ions on the corrosion behavior of OC404 stainless steel in sulfuric acid medium”, *The Open Chemical Physics Journal* 4 (2012) 8-17. -

Приложение 2

Част от експерименталните резултати, включени в дисертацията, са представени на следните научни форуми:

- E. Stoyanova, **D. Nikolova**, D. Stoychev, “Electrochemical behaviour of stainless steel OC4004 with modified passive film in nitric and sulphuric acids”, “Nanostructured Materials in Electroplating”, International Workshop, March, 2006, Sandanski, Bulgaria;
- **D. Nikolova**, E. Stoyanova, D. Stoychev, “Stability of the passive state of stainless steel OC4004 in sulphuric acid solutions improved by additionally electrodeposited oxide layers”, “Nanostructured Materials in Electroplating”, International Workshop, March, 2006, Sandanski, Bulgaria;
- **D. Nikolova**, E. Stoyanova, D. Stoychev, “Corrosion behaviour of stainless steel catalytic converters with electrodeposited Al_2O_3 and $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ oxide carrier films” Europacat VIII, August 26 – 31, 2007, Turku, Finland;
- **D. Guergova**, E. Stoyanova, I. Valov, D. Stoychev, I. Avramova and P. Stefanov, “Corrosion protective effect of electrodeposited ceria on stainless steel”, “NANOSCALE PHENOMENA AND STRUCTURES”, February 26 – March 02, 2008, Sofia, Bulgaria;
- **D. Guergova**, E. Stoyanova, D. Stoychev, I. Avramova, G. Atanasova, P. Stefanov “Influence of electrodeposited $\text{Ce}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ carrier layers on the corrosion resistance of stainless steel catalytic converters in acidic media”, EuropaCat IX, 30th August – 4th September 2009, Salamanca, Spain;
- I. Valov, **D. Guergova**, D. Stoychev, “A study of the kinetics of the electrochemical deposition of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ oxides”, NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE, Nanotechnological Basis for Advanced Sensors, 30 May - 11 June, 2010, Sozopol, Bulgaria;
- **Д. Гергова**, с доклад “ Ce^{4+} като инхибитор на корозия на неръждаема стомана OC404 в сярно-кисела среда”, IV Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН, „Интердисциплинарна химия”, 15-17 април 2011.

Представеният дисертационен труд е обсъден на заседание на Колоквиума по “Електрокристализация, галванични покрития и корозионни процеси” при Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев”- БАН, проведено на 10 май 2012 г.

Наукометрични показатели:

В дисертацията са включени 7 труда, публикувани в международни списания.