



**Monika Kuczyńska-Wydorska**

A-21-7  
A-21-11  
A-21-13  
A-21-15  
K-p-303  
K-p-315  
K-8-175

**SYNERGIZM ODDZIAŁYWANIA MOLIBDENU I AZOTU  
W STALACH NIERDZEWNYCH  
NA PROCESY KOROZJI I PASYWACJI**

Praca doktorska

wykonana w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich  
w Zakładzie Elektrochemii, Korozji i Fizykochemii Powierzchni  
Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk  
pod kierunkiem prof. dr hab. Janusza Flisa

Część pracy została wykonana w ramach  
promotorskiego projektu badawczego nr 3 T09B 059 29  
Ministerstwa Nauki i Informatyzacji

**Warszawa 2006**

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.396/07**





B 396 / c7

## Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi Panu **Prof. dr hab. inż. Januszowi Flisowi** za wskazanie interesującej tematyki, dzielenie się doświadczeniem, za cenne wskazówki, okazaną mi pomoc i życzliwą opiekę.

Słowa podziękowania kieruję do Pana Prof. dr hab. inż. Tadeusza Zakroczymskiego za pomoc w badaniach XPS, poświęcony czas i wiele cennych rad.

Panu dr Janowi Mańkowskiemu dziękuję za pomoc w przygotowaniu próbek, a zwłaszcza za przeprowadzenie azotowania.

Pani Barbarze Narowskiej dziękuję za pomoc w pomiarach elektrochemicznych.

Pani dr Iwonie Flis-Kabulskiej dziękuję za wykonanie zdjęć na mikroskopie sił atomowych.

Dziękuję Koleżankom i Kolegom z Zakładu Elektrochemii, Korozji i Fizykochemii Powierzchni za okazaną pomoc, otwartość i życzliwość.

## Spis treści

1. WSTĘP .....	5
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	7
2.1. Stale nierdzewne i ich korozyjne zachowanie.....	7
2.1.1. Charakterystyka stali chromowo-niklowych.....	7
2.1.2. Korozja i pasywacja.....	8
2.1.3. Korozja wżerowa.....	14
2.1.4. Wpływ molibdenu i azotu na korozyjne własności.....	17
2.1.5. Korozja cierna.....	21
2.2. Azotowanie stali nierdzewnych.....	21
2.2.1. Modyfikacja warstwy wierzchniej .....	21
2.2.2. Korozyjne zachowanie azotowanych stali.....	27
2.2.2.1. Azotowanie konwencjonalne (500-580°C).....	27
2.2.2.2. Azotowanie niskotemperaturowe (380-450°C) .....	31
2.3. Niewyjaśnione zagadnienia dotyczące mechanizmu działania molibdenu i azotu w warunkach korozji .....	33
3. CEL PRACY .....	34
4. METODYKA BADAŃ.....	35
4.1. Materiały i azotowanie .....	35
4.2. Roztwory i naczynie .....	36
4.3. Metody badawcze .....	37
4.3.1. Określenie składu i struktury azotowanej warstwy .....	37
4.3.2. Pomiary elektrochemiczne .....	37
4.3.3. Analiza powierzchni metodą XPS.....	38

5. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE .....	39
5.1. Skład i struktura azotowanej warstwy .....	39
5.2. Badania elektrochemiczne.....	43
5.2.1. Roztwory siarczanowe bez chlorków .....	43
5.2.1.1. Powierzchnia zewnętrzna azotowanych warstw.....	43
5.2.1.2. Różne głębokości azotowanych warstw .....	49
5.2.1.3. Wnioski .....	57
5.2.2. Roztwory siarczanowe z chlorkami.....	58
5.2.2.1. Roztwór zakwaszony (pH 3).....	58
5.2.2.1.1. Krzywe polaryzacji anodowej .....	59
5.2.2.1.2. Pomiary potencjostatyczne. Przebiegi szybkozmienne.....	60
5.2.2.1.3. Wygląd powierzchni – badania AFM .....	63
5.2.2.2. Roztwór obojętny (pH 6) i słabo zasadowy (pH 9).....	64
5.2.2.2.1. Krzywe polaryzacji anodowej.....	64
5.2.2.3. Wnioski .....	66
5.3. Badania powierzchni metodą XPS po korozji w roztworach siarczanowych bez chlorów i z chlorkami .....	66
5.3.1. Roztwór zakwaszony (pH 3) .....	66
5.3.2. Roztwór obojętny (pH 6).....	77
5.3.3. Wnioski.....	78
6. Dyskusja i proponowane wyjaśnienie wpływu azotu i synergizmu N+Mo .....	79
7. STRESZCZENIE .....	86
CYTOWANA LITERATURA .....	91

## 1. WSTĘP

Przedmiotem niniejszej pracy są stale nierdzewne typu Cr18Ni10 z różną zawartością molibdenu oraz z azotem w warstwie wierzchniej. Celem badań było określenie wpływu azotu w wysokich stężeniach i molibdenu na korozję i pasywację stali oraz zaproponowanie mechanizmu synergetycznego oddziaływania azotu z molibdenem.

Stale chromowo-niklowe mają dobrą odporność na korozję, lecz w niektórych zastosowaniach ich własności mechaniczne nie są zadowalające. Przede wszystkim, słabe są ich właściwości tribologiczne; w warunkach działania czynników ciernych, stale te wykazują duży współczynnik tarcia i małą odporność na ścieranie. Wynika to z tego, że są one ciągliwe i miękkie. Radykalną poprawę własności tribologicznych można uzyskać poprzez utwardzenie warstwy wierzchniej. Powszechnie stosowaną metodą utwardzenia jest wprowadzenie azotu lub azotu z węglem w termochemicznych obróbkach azotowania lub azoto-nawęglania [1-5].

Wprowadzenie azotu do stali chromowo-niklowych ma korzystny wpływ na ich strukturę (zwiększenie stabilności fazy  $\gamma$ ), na własności mechaniczne (wzrost twardości i wytrzymałości) i na własności tribologiczne (obniżenie zużycia i współczynnika tarcia), natomiast wpływ na odporność korozyjną nie jest jednoznaczny – zależy on od struktury stali, zawartości azotu, a przede wszystkim od formy jego występowania w metalu – w formie wydzielań azotkowych, czy w formie roztworu stałego w sieci krystalicznej stali.

Wydzielenia azotków powstają z reguły w warunkach konwencjonalnych procesów przemysłowych prowadzonych w temperaturach ok. 500 – 580 °C. W temperaturach tych dyfuzja azotu w metalu jest szybka, dzięki czemu azot wnika na znaczne głębokości (ułamki mm) i wydziela się w osnowie metalu w formie azotków. Wydzielenia azotków nadają stali wysoką twardość, ale jednocześnie obniżają jej odporność na korozję [6-8]. Spadek odporności jest związany z heterogenicznością układu osnowa-azotki, lecz w głównej mierze jest on następstwem zubożenia osnowy w chrom wokół wydzielań azotków chromu [7].

Azot może występować w stali w formie rozpuszczonej, jeśli nie jest przekroczona jego rozpuszczalność równowagowa, lub w warunkach sprzyjających powstawaniu i utrzymywaniu roztworu przesyconego. W pierwszym przypadku azot może być wprowadzony na drodze metalurgicznej, przeważnie w ilości do ok. 0.7% wag. N, a w drugim – w wyniku azotowania warstwy powierzchniowej poprzez obróbkę termochemiczną w temperaturach obniżonych, ok. 380-450 °C. W temperaturach tych można wprowadzić do warstwy wierzchniej stali nierdzewnych do ok. 15 % wag. N [9],

uzyskując przesycony stały roztwór azotu w sieci austenitu. Azot rozpuszczony w sieci krystalicznej z reguły oddziałuje korzystnie, zwiększając nie tylko twardość, ale również odporność na korozję wżerową i poprawiając zdolności ochronne warstw pasywnych na stalach austenitycznych. Korzystne oddziaływanie rozpuszczonego azotu przejawia się już przy niskich stężeniach (ok. 0.7 % wag. N), a jest ono niezwykle wysokie w przypadku stali po azotowaniu plazmowym w obniżonych temperaturach. Szereg autorów wykazało, że przesycony stały roztwór azotu w stali austenitycznej praktycznie nie podlega korozji wżerowej w zwykłych roztworach chlorkowych [7, 10, 11].

Dodatek molibdenu potęguje korzystny wpływ azotu. Dane literaturowe wskazują, że azot i molibden działają synergicznie, powodując zwiększenie efektu drugiego pierwiastka. Dane te odnoszą się głównie do stali z azotem wprowadzonym na drodze metalurgicznej, przeważnie w ilości do ok. 0.7 % wag. N; również wpływ Mo badany jest najczęściej w stężeniu stosowanym w wyrobach hutniczych, wynoszącym typowo ok. 2.5% wag. Mo.

W niniejszej rozprawie opisano badania, których celem było lepsze poznanie mechanizmu korzystnego oddziaływania samego azotu oraz azotu wspólnie z molibdenem na odporność korozyjną stali austenitycznych typu 18Cr10Ni. Przewidywano, że wpływ azotu będzie wyraźniejszy, jeśli duży będzie zakres użytych stężeń. Wysokie stężenia azotu (do ok. 15 % wag. N) uzyskiwano na drodze azotowania plazmowego w obniżonych temperaturach. Badania te zmierzały również do wyjaśnienia wysokiej odporności na korozję wżerową stali austenitycznych poddanych nisko-temperaturowemu azotowaniu.



## 2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 2.1. Stale nierdzewne i ich korozyjne zachowanie

#### 2.1.1. Charakterystyka stali chromowo-niklowych

Stale nierdzewne, nazywane również stalami odpornymi na korozję, są stopami żelaza zawierającymi nie mniej niż 10,5% wag. Cr. Wysoką odporność na utlenianie w temperaturze otoczenia wykazują stale zawierające powyżej 12% wag. Cr; odporność ta jest wynikiem powstawania w obecności tlenu warstewki pasywnej zbudowanej z tlenku  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dzięki dużej odporności na korozję, stale te mają szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, przemysłu i również w medycynie do wytwarzania narzędzi i implantów biologicznych. Są one w znacznym stopniu odporne na korozję ogólną, jednak w agresywnych środowiskach, zwłaszcza zawierających chlorki, są one podatne na różne formy korozji lokalnej (wżerowa, szczelinowa, międzykrystaliczna, korozyjne pękanie) [12].

Stale nierdzewne można klasyfikować według ich struktury krystalicznej.

*Stale austenityczne* stanowią największą grupę - ok. 70% całej produkcji stali nierdzewnych. Zawierają maksimum 0.15% wag. C, minimum 16% wag. Cr i odpowiednią ilość niklu i/lub manganu w celu stabilizacji struktury austenitycznej od temperatur poniżej 0 °C do temperatury topnienia. Typowym przedstawicielem jest stal z 18% Cr i 10% Ni, znana jako stal 18/10. Dostępne są też stale 18/0 i 18/8. Stale „superaustenityczne”, jak np. stal 254SMO, zawierają ponad 6% Mo, dodatek azotu i zwiększoną zawartość niklu, dzięki czemu wykazują doskonałą odporność na korozję wżerową, szczelinową i naprężeniową. Stale z tej grupy są przedmiotem badań w niniejszej pracy.

Do tej grupy należy najpowszechniej stosowana stal typu 304 (według AISI; klasyczna stal 18/8: X5CrNi18-10) i druga w kolejności powszechnego stosowania stal z molibdenem typu 316 (X5CrNiMo17-13-3). Dzięki zawartości ok. 2.5% Mo stal ta ma podwyższoną w stosunku do stali 304 odporność na korozję lokalną, zwłaszcza wżerową, w obecności chlorków; jest ona stosowana na urządzenia w przemyśle spożywczym i morskim, na implanty chirurgiczne, na instalacje przeróbki paliwa jądrowego.

*Stale ferrytyczne* zawierają od 10,5% do 27% Cr i bardzo mało niklu. Często mają Mo, Al lub Ti. Są bardzo odporne na korozję, ale mniej stabilne niż stale austenityczne i nie mogą być utwardzone w obróbce termicznej.

*Stale martenzytyczne* zawierają 12-14% Cr, 0,2-1% Mo, 0,1-1% C, a nie mają Ni. Są mniej odporne na korozję niż stale powyższych grup, ale są bardzo mocne, są dobrze obrabialne i poddają się utwardzeniu w obróbce termicznej.

*Stale duplex* mają mieszaną strukturę austenityczno-ferrytyczną, zawierają więcej Cr i mniej Ni niż stale austenityczne, mają zwiększoną wytrzymałość i odporność na korozję lokalną, a zwłaszcza na korozyjne pękanie.

### *Rys historyczny*

Zwiększoną odporność na korozję stopów Fe-Cr zauważył w roku 1821 Francuz Pierre Berthier, jednak wówczas hutnicy nie potrafili otrzymać stopów Fe-Cr z niską zawartością węgla. Otrzymywane przez nich stopy zawierały dużo węgla i na skutek tego były kruche. Sytuacja zmieniła się, gdy w latach 1890-tych Niemiec Hans Goldschmidt zastosował alumino-termit, co pozwoliło na otrzymywanie stopów wolnych od węgla. W latach 1904-1911 kilku badaczy, zwłaszcza Leon Guillet z Francji, otrzymali stopy, które można nazwać nierdzewnymi, a w roku 1911 Niemiec Philips Monnartz podał zależność między zawartością chromu a odpornością na korozję. Jednak za „wynalazcę” stali nierdzewnych uważa się Harry Bearley z Sheffield, Wielka Brytania, który w roku 1913 opracował i wprowadził do produkcji stale martenzytyczne [13].

### **2.1.2. Korozja i pasywacja**

Zjawiska samorzutnej degradacji materiałów (korozji) i ochrony zostały opisane w wielu monografiach, spośród których do ważniejszych należą książki [12, 14-23]. Korozja stali nierdzewnych i ich odporność dzięki samorzutnemu tworzeniu warstwy pasywnej omówione są m. in. w książkach [24-26].

#### ***Korozja***

Stale nierdzewne używane są głównie dzięki dobrej odporności na korozję, jednak odporność ta nie jest pełna, gdyż stale te mogą podlegać różnym rodzajom degradacji w zależności od środowiska i występowania naprężeń mechanicznych. Stale nierdzewne zawdzięczają swoją odporność samorzutnemu powstawaniu warstewki pasywnej zawierającej tlenek chromu trójwartościowego Cr(III). Warstewki te powstają w środowiskach utleniających, natomiast w środowiskach beztlenowych i w obecności agresywnych składników (chlorki, związki siarki) stale te mogą podlegać korozji, która

może prowadzić do perforacji zbiorników i rur, obniżenia wytrzymałości mechanicznej, pogorszenia wyglądu powierzchni lub zanieczyszczenia wytwarzanych produktów (żywności, lekarstw).

Stale nierdzewne są podatne na następujące rodzaje korozji.

#### *Korozja ogólna*

Równomierne roztwarzanie stali może zachodzić w stężonych kwasach. Szybkość korozji ogólnej może być wyznaczona w sposób jednoznaczny i powtarzalny, wobec czego prognozowanie żywotności stali jest w tym przypadku raczej łatwe. Informacje o szybkości tej korozji w różnych środowiskach, stężeniach i temperaturach zawarte są w licznych tabelach i wykresach, przygotowanych przez użytkowników i instytucje badawcze.

#### *Korozja wżerowa*

Jest to korozja silnie zlokalizowana, która po zapoczątkowaniu może rozwijać się nieraz z katastrofalną prędkością. Korozja ta może prowadzić do całkowitej perforacji elementów instalacji (rury, zbiorniki), a w następstwie do jej nieszczelności. Zachodzi ona szczególnie w roztworach chlorków (np. woda morską), w średnio podwyższonych temperaturach, zwłaszcza w roztworach kwaśnych. Odporność na ten typ niszczenia powiększają składniki stopowe Cr, Mo i N, a ich wpływ dobrze wyraża tzw. współczynnik PRE (Pitting Resistance Equivalent number):

$$PRE = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N$$

#### *Korozja szczelinowa*

Powstaje i rozwija się w wąskich miejscach (w szczelinach, zazwyczaj o szerokości kilku  $\mu\text{m}$ ), gdzie ciekłe środowisko znajduje się w zastoju na skutek utrudnionej wymiany poprzez mieszanie lub konwekcję. Mechanizm tego niszczenia jest podobny jak korozji wżerowej, jednak korozja wżerowa jest bardziej intensywna i zachodzi w niższych temperaturach i przy niższych potencjałach.

#### *Korozyjne pękanie*

Wąskie pęknięcia (rysy, szczeliny) powstają podczas jednoczesnego działania agresywnych środowisk i rozciągających naprężeń mechanicznych zewnętrznych lub również wewnętrznych resztkowych. Najbardziej niszczącym środowiskiem są roztwory

chlorków (np. woda morska) i podwyższone temperatury lub niskie pH; w gorących roztworach korozja ta może wystąpić nawet w obecności śladowych ilości chlorków (powyżej kilku ppm). Na korozję tą narażone są przede wszystkim stale austenityczne, a ich podatność zależy od zawartości niklu. Mniej podatne są stale duplex, a stale ferrytyczne są praktycznie w pełni odporne.

Instalacje petrochemiczne oraz urządzenia wydobywania ropy i gazu narażone są także na pękanie siarczkowe, występujące przy jednoczesnym działaniu chlorków i siarkowodoru  $H_2S$ . Maksymalna podatność na to pękanie występuje w temperaturach 60-100 °C.

### *Korozja międzykrystaliczna*

Uprzywilejowana korozja wzdłuż granic ziaren zachodzi w stalach austenitycznych, jeśli skutek wydzielenia na granicach ziaren węglków chromu następuje zubożenie osnowy w chrom. Zachodzi to w zakresie temperatur ok. 425 – 850 °C, które mogą utrzymywać się przez pewien czas podczas schładzania po wygrzewaniu lub po spawaniu. Stan taki nazywany jest uczuleniem.

### *Pasywacja*

W powietrzu i w roztworach wodnych metale i ich stopy pokryte są ochronną warstewką tlenkową, dzięki której metale są użyteczne. Bez niej zacierałyby się przy kontakcie ciernym, reagowałyby ze sobą i z innymi materiałami. W powietrzu warstewki zbudowane są z tlenków, a w roztworach wodnych – przeważnie z tlenków uwodnionych. W roztworach wody z rozpuszczalnikami organicznymi, pasywacja tlenkowa możliwa jest dopiero powyżej pewnej minimalnej zawartości wody. Banaś i in. [27-29] wykazali, że w kwaśnych roztworach woda – rozpuszczalnik organiczny, stabilna warstewka tlenkowa może się tworzyć na metalach tylko wówczas, gdy  $H^+/H_2O < 1/4$ . Przy stosunku  $H^+/H_2O \geq 1/4$  cząsteczki wody są związane przez protony jako  $H_3O^+$  i nie mogą uczestniczyć w procesie pasywacji. W bezwodnych związkach organicznych pasywację powoduje warstewka związku organicznego związanego z metalem, jak np. warstewka grupy metoksy  $-OCH_3$  na tytanie w bezwodnym metanolu [30].

Odporność na korozję jest określona jakością powierzchniowej warstewki, toteż literatura na temat warstewek i pasywacji jest niezwykle obszerna. W szerokim zakresie została ona omówiona przez Z. Szklarską-Smiałowską w książce na temat korozji wżerowej [31]. Autorka przedstawia cztery modele warstewek powierzchniowych na

żelazie w obszarze pasywnym, zaproponowane przez różnych autorów (prace cytowane w [31]). Modele te proponują budowę warstw jak podano poniżej.

1. Warstewka zawiera jeden tlenek i ma określony skład chemiczny. Proponuje się, że jest to  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , lub  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , lub tlenek uwodniony i spolimeryzowany.

2. Warstewka zbudowana jest z jednego tlenku, ale jego skład zmienia się w sposób ciągły od granicy faz metal/tlenek do elektrolitu. Jest to zmodyfikowana struktura  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , w którym jony  $\text{Fe}^{2+}$  są częściowo zastąpione przez protony. Na powierzchni warstewki stykającej się elektrolitem nie ma jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , a tlenek ma skład  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$ .

3. Warstewka składa się z dwóch podwarstw o różnym składzie chemicznym: wewnętrznej  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i zewnętrznej  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

4. Warstewka składa się z dwóch podwarstw tego samego tlenku  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , lecz z różną ilością związanej wody: bezwodnej części wewnętrznej i uwodnionej części zewnętrznej, zawierającej maksymalnie do dwóch cząsteczek  $\text{H}_2\text{O}$  na cząsteczkę  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Budowa warstewek pasywnych na *stalach nierdzewnych* jest jeszcze bardziej trudna do określenia niż na żelazie, gdyż warstewki zawierają składniki stopowe (Fe, Cr, Ni i inne) i nie podlegają redukcji katodowej, wobec czego metody elektrochemiczne mają w tych badaniach znaczenie ograniczone. Wiedza o budowie tych warstw pochodzi w większości z badań z użyciem fizycznych metod analizy powierzchni (spektroskopia elektronowa XPS i AES, spektroskopia rozpraszania jonów ISS i spektrometria masowa jonów wtórnych SIMS).

Wcześniejsze badania nad budową warstw pasywnych na stalach nierdzewnych zostały zreasumowane w książce [31]. Badania te wykazały, że warstwy te są wzbogacone w chrom trójwartościowy w formie wodorotlenku. Ze wzrostem zawartości Cr, stopień amorficzności warstewki zwiększa się, a jej grubość maleje. W następstwie uprzywilejowanego rozpuszczania żelaza, warstewka wzbogaca się w Cr, natomiast nie wzbogaca się w Ni.

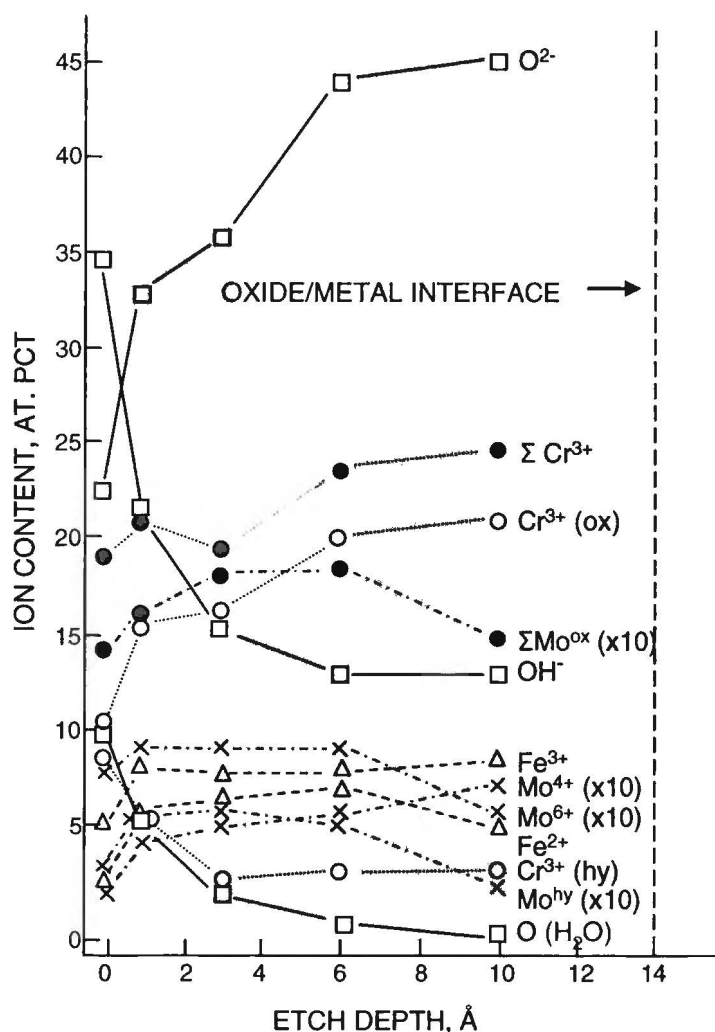
Do nowszych opracowań przeglądowych dotyczących pasywności należy artykuł MacDougalla i Grahama o pasywności Fe, Ni i ich stopów [32] oraz artykuł Claytona i Olefjorda o pasywności austenitycznych stali nierdzewnych [33]. Autorzy opracowania [33] podają, że warstewkę na stalach nierdzewnych zwykło się przedstawiać jako zawierającą dwie podwarstwy:

- tlenkową podwarstwę wewnętrzną o charakterze bariery dla dyfundujących kationów od metalu i anionów od roztworu; stanowią ją głównie tlenki Cr(III);

- podwarstwę zewnętrzną, bardziej uwodnioną i cieńszą niż podwarstwa wewnętrzna, powstałą w wyniku osadzenia produktów korozji. Podwarstwa ta zawiera sole lub wodorotlenki składników stopu, które w wyniku korozji uległy rozpuszczeniu.

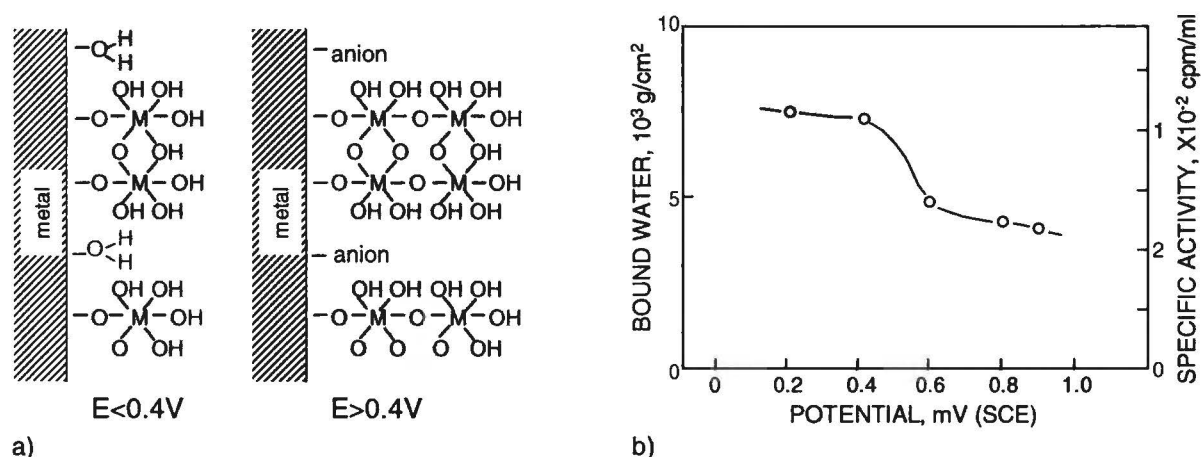
Grubość warstewki pasywnej zmienia się w zakresie kilku nanometrów. Wpływ na grubość ma wiele czynników, w tym przede wszystkim potencjał, środowisko i czas. Zmiana w czasie może być spowodowana m. in. zmianą składu powierzchni metalicznego podłoża. W następstwie uprzywilejowanego roztwarzania bardziej reaktywnych składników: Fe i Ni, następuje wzbogacenie warstwy wierzchniej stali w szlachetniejsze składniki stopowe: Cr i Mo, dzięki czemu odporność korozyjna może z upływem czasu wzrastać.

Ilustracją złożoności składu warstewki są dane przedstawione na rys. 1, ukazujące rozmieszczenie różnych jonów w funkcji grubości warstewki [34].



Rys. 1. Zawartość jonów (%) w funkcji głębokości trawienia jonami Ar<sup>+</sup> warstewki pasywnej na stali 18Cr14,3Ni2,5Mo w 0,1 M HCl + 0,4 M NaCl przy 500 mV (NEK) [34].

Rys. 1 wskazuje m. in. na obecność wody w warstewce pasywnej. Okamoto [35, 36] oznaczał wodę w warstewce pasywnej na stali typu 304 w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> różnymi metodami i doszedł do wniosku, że woda jest związana w formie (a) M-H<sub>2</sub>O i M-OH, oraz (b) M-O lub M-OOH. W pracy [36] wykazano, że zawartość wody silnie spada przy potencjale powyżej 0,4 V (NEK); obniżenie zawartości związanej wody następuje też powyżej temperatury 30- 40 °C. Proponowany model warstewki pasywnej uwzględniający obecność wody i jej zawartość poniżej i powyżej potencjału 0,4 V (NEK) pokazany jest na rys. 2.



Rys. 2. (a) Model warstewki pasywnej na stali nierdzewnej zaproponowany przez Okamoto [35]; (b) Zawartość związanej wody w warstewce pasywnej w zależności od potencjału na stali typu 304 w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [36].

Zawartość związanej wody w warstewce pasywnej obniża się ze wzrostem temperatury. Przemiana amorficznej hydroksylowanej warstewki na stalach nierdzewnych w grubszy krystaliczny bezwodny stały roztwór tlenków Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ma miejsce w temperaturach 40 – 100 °C zależnie od zawartości chromu [37]. W temperaturach 100- 150 °C stały roztwór Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przekształca się w strukturą spinelu. Zmniejszenie zawartości związanej wody w wyniku transformacji MOOH → M-OH-M → M-O-M i zwiększenie grubości warstewki powoduje spadek odporności na korozję wżerową. Jest to tłumaczone większym zdefektowaniem krystalicznej struktury tlenków M-O-M niż amorficznej struktury wodorotlenków lub oksywodorotlenków MOH lub MOOH, a przez to łatwiejszym transportem jonów przez krystaliczne tlenki. Na decydującą rolę chromu i wody we własnościach ochronnych warstewek pasywnych na stalach nierdzewnych wskazywało wielu autorów [27, 38-40].

Metody badania warstw powierzchniowych i główne wnioski z badań warstw pasywnych na stalach nierdzewnych za ostatnie dwie dekady omawia artykuł przeglądowy [41].

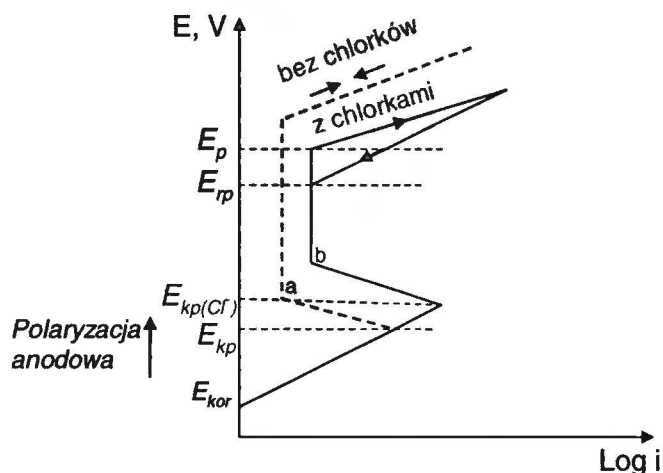
### 2.1.3. Korozja wżerowa

Jest to najpowszechniej występujący rodzaj korozji stali nierdzewnych. Najobszerniejszym źródłem wiedzy o korozji wżerowej różnych metali i stopów są dwie książki autorstwa Z. Szklarskiej-Smiałowskiej [31, 42]. Ponadto zagadnienie to szeroko przedstawiają artykuły przeglądowe [43, 44].

Korozja wżerowa przejawia się w postaci małych wgłębień (wżerów, ang. pits) o średnicy rzędu dziesiątych części  $\mu\text{m}$  na pasywnej powierzchni metali. Roztworzenie metalu zachodzi bardzo lokalnie, przy praktycznie pełnej odporności na korozję pozostałej dużej powierzchni. Korozję tę wywołują agresywne aniony, z których największe znaczenie mają chlorki wobec dużej agresywności, powszechnego występowania w przyrodzie (woda morska) i stosowania w praktyce (sól na drogach, żywność, przemysł chemiczny). Chlorki powodują uszkodzenie cienkich warstw pasywnych, co prowadzi do silnie zlokalizowanego roztwarzania powierzchni metali i może doprowadzić do perforacji ścianek urządzenia, co powoduje straty ekonomiczne i stwarza problemy bezpieczeństwa. Roztworzenie metalu we wżerach może być bardzo szybkie, gdyż powierzchnia wżerów jest nieporównywalnie mała w stosunku do pasywnej powierzchni, na której zachodzi katodowa redukcja utleniacza - przeważnie tlenu.

Wżery tworzą się w obecności agresywnych anionów powyżej krytycznej wartości  $E_p$ , zwanej potencjałem korozji wżerowej lub potencjałem przebiccia, w pasywnym obszarze krzywej polaryzacji podczas przesuwania potencjału w kierunku anodowym (rys. 3). Wzrost prądu anodowego powyżej tego potencjału związany jest z tworzeniem i rozrastaniem wżerów. Jeśli w trakcie rozwoju wżerów kierunek przesuwania potencjału zostanie odwrócony, to wżery ulegną zaleczeniu dopiero przy potencjale bardziej ujemnym niż  $E_p$ , przy potencjale zwanym potencjałem repasywacji  $E_{rp}$  (rys. 3).





Rys. 3. Krzywe polaryzacji w roztworze nieagresywnym (bez chlorków) i z chlorkami mierzone w kierunku oznaczonym strzałkami.  $E_p$  – potencjał korozji wżerowej (przebicia),  $E_{rp}$  – potencjał repasywacji wżerów (według [21]).

$E_p$  obniża się (przesuwa się w kierunku potencjałów ujemnych) ze wzrostem stężenia agresywnych anionów [A] zgodnie z równaniem (1):

$$E_p = a - b \log[A] \quad (1)$$

Wartość  $E_p$  rośnie w miarę polepszania własności ochronnych warstewki pasywnej, a więc w wyniku przedłużania czasu pasywacji lub zmniejszania szybkości przesuwania potencjału, a także zwiększania stężenia pasywatorów lub inhibitorów korozji [I]. W obecności inhibitorów, potencjał korozji wżerowej jest określany jako potencjał inhibicji  $E_I$ , który zależy od stosunku stężenia jonów agresywnych i inhibitora według równania (2):

$$E_I = a + b \log[A]/[I] \quad (2)$$

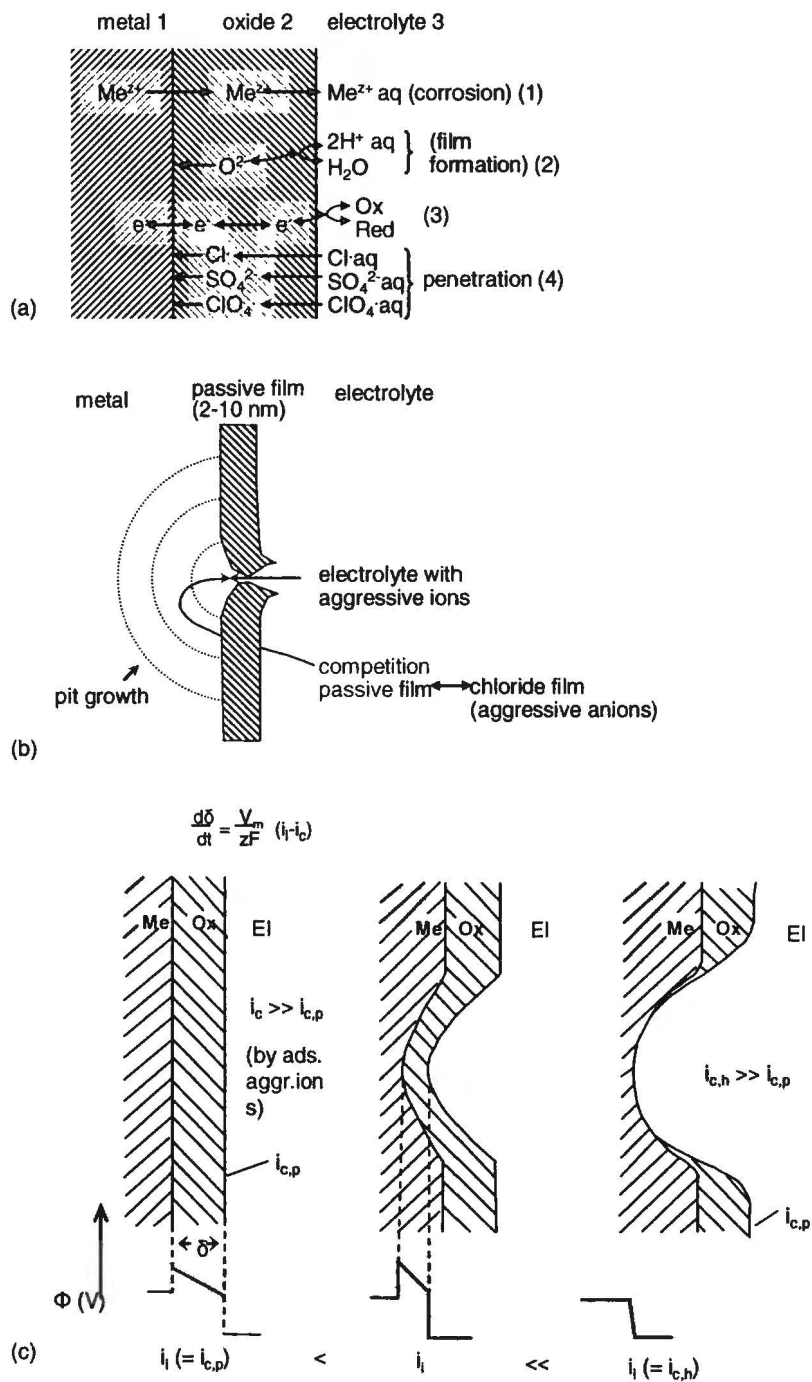
Inhibitorami są azotany i nadchlorany  $\text{ClO}_4^-$ , choć te ostatnie mogą same powodować korozję wżerową przy bardzo dodatnich potencjałach, prawdopodobnie w wyniku katalicznego rozkładu do agresywnych chlorków [43].

Wżery korozyjne powstają w następstwie lokalnego uszkodzenia (przebicia) warstwy pasywnej przez agresywne aniony. Najczęściej rozpatrywane są trzy mechanizmy uszkodzenia prowadzącego do zarodkowania wżerów [43, 45]:

- (a) *mechanizm penetracji* – aniony przenikają przez warstewkę tlenków do powierzchni metalu i zaczynają na ten metal oddziaływać;
- (b) *mechanizm przebicia warstewki* – aniony dostają się do metalu bezpośrednio z roztworu przez nieszczelności w warstewce (rysy, pory);
- (c) *mechanizm adsorpcji* – agresywne aniony adsorbują się na powierzchni tlenku i tworzą rozpuszczalne kompleksy z jonami metalu, co powoduje zwiększone lokalne

przechodzenie jonów metalu do roztworu i w efekcie ścienianie warstewki oraz lokalne roztwarzanie metalicznego podłoża.

Schematy tych mechanizmów pokazane są na rys. 4.



Rys. 4. Schematy proponowanych mechanizmów uszkodzenia warstwy pasywnej prowadzącego do zarodkowania wżerów: (a) mechanizm penetracji, (b) mechanizm przebicia warstewki, (c) mechanizm adsorpcji [43, 45]. Oznaczenia do (c):  $i_c$  – gęstość prądu korozyjnego na powierzchni tlenku w miejscu adsorpcji agresywnych anionów,  $i_{c,h}$  – gęstość prądu korozyjnego na powierzchni metalu po rozpuszczeniu tlenku.

Spośród innych zaproponowanych mechanizmów uszkodzenia warstwy pasywnej oraz zapoczątkowania i rozwoju korozji wżerowej, szerzej zostały uznane mechanizmy następujące [31]:

- *Lokalne zakwaszanie*. Już w roku 1937 Hoar [46] zaproponował, że wżery rozwijają się na skutek hydrolizy produktów korozji we wżerze powodującej zakwaszenie. Sugestia ta została potwierdzona doświadczalnie. Obecnie powszechnie uznano, że niskie pH we wżerze jest jednym z krytycznych czynników podtrzymujących rozwój wżerów.
- *Mechaniczne naprężenia* spowodowane agresywnymi anionami powodują rozrywanie warstewki tlenkowej.
- *Model termodynamiczny*. Wżery rozwijają się z zarodków soli na powierzchni tlenku. Wychodzenie jonów  $Fe^{2+}$  z warstwy pasywnej jest wspomagane przez ujemne jony  $Cl^-$  na powierzchni.

Z pewnością, mechanizmy te nie występują w odosobnionej postaci, lecz działają wspólnie z innymi. Prawdopodobnie, w zależności od rodzaju układu metal/roztwór i od warunków elektrochemicznych, jeden z tych mechanizmów może być dominujący, a inne mogą mieć udział mniejszy.

Rozpoznano szereg czynników wspólnych dla przebiegu korozji wżerowej, a pośród nich do najważniejszych zalicza się skłonność agresywnych anionów, a w szczególności jonów halogenkowych, do tworzenia kompleksów z jonami metalu. Ułatwiają one przechodzenie jonów metalu do roztworu, utrudniają repasywację i stabilizują wżer. Warunkiem wystąpienia skłonności do korozji wżerowej jest stosunkowo dobra rozpuszczalność warstwy pasywnej. Słabą rozpuszczalność mają np. sole Cr(III), czym można tłumaczyć odporność Cr na korozję lokalną [43].

#### 2.1.4. Wpływ molibdenu i azotu na korozyjne własności

Dodatek do stali austenitycznych molibdenu, azotu lub obu tych pierwiastków razem znacznie zwiększa odporność stali na korozję lokalną wywołaną przez chlorki. Do standardowych stali z tymi dodatkami należą:

*Stale z molibdenem:*

316 (X5CrNiMo17-13-2), (X3CrNiMo17-13-3) z ok. 2% lub 3% wag. Mo – jest najpopularniejszą stalą z Mo;

316L (X2CrNiMo17-13-2), (X2CrNiMo17-13-3), 316L (X2CrNiMo18-14-3) – z zawartością węgla < 0,03%;



317L (X2CrNiMo18-15-4) z ok. 4% Mo;  
904 (X1CrNiMoCu25-20-5) z ok. 5% Mo i z Cu.

*Stale z azotem (zawierają 0,1 -0,3% N)*

301LN (X2CrNiN18-7) z 0,1% N;  
304LN (X2CrNiN18-10) z 0,1-0,16% N

*Stale z molibdenem i azotem (zawierają 0,1 -0,3% N):*

316LN (X2CrNiMoN17-12-2), (X2CrNiMoN17-13-3) – z 0,1-0,30% wag. N;  
254SMO (X2CrNiMoN20-18-6,5-0,2) – z ok. 6-7% Mo, z N i zwiększoną zawartością Ni wykazuje doskonałą odporność na korozję nawet w bardzo agresywnych środowiskach, również z chlorkami.

### *Wpływ molibdenu*

Przegląd literatury na temat wpływu Mo na korozję wżerową stali nierdzewnych i proponowanych mechanizmów przedstawiony jest w książce [42]. Dodatek Mo zwiększa odporność stali na korozję ogólną i lokalną. Obniża on krytyczny prąd pasywacji i prąd w obszarze pasywnym, przesuwając potencjał korozji wżerowej w stronę wartości dodatnich, podnosi krytyczną temperaturę wystąpienia korozji wżerowej, obniża liczbę i rozmiar wżerów. Szklarska-Smialowska [42] klasyfikuje różne modele, zaproponowane dla wyjaśnienia korzystnego działania molibdenu, w dwie grupy:

- (a) modele zakładające, że Mo i jego związki Mo(IV) i Mo(VI) występują w warstwie pasywnej i poprawiają jej własności ochronne,
- (b) modele zakładające, że Mo zmniejsza szybkość roztwarzania metalu wewnątrz wżerów. Różni autorzy zaproponowali kilka wyjaśnień procesów, które prowadzą do powolniejszego chwilowego roztwarzania i do szybszej repasywacji. Są to: (i) adsorpcja Mo na aktywnych miejscach, (ii) zmniejszenie szybkości rozpuszczania soli chlorków, (iii) zmniejszenie szybkości roztwarzania metalu dzięki tworzeniu MoO<sub>2</sub>, (iv) adsorpcja spolimeryzowanych anionów Mo na świeżej powierzchni, (v) wzbogacenie powierzchni w metaliczny Mo lub zaadsorbowane związki Mo.

Clayton i Olefjord [33] w omówieniu roli molibdenu w pasywności austenitycznych stali nierdzewnych podają, że w warstwie pasywnej mogą występować różne związki Mo, a wśród nich również Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, molibdeniany żelazawe i inne, lecz powszechnie stwierdzono, że jest w nich przede wszystkim Mo(IV) jako tlenek MoO<sub>2</sub> lub oksywodorotlenek. Większość badaczy uznaje, że w wewnętrznej części warstwy znajduje

się Mo(IV), a w zewnętrznej – Mo(VI). Warstwa zewnętrzna jest określana jako warstwa solna lub też jako przedłużenie warstwy barierowej. Dodatkowo do obecności w warstewce pasywnej w formie utlenionej, Mo występuje w formie pierwiastkowej w zwiększonym stężeniu w przypowierzchniowej warstwie metalicznego podłoża [47].

Korzystne działanie molibdenu przejawia się również poprzez spowolnienie zarodkowania wżerów i zmniejszenie liczby wżerów metastabilnych [48]. Pierwiastek ten wpływa praktycznie na wszystkie główne reakcje anodowe włączając roztwarzanie, tworzenie związków pośrednich i pasywację [49]. Liczne publikacje, cytowane i omawiane w [41, 42, 33, 49] świadczą, że oddziaływanie Mo i jego związków może być bardzo różnorodne i wielostronne. Z dużej liczby proponowanych wyjaśnień można wnioskować, że obecny stan wiedzy nie jest jeszcze wystarczający do pełnego zrozumienia mechanizmu działania Mo.

#### *Wpływ azotu*

Wpływ azotu na pasywację i korozję wżerową stali nierdzewnych został omówiony w kilku opracowaniach monograficznych: w dwóch książkach Szklarskiej-Śmiałowskiej [31, 42] i w artykułach przeglądowych [33, 50-54].

Stale standardowe zawierają 0,1-0,3% N (stale te podano na początku niniejszego rozdziału 2. 1.4.), przeważnie jednak pierwiastek ten dodawany jest w ilości 0,2-0,7 % w celu stabilizacji i umocnienia fazy austenitycznej [33].

Na ogół stwierdzany jest pozytywny wpływ azotu na odporność stali nierdzewnych na korozję wżerową, ale szereg opublikowanych prac wskazuje, że azot może nie mieć wpływu albo też ma wpływ niekorzystny. Rozbieżność obserwacji może wynikać ze złożonego charakteru oddziaływania azotu, postaci jego występowania w stali (rozpuszczony w sieci krystalicznej austenitu, wydzielony w formie azotków lub węgliko-azotków), lub występowania w stali składników oddziałujących synergetycznie z azotem. Wydzielenia azotków lub węgliko-azotków mogą niekorzystnie oddziaływać na korozyjną odporność co najmniej z dwóch względów: po pierwsze, z reguły granica dwóch faz jest miejscem uprzywilejowanej korozji, a po drugie, osnowa stali wokół wydzieleni jest zubożona w chrom.

Wzmoczone zarodkowanie wżerów na granicy austenit/wydzielenie obserwowano na stali 18Cr-5Ni-10Mn z 0,07-0,35% wag. N w 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z chlorkami [55]. W pracy tej stwierdzono, że azot nie wpływał na krytyczny prąd i potencjał pasywacji i na prąd w obszarze pasywnym, natomiast poprawiał odporność na tworzenie wżerów –zwiększenie

stężenia azotu od 0,07% do 0,35% powodowało wzrost potencjału korozji wżerowej o ok. 0,4 V.

Dane literaturowe wskazują, że główne efekty oddziaływania azotu na korozyjne zachowanie stali są następujące:

- Dodatek azotu z reguły zwiększa odporność austenitycznych stali nierdzewnych na korozję wżerową [55-60] i szczelinową [59, 61].
- Anodowe roztwarzanie żelaza i stali w kwasach na ogół ulega przyspieszeniu po wprowadzeniu azotu, a potencjał pasywacji przesuwa się w kierunku dodatnim [62, 63].
- Azot przyspiesza repasywację metalu (szybkość pasywacji Fe-0.77% N jest większa niż samego żelaza [52]).
- Analiza chemiczna elektrolitu po rozpuszczeniu stali zawierającej azot wykazała powstawanie  $\text{NH}_4^+$  oraz małych ilości  $\text{NO}_2/\text{NO}_3$  [64].
- W trakcie rozpuszczania żelaza lub stali zawierających azot następuje wzbogacenie w azot przy powierzchni metalu (badania metodą AES [65]). Analiza powierzchniowa za pomocą XPS (ESCA) wykazała, że azot na granicy faz metal/tlenek występuje w stanie odpowiadającym azotowi atomowemu, i że ma on ładunek ujemny,  $\text{N}^\delta$  [66].

Najpowszechniej przyjętym wyjaśnieniem korzystnego wpływu azotu jest tworzenie  $\text{NH}_4^+$  i w następstwie alkalizacja roztworu [67, 68], oraz segregacja azotu pod warstwą pasywną [52, 57, 69] głównie w formie  $\text{N}^\delta$ . Obecność ujemnie naładowanego stanu  $\text{N}^\delta$  może hamować zarodkowanie wżerów poprzez elektrostatyczne przeciwdziałanie adsorpcji  $\text{Cl}^-$  na warstewce pasywnej lub hamowanie wnikania  $\text{Cl}^-$  [52, 69]. Pośród innych zaproponowanych przyczyn wymieniane jest [53] tworzenie  $\text{NO}_2^-$  lub  $\text{NO}_3^-$  i ich inhibujące działanie, wbudowywanie azotu do warstwy pasywnej głównie w formie  $\text{NH}_3$  lub  $\text{NH}_4^+$  [52], tworzenie azotków Cr i azotków Mo, modyfikacja anodowego rozpuszczania Fe, Cr lub Mo, tworzenie warstwy solnej.

#### *Synergizm działania azotu i molibdenu*

Jednoczesna obecność molibdenu zwiększa korzystny wpływ azotu, co wskazuje na synergizm wspólnego działania N i Mo [53,70-77]. Przegląd literatury o synergizmie działania N+Mo na procesy korozyjne zawarty jest w [42, 53]. Newman i Shahrabi [50]

uważają, że synergizm ten jest spowodowany specyficznym oddziaływaniem między Mo i N; Lu i in. [63] zaproponowali, że wzrost pH w wyniku tworzenia  $\text{NH}_3$  ułatwia tworzenie molibdenianów, które sprzyjają pasywacji. Znaczenie wzrostu pH i oddziaływania między amoniakiem i molibdenianami powstałymi z N i Mo były również omawiane w [65, 78].

### **2.1.5. Korozja cierna**

Korozja ta występuje podczas jednoczesnego działania środowiska korozyjnego i czynników ciernych. Ścieranie powierzchni zachodzi podczas tarcia elementów maszyn, uderzania cząstek stałych w przepływających cieczach lub uderzania cieczy płynących z dużą prędkością, jak np. w pompach. Czynniki cierne niszczą warstwę pasywną i utrudniają jej regenerację oraz w sposób mechaniczny ścierają materiał, co sprawia, że zużycie korozyjne w warunkach jednoczesnej korozji i ścierania jest znacznie większe niż zużycie w warunkach działania oddzielnie korozji lub mechanicznego ścierania.

Nierdzewne stale austenityczne mają małą odporność na korozję cierną. Mają one dużą odporność na korozję ogólną w nieobecności czynników mechanicznych, lecz ich odporność jest mała w przypadku występowania naprężeń rozciągających (korozyjne pękanie) i czynników trących (zużycie korozyjno-cierne). Własności tribologiczne tych stali są słabe: stale te wykazują duży współczynnik tarcia i małą odporność na zużycie. Wynika to z tego, że są one ciągliwe i miękkie.

Poprawę własności tribologicznych i odporności na zużycie korozyjne można osiągnąć poprzez utwardzenie powierzchni. W tym celu używa się szeregu sposobów, m. in. śrutowanie, jednak najpowszechniej stosowana jest termo-chemiczna obróbka azotowania, azoto-nawęglania lub nawęglania. W poniższym rozdziale przedstawione są zagadnienia azotowania i jego wpływu na korozję stali nierdzewnych.

## **2.2. Azotowanie stali nierdzewnych**

### **2.2.1. Modyfikacja warstwy wierzchniej**

Różnorodne zagadnienia dotyczące modyfikacji warstwy powierzchniowej zostały opisane w książkach [1-5, 79]. Ważniejsze technologie z zakresu inżynierii powierzchni są przedstawione w opracowaniu [80]. W inżynierii powierzchni wyróżnia się *warstwy wierzchnie*, rozumiane jako warstwy modyfikowanego materiału bezpośrednio pod

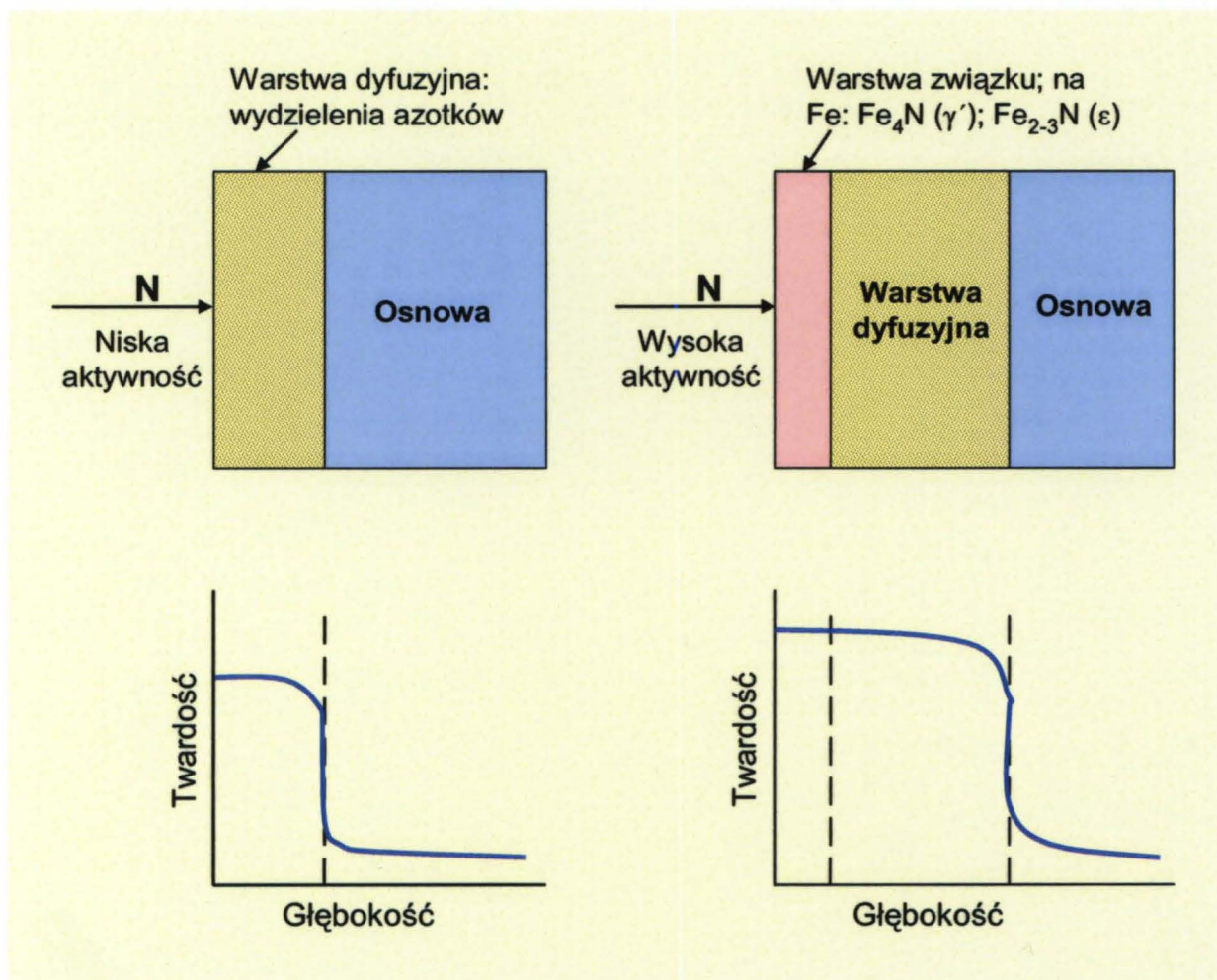
powierzchnią wyrobu, oraz *powłoki ochronne*, definiowane jako warstwy z innego materiału nałożone na powierzchnię wyrobu. Warstwy wierzchnie i powłoki ochronne zostały umownie nazwane *warstwami powierzchniowymi*.

Modyfikacja powierzchni jest powszechnie stosowaną obróbką materiałów lub wyrobów w celu uzyskania wymaganej funkcyjności, jak odporność na korozję, odporność na zmęczenie przy naprężeniach zmiennych, odpowiedni wygląd, własności optyczne, reaktywność chemiczna (katalizatory), a w przypadku elementów trących w maszynach i urządzeniach – dobre własności tribologiczne, a więc mały opór tarcia (niski współczynnik tarcia) oraz duża odporność na zużycie cierne. Różne zagadnienia tribologiczne przedstawione są w książce zawierającej referaty konferencyjne [81]. Z reguły, dobre własności tribologiczne uzyskuje się poprzez zwiększenie twardości warstwy powierzchniowej.

Szczególnie cenną zaletą obróbki powierzchniowej, poza uzyskaniem wymaganej funkcyjności, jest zachowanie własności mechanicznych rdzenia materiału. Ważne jest przede wszystkim zachowanie plastyczności i wytrzymałości materiałów konstrukcyjnych. Gdyby utwardzenie zaszło na wskroś materiału, wówczas materiał stałby się kruchy i mało odporny na działanie naprężeń mechanicznych. Wytworzenie twardego materiału na powierzchni wyrobu nadaje dobre własności tribologiczne jedynie warstwie przypowierzchniowej podlegającej tarcu, natomiast nie pogarsza własności mechanicznych rdzenia wyrobu.

Azotowanie i azoto-nawęglanie jest najpowszechniej stosowaną powierzchniową obróbką cieplno-chemiczną celem utwardzenia powierzchni [1-5]. Wprowadzanie azotu lub węgla zachodzi z fazy gazowej przez powierzchnię metalu. Utwardzenie jest następstwem powstawania w warstwie wierzchniej wydzieleni azotków, węglików lub azotko-węglików, albo też wytworzenia na powierzchni metalu ciągłej warstwy związku metalu z azotem, węglem lub ich mieszaniny. Schemat powstawania warstwy wierzchniej na metalu podczas azotowania w atmosferze o niskiej i wysokiej aktywności azotu pokazano na rys. 5.



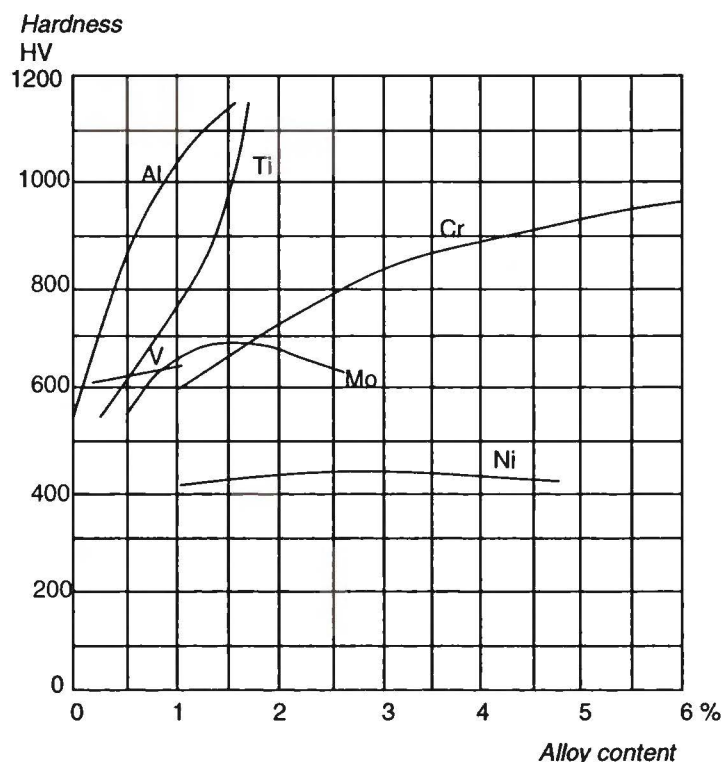


Rys. 5. Schemat powstawania warstwy azotowanej na metalu w warunkach azotowania w atmosferze o aktywności azotu niskiej i wysokiej. W dolnej części rysunku pokazano mikrotwardość w funkcji głębokości (odległość od powierzchni metalu).

Wprowadzony azot tworzy wydzielenia azotków i roztwór stały w fazie metalicznej w strefie dyfuzyjnej, a w warunkach dużej aktywności na powierzchni powstaje dodatkowo ciągła warstwa związku azotkowego.

W żelazie azot może tworzyć stały roztwór z ferrytem o stężeniu do ok. 6% wag. N; powyżej tego stężenia powstaje faza  $\gamma'$  o składzie  $\text{Fe}_4\text{N}$ , a powyżej stężenia ok. 8% powstaje faza  $\epsilon$  o składzie  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Faza  $\gamma'$  może tworzyć się na zewnętrznej powierzchni azotowanej stali. Warstwa ta zwana jest warstwą białą; jest ona niekorzystna, gdyż wobec dużej twardości jest krucha i może odpryskiwać. Jest ona usuwana lub procesy azotowania są prowadzone w taki sposób, aby warstwa ta była cienka lub mniej krucha.

W przypadku azotowania, wzrost twardości jest następstwem głównie powstawania wydzieleni azotkowych. Najłatwiej tworzą się one z Al, a poza tym z Ti, V, Cr, Mo [82] (rys.6). Wobec wysokiej zawartości chromu w stalach nierdzewnych, azotowanie jest bardzo skutecznym procesem dla powiększenia twardości tych stali.



Rys. 6. Wpływ pierwiastków stopowych na twardość stali po azotowaniu (stal zawierała 0,35% C, 0,30% Si, 0,70% Mo) [82].

W przemyśle najczęściej stosowane są trzy metody azotowania:

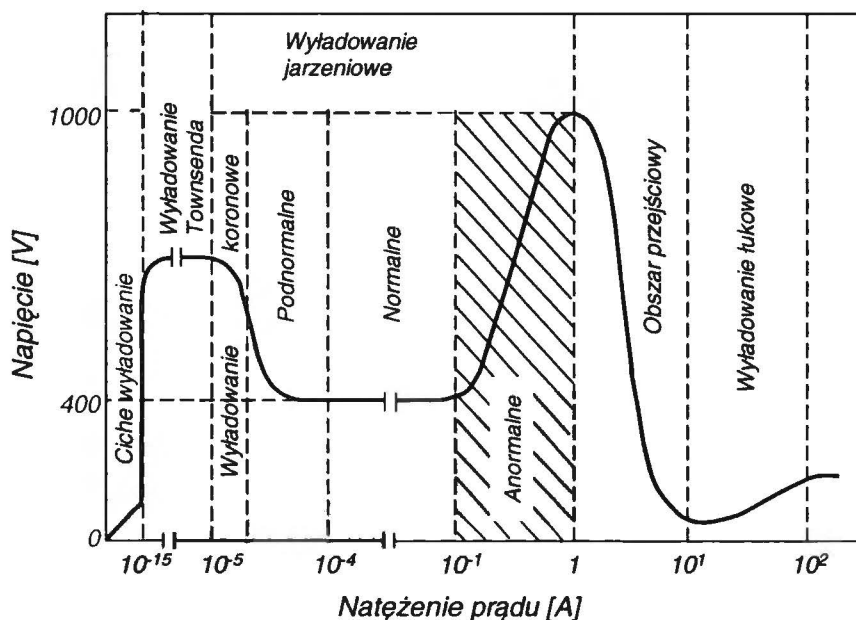
- *Azotowanie gazowe*. Atmosferą azotującą jest przeważnie amoniak. Proces prowadzony jest w temperaturach 495-565 °C w ciągu 10 do 130 godz.; grubość warstwy wynosi do ok. 0,5 mm.

- *Azotowanie ciekłe* (w solach stopionych). Temperatura jest podobna jak w innych metodach (510- 580 °C). Azotowanie odbywa się w solach stopionych zawierających cyjanki i cyjaniany.

- *Azotowanie plazmowe (jonowe, jarzeniowe)*. W tej metodzie wprowadzanie azotu do metali jest szybsze niż w metodzie azotowania gazowego lub ciekłego, a poza tym skutecznie jest oczyszczana powierzchnia azotowanych elementów, co ma istotne znaczenie zwłaszcza w przypadku metali łatwo utleniających się, a więc również stali nierdzewnych. Aparatura do azotowania plazmowego jest handlowo dostępna od połowy lat 1960-tych; jest to najpowszechniej stosowana technologia azotowania różnych metali, w tym stali nierdzewnych. Była ona używana również w niniejszej pracy, więc poniżej opisano ją nieco szerzej.

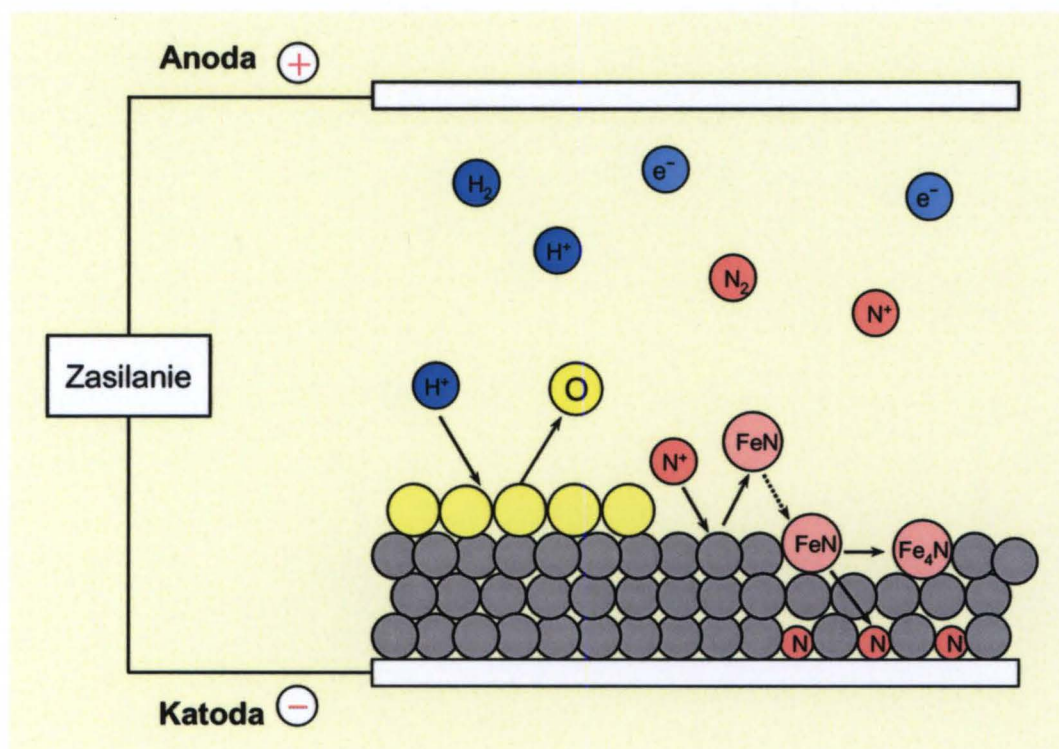
### Azotowanie plazmowe (jonowe, jarzeniowe)

Na określenie tej metody używane są trzy powyższe słowa, choć najbardziej przyjętym jest termin „plazmowe”. Jest to rozszerzenie konwencjonalnego azotowania gazowego z użyciem energii wysoko-napięciowego pola elektrycznego podczas wyładowania jarzeniowego anomalnego [1, 80]. Charakterystyka napięciowo-prądowa wyładowań elektrycznych pokazana jest na rys. 7.



Rys. 7. Charakterystyka napięciowo-prądowa wyładowań elektrycznych w argonie [1, 80].

Zasada azotowania plazmowego przedstawiona jest schematycznie na rys. 8. Gaz reaktywny – amoniak  $\text{NH}_3$  lub mieszanina wodoru i azotu  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  – przepuszczany jest przez komorę roboczą pod ciśnieniem 1 -13 hPa. Elementy azotowane umieszczone są na katodzie, zaś anodę stanowią ścianki komory. Przy napięciu między 400 V a 1800 V zachodzi anomalne wyładowanie jarzeniowe, charakteryzujące się wzrostem prądu ze wzrostem napięcia (rys. 7).



Rys. 8. Zasada azotowania plazmowego.

Przy wysokim napięciu powstaje zjonizowany gaz (plazma), a jony dodatnie przyspieszane są przez pole elektryczne i z dużą energią uderzają w powierzchnię katody i znajdujących się na niej elementów. Wskutek bombardowanie jonami i promieniowania następuje rozgrzanie obrabianych detali, oczyszczenie powierzchni od tlenków i innych zanieczyszczeń, a reaktywne jony azotu  $N^+$  łatwo wchodzi w reakcję z metalem i wnikają w głąb podłoża. Szeroko przyjęty mechanizm wnikania N do Fe zakłada, że najpierw powstaje azotek FeN, który ulega rozkładowi ostatecznie do  $Fe_4N$ , a uwolniony N wnika głębiej do podłoża.

W pracy [80] podane są następujące parametry azotowania plazmowego:

- Skład gazu roboczego: 10% do 80%  $N_2$ , reszta  $H_2$
- Ciśnienie 1-13 hPa
- Temperatura obrabianego elementu: zwykle w 500 – 560 °C lub nawet 450 – 580 °C
- Czas procesu: 3 do 12 godz.

Dobór parametrów pozwala na uzyskanie warstw azotowanych o grubości zwykle 0,1 – 0,3 mm.

W porównaniu z azotowaniem konwencjonalnym gazowym, azotowanie plazmowe ma następujące zalety [80]:

- możliwość uzyskiwania w sposób kontrolowany podstawowych rodzajów struktur warstw azotowanych
- możliwość obróbki detali o skomplikowanych kształtach
- skrócenie czasu procesu dzięki szybszemu nagrzewaniu
- możliwość regulacji przyrostu wymiarów azotowanych elementów
- znaczna oszczędność energii, gdyż ogrzewaniu podlegają tylko ogrzewane przedmioty, a nie cała komora
- wyeliminowanie potrzeby stosowania amoniaku jako atmosfery reaktywnej.

Azotowanie plazmowe jest stosowane do różnych metali, a dzięki oczyszczaniu powierzchni jest ono szczególnie korzystne do azotowania metali i stopów z trwałą warstwą tlenkową, takich jak stopy tytanu, aluminium i stale nierdzewne.

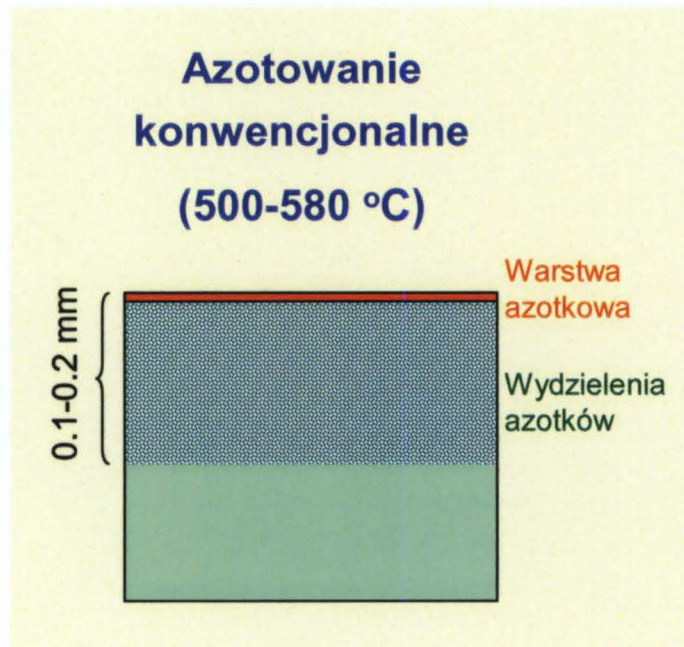
## 2.2.2. Korozyjne zachowanie azotowanych stali

W każdym przypadku azotowanie poprawia własności tribologiczne i zwiększa odporność na zmęczenie, natomiast nie zawsze prowadzi do polepszenia odporności na korozję. Pośród wielu czynników wpływających na korozyjne zachowanie, do najważniejszych należy temperatura azotowania i zawartość chromu.

Ze względu na temperaturę, wyróżniane jest *azotowanie konwencjonalne* w temperaturach ok. 500-580 °C i *azotowanie niskotemperaturowe* w temperaturach ok. 380 – 450 °C.

### 2.2.2.1. Azotowanie konwencjonalne (500-580°C)

Technologia ta jest powszechnie stosowana na skalę przemysłową do utwardzania warstwy wierzchniej wyrobów. Utwardzenie jest wynikiem wytworzenia drobnych wydzieleni azotkowych w obszarze zwanym *strefą dyfuzyjną*; na zewnętrznej powierzchni występuje *warstwa biała*, będąca związkami azotkowymi. Warstwy zewnętrzne azotowanych stali są zazwyczaj zbudowane z faz  $\gamma'$  ( $M_4N$ ) i/lub  $\epsilon$  ( $M_{2,3}N$ ). Schemat warstwy wierzchniej po takim azotowaniu pokazany jest na rys. 9.

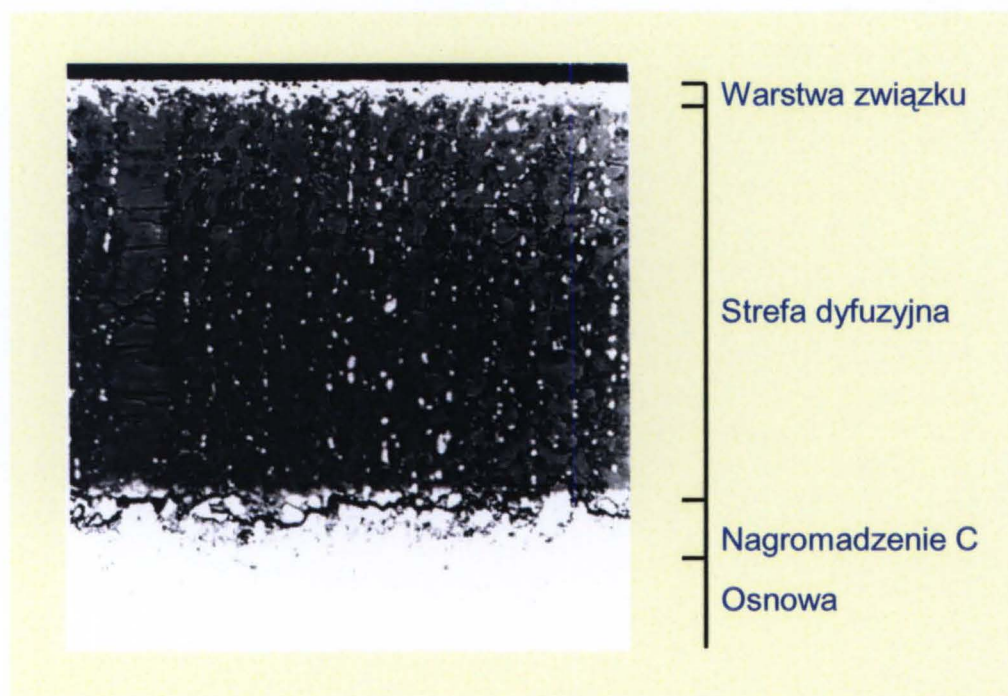


Rys. 9. Schemat warstwy wierzchniej (przekrój poprzeczny) po azotowaniu konwencjonalnym w zakresie temperatur ok. 500 – 580 °C.

Na stalach Cr17Ni2 i Cr18Ni9Ti po azotowaniu w 585 °C przez 16 godz., warstwa zewnętrzna zbudowana była z azotku  $M_4N$ , a głębiej w stałym roztworze azotu odpowiednio w fazie  $\alpha$  (feryt) i  $\gamma$  (austenit) znajdowały się wydzielenia azotków  $M_4N$  i CrN [8]. Wydzielenia takie obserwowano również w innych pracach [7, 11].

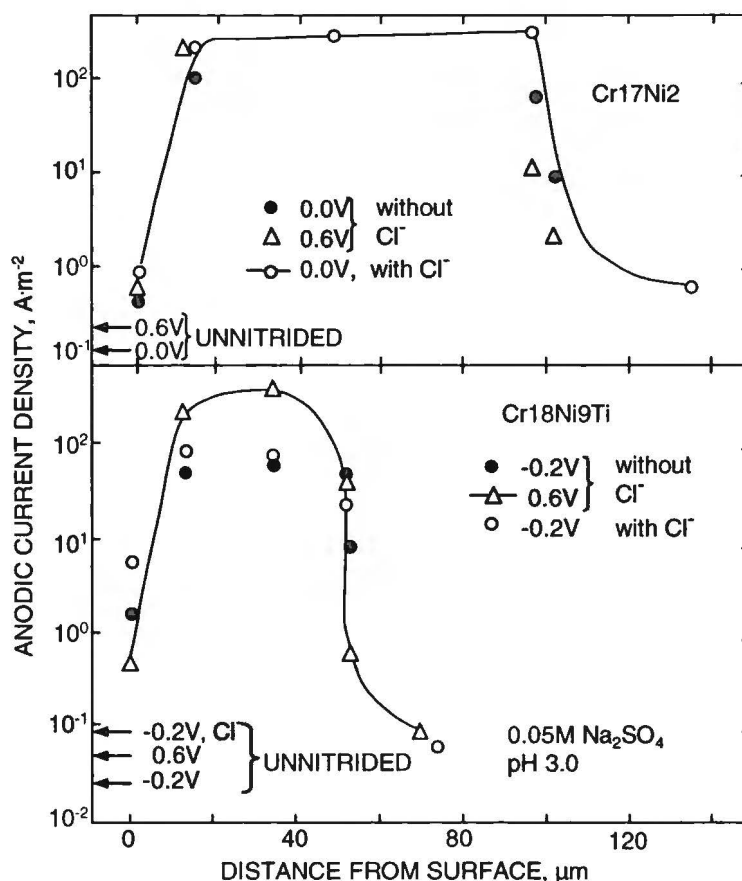
Wpływ zawartości chromu w stali na odporność korozyjną po azotowaniu jest istotny głównie w przypadku azotowania konwencjonalnego. Azotowanie to z reguły poprawia odporność korozyjną stali niskostopowych [3,4,6, 83-85], jednak może ono niekorzystnie wpłynąć na odporność stali chromowych [6-8, 72, 84-86]. Venkatesan i in. [85] badali korozję w 0,05 M  $Na_2SO_4$  zakwaszonym do pH=3,0 i stwierdzili, że azotowanie stali zawierających  $\leq 12\%$  wag. Cr powodowało wzrost odporności na korozję, natomiast azotowanie stali zawierającej 16% wag. Cr spowodowało zmniejszenie odporności w porównaniu ze stanem przed azotowaniem. Zachowanie korozyjne zewnętrznej powierzchni po azotowaniu były praktycznie jednakowe dla wszystkich zawartości Cr.

Na stalach chromowych zewnętrzne warstwy  $\gamma'$  [7],  $\epsilon$  lub  $\epsilon + \gamma'$  [87] mają na ogół odporność zbliżoną do odporności stali nieazotowanych, natomiast warstwy głębsze mają odporność znacznie mniejszą i przeważnie nie podlegają pasywacji [7, 8, 86, 88]. Intensywną korozję strefy dyfuzyjnej oraz brak korozji warstwy zewnętrznej ukazuje zdjęcie przekroju poprzecznego po korozji w 0,05 M  $Na_2SO_4$ , pH=3,0 (rys. 10).



Rys. 10. Przekrój poprzeczny stali Cr17Ni2 azotowanej w mieszaninie 80%N<sub>2</sub>/20%H<sub>2</sub>, 585 °C w czasie 16 godz. i polaryzowanej anodowo w 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=3,0 przy potencjale +0,2 V (NEK) w ciągu 8 min. [88].

O dobrej odporności warstwy zewnętrznej i jej braku głębiej od powierzchni świadczą również prądy anodowe dla różnych głębokości warstwy azotowanej. Rys. 11 pokazuje, że prądy na zewnętrznej części warstwy azotowanej są nieco większe niż dla stali nieazotowanych, co oznacza raczej niewielki spadek odporności powierzchni zewnętrznej. Natomiast radykalny spadek odporności występuje na głębokościach odpowiadających strefie dyfuzyjnej – ten obszar warstwy praktycznie nie podlega pasywacji, nawet w roztworach bez chlorków [8].



Rys. 11. Prądy anodowe stali Cr17Ni2 i Cr18Ni9Ti w 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bez chlorków lub z 0,1 M NaCl, pH=3,0 przy wybranych potencjałach w funkcji odległości od powierzchni azotowanych stali. Azotowanie: 75%N<sub>2</sub>/25%H<sub>2</sub>, 585 °C, 16 godz. [8].

Dane literaturowe wskazują, że azotowanie konwencjonalne powoduje bardzo znaczną degradację odporności korozyjnej stali nierdzewnych. Jest to związane z zubożeniem osnowy stali w chrom w wyniku wydzielania azotków chromu [7]. Wpływ na spadek odporności może mieć również czynnik niejednorodności układu osnowa-wydzielenia. Może to sprzyjać przyspieszonej korozji w wyniku działania mikro-ogniw galwanicznych.

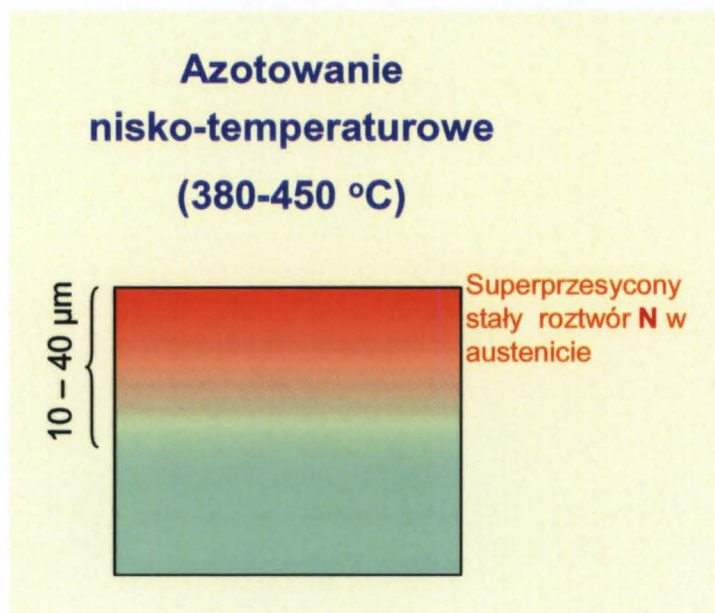
Odpowiedni dobór warunków azotowania pozwala na zminimalizowanie obniżenia odporności [7, 89]. Najbardziej radykalnym sposobem jest prowadzenie procesu azotowania w obniżonych temperaturach, gdy azot tworzy roztwór stały w sieci austenitu, a nie wydziela się w formie azotków. Proces taki nazywany jest *azotowaniem niskotemperaturowym*, gdyż prowadzony jest w temperaturach poniżej temperatur procesu konwencjonalnego, na ogół w zakresie 380 – 450 °C.



### 2.2.2.2. Azotowanie niskotemperaturowe (380-450°C)

Skłonność do tworzenia wydzielań azotowych spada z obniżaniem temperatury [11] i praktycznie zanika poniżej ok. 450 °C [7]. W tych temperaturach tworzy się tzw. faza *S* [90, 91], która jest rozpatrywana jako faza austenitu z siecią krystaliczną rozszerzoną przez azot, będąca przesyconym stałym roztworem azotu w austenicie [7, 9, 10, 90-99]. Angelini i in. [99] stwierdzili, że faza ta ma strukturę tetragonalną przestrzennie centrowaną (tpc), co zostało potwierdzone również przez innych badaczy [100-103]. Meletis i in. [103] uważają, że struktura tpc jest rezultatem przemiany struktury kubicznej ściennie centrowanej stałego roztworu w wyniku bardzo wysokich naprężeń ściskających.

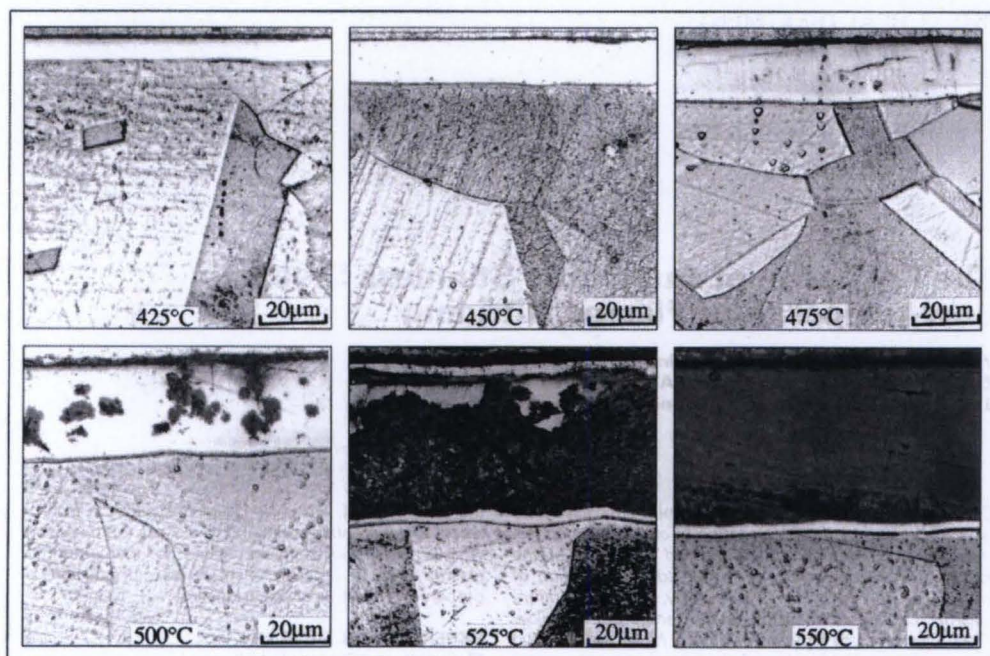
Efektom azotowania niskotemperaturowego jest powstawanie warstewki cieńszej niż w procesie konwencjonalnym, gdyż dyfuzja azotu w tych temperaturach jest znacznie wolniejsza. Typowe grubości sięgają kilkudziesięciu mikrometrów. Schemat warstwy wierzchniej po azotowaniu niskotemperaturowym pokazany jest na rys. 12.



Rys. 12. Schemat warstwy wierzchniej w stali austenitycznej po azotowaniu niskotemperaturowym (380 – 450 °C). Azot znajduje się w roztworze stałym (rozpuszczony w sieci krystalicznej austenitu) bez wydzielań azotkowych.

Wpływ temperatury azotowania na powstające warstwy wierzchnie ukazują zdjęcia (rys. 13) przekrojów poprzecznych stali AISI 316 (Cr19Ni11Mo2), trawionych chemicznie w odczynniku Marble'a (HCl+HNO<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub>O) [11]. Ze wzrostem temperatury od 425 do 550 °C, azotowane warstwy stają się grubsze i mniej odporne na chemiczne trawienie.

Wskazuje to również na zmniejszanie się odporności na korozję po azotowaniu w wyższych temperaturach.



Rys. 13. Przekroje poprzeczne stali AISI 316 (Cr19Ni11Mo2) po azotowaniu w temperaturach od 425 do 550 °C w ciągu 5 godz., trawione chemicznie w odczynniku Marble'a ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) [11].

W porównaniu ze stalami nieazotowanymi, cienka warstewka fazy *S* ma większą twardość, zwiększoną odporność na korozję cierną [104] i zwiększoną odporność na korozję wżerową w roztworach chlorkowych obojętnych [7, 10, 11, 91], w roztworze Ringera zakwaszonym do pH 3,5 [105] oraz na korozję ogólną w 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [106]. Natomiast zmniejszoną odporność na korozję ogólną stali 304L w 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3 po niskotemperaturowym azotowaniu obserwował Flis i Gajek [107].

Obserwowane różnice w korozyjnym zachowaniu mogą być związane z różnymi warunkami procesów azotowania i odpowiednio różną mikrostrukturą warstw. Spies i in. [108] wykazali, że odporność na korozję wżerową stali Cr18Ni10 wzrastała w wyniku azotowania w temperaturach do 420 °C, lecz zmniejszała się w temperaturach wyższych. Wygrzewanie zmniejszało odporność na skutek przemieszczania atomów azotu i sprzyjaniu wydzielania azotków chromu. Inni autorzy podawali jeszcze niższe temperatury braku wydzielenia azotowych. Larish i in. [109] na podstawie badań rentgenograficznych stwierdził, że azotki nie wydzielają się w temperaturach nie przekraczających 400 °C. Stabilność termiczną fazy *S* przedstawia praca [110].

### 2.3. Niewyjaśnione zagadnienia dotyczące mechanizmu działania molibdenu i azotu w warunkach korozji

Liczne badania nad wpływem molibdenu i azotu na korozyjne zachowanie stali nierdzewnych (rozdział 2.1.4.) dostarczyły wiele informacji o roli tych pierwiastków stopowych oraz wskazały na możliwe mechanizmy ich działania. Jargelius-Pettersson [53] wyróżnia 10 zaproponowanych mechanizmów działania azotu: czynniki mikrostrukturalne, tworzenie amoniaku na drodze elektrochemicznej i przy rozpuszczaniu azotków, tworzenie azotanów, inkorporacja azotu do warstwy pasywnej, nagromadzenie azotu poniżej warstwy pasywnej, anodowa segregacja azotu w miejscach aktywnego roztwarzania, modyfikacja roztwarzania Fe, Cr lub Mo, tworzenie warstwy solnej, usuwanie wolnego chloru. Tak znaczna liczba zaproponowanych wyjaśnień świadczy, że może być wiele sposobów oddziaływania azotu i że to oddziaływanie jest zbyt złożone, aby można mu było przypisać jeden ogólny mechanizm. Różne mogą być również mechanizmy synergizmu oddziaływania azotu z molibdenem.

Azot radykalnie zwiększa odporność na korozję wżerową, jeśli jest wprowadzony do sieci austenitu w bardzo wysokich stężeniach (ok. 15% wag.) w procesie azotowania nisko-temperaturowego. Na ogół jest on korzystny również w małych stężeniach uzyskiwanych w procesach metalurgicznych (0,1 – 0,7% wag.). Sugeruje to, że korzystny efekt azotu może być proporcjonalny do jego stężenia w sieci austenitu.

W niniejszej pracy podjęto badania nad korozyjnym zachowaniem stali nierdzewnych po azotowaniu nisko-temperaturowym, wprowadzającym do stali azot w wysokich stężeniach.

Celem badań było szersze poznanie anodowych własności tych stali i zaproponowanie wyjaśnienia ich unikatowej odporności. Poza tym wpływ azotu w wysokich stężeniach powinien być bardziej wyraźny i jednoznaczny, dzięki czemu lepiej można uchwycić istotę jego działania. Na stalach z wysoką zawartością azotu badano również jednoczesny wpływ molibdenu z zamiarem uzyskania nowych danych o synergizmie azotu z molibdenem.

### 3. CEL PRACY

Celem badań było uzyskanie nowych danych o korozyjnym zachowaniu stali nierdzewnych po nisko-temperaturowym azotowaniu oraz o synergizmie działania azotu i molibdenu. Badania przeprowadzono na stalach z różną zawartością azotu w zakresie jego wysokich stężeń (do ok. 15% wag.) i z różną zawartością molibdenu. Badania te służyły scharakteryzowaniu anodowego zachowania stali nierdzewnych z wysoką zawartością azotu rozpuszczonego w sieci austenitu, oraz zaproponowaniu wytłumaczenia wysokiej odporności takich stali na korozję wżerową w roztworach chlorków. Spodziewano się, że wyniki uzyskane na stalach z wysoką zawartością azotu będą mogły przyczynić się także do lepszego zrozumienia mechanizmu działania azotu w stężeniach niskich (do ok. 0,7% wag.).

Azot wprowadzano do warstwy wierzchniej stali metodą nisko-temperaturowego plazmowego azotowania. Badania przeprowadzono na powierzchni zewnętrznej warstwy i na jej różnych głębokościach, którym odpowiadały różne stężenia azotu.

Badania obejmowały następujące czynności i zagadnienia:

- Azotowanie plazmowe wybranych stali;
- Charakterystyka warstw wierzchnich po azotowaniu (skład chemiczny i fazowy);
- Anodowe zachowanie stali i warstw wierzchnich na ich różnych głębokościach w roztworach siarczanowych i chlorkowych metodami stało- i zmienno-prądowymi;
- Analiza powierzchniowa warstw wierzchnich i produktów korozji za pomocą spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS – X-ray photo-electron spectroscopy).

## 4. METODYKA BADAŃ

### 4.1. Materiały i azotowanie

Użyto cztery stale handlowe typu AISI 304L, AISI 316L, AISI 904L i 254SMO (Avesta Sheffield AB). Ich skład podano w Tabeli 1.

Tabela 1 Skład chemiczny (% wag.) stali nierdzewnych użytych w pracy (reszta Fe)

Stal	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	N
304L	0.02	18.1	9.0	0.13	1.54	0.22	0.05
316L	0.02	16.9	11.2	2.1	1.47	0.03	0.06
904L	0.01	20.0	25.0	4.5	1.43	1.50	0.06
254SMO	0.02	20.0	18.0	6.1	0.68	0.73	0.20

Są to stale austenityczne (krótkie omówienie stali podano w rozdz. 2.1.1) z niską zawartością węgla ( $\leq 0,02\%$ ) w celu zapobieżenia uczuleniu – skłonności do korozji międzykrystalicznej w wyniku wydzielania węglików chromu na granicach ziaren. Stale typu AISI 304L i AISI 316L są najczęściej używanymi stalami nierdzewnymi. Obecność molibdenu (2-2,5% Mo) w stali AISI 316L nadaje dobrą odporność na korozję wżerową.

Stale AISI 904L i 254SMO należą do „superaustenitycznych” dzięki podwyższonej zawartości niklu. Wysoka zawartość Mo (ok. 4,5 i ponad 6%) nadaje tym stalom doskonałą odporność na korozję wżerową, szczelinową i naprężeniową. Odporność tę wzmacnia dodatkowo obecność azotu w stali 254SMO (0,20% N).

Powyższe stale wybrano ze względu na różne zawartości molibdenu, odpowiednio 0,13; 2,1; 4,5; i 6,1% wag. Mo. Poza zawartością molibdenu, zmieniały się też zawartości innych dodatków stopowych, a przede wszystkim niklu i miedzi (miedź jak i krzem dodawane są w celu zwiększenia oporności na kwas siarkowy). Odmienne zachowania mogą więc być po części rezultatem także tych innych dodatków (głównie Ni i Cu). Zmiany w zawartościach tych dodatków były jednak procentowo znacznie mniejsze niż zmiany zawartości molibdenu, dlatego można przyjąć, że ich wpływ będzie drugorzędny.

Stale były dostarczone w formie blach o grubości 3 mm. Wycięto z nich kwadratowe próbki o rozmiarach 25x25x3 mm, które po ultradźwiękowym oczyszczeniu w acetonie poddano plazmowemu azotowaniu w mieszaninie przepływających gazów 80% obj. N<sub>2</sub> + 20% obj. H<sub>2</sub> pod ciśnieniem 500 Pa w temperaturze 425 °C w ciągu 30 godz.

## 4.2. Roztwory i naczynie

Anodowe zachowanie stali badano w temperaturze otoczenia w roztworach siarczanowych bez chlorków (a) oraz z chlorkami (b):

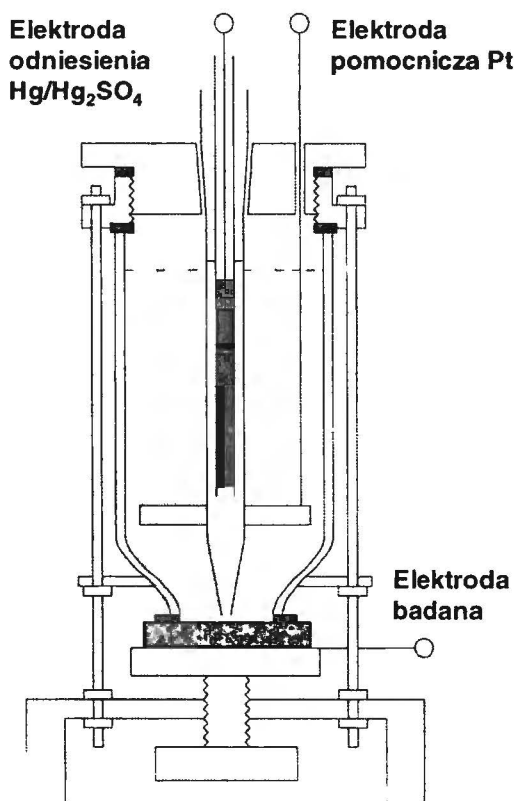
(a) 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

(b) 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,4 M  $\text{NaCl}$ ,

o pH 3,0, 6,0 i 9,0, które osiągnęto przez dodanie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub  $\text{NaOH}$ .

Roztwory przygotowano z odczynników o czystości *cz.d.a.* i z podwójnie destylowanej wody. Roztwory nie były odpowietrzane.

Pomiary elektrochemiczne wykonano w szklanym stożkowym naczyniu (rys. 14), w którym próbki były mocowane poprzez gumową uszczelkę do otworu o średnicy 6,4 mm w dnie (eksponowana powierzchnia próbki wynosiła  $0,32 \text{ cm}^2$ ). Elektroda pomocniczą była taśma z platyny na obwodzie naczynia, a elektrodą odniesienia była elektroda siarczanowo-rtęciowa  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  (oznaczona tu jako ES) ( $E^\circ \text{ ES} = +0.661 \text{ V}(\text{NEW}) = +0.420 \text{ V}(\text{NEK})$ ).



Rys. 14. Naczynie do pomiarów elektrochemicznych.

### 4.3. Metody badawcze

#### 4.3.1. Określenie składu i struktury azotowanej warstwy

Stężenie pierwiastków w funkcji głębokości warstwy wierzchniej zostało określone za pomocą optycznej spektroskopii emisyjnej z wyładowaniem jarzeniowym (GDOES – Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Metoda ta polega na lokalnym wytrawianiu w polu elektrycznym wiązką jonów  $\text{Ar}^+$  badanego materiału i jednoczesnej analizie metodą spektroskopii emisyjnej składników materiału przeniesionych w wyniku trawienia do fazy gazowej. Analiza została wykonana w Niemczech przez GFE-Gesellschaft für Fertigungstechnik und Entwicklung, Schmalkalden/Chemnitz mbH. Przyłożone napięcie wynosiło 720 V, a prąd był równy 20 mA.

Struktura azotowanej warstwy była analizowana metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Analizowano dyfraktogramy wykonane w geometrii Bragg-Brentano (B-B) i pod stałym kątem padającej wiązki  $10^\circ$  i  $5^\circ$ . Dyfraktogramy były zmierzone w standardowym dyfraktometrze przez Laboratorium Specjalistyczne Rentgenowskiej Dyfraktometrii Proszkowej i Spektrometrii przy Instytucie Chemii Fizycznej PAN.

#### 4.3.2. Pomiary elektrochemiczne

Przed pomiarem powierzchnię próbki przecierano wilgotnym miękkim materiałem w celu usunięcia nalotu wytworzonego podczas azotowania, a następnie próbki były czyszczone acetonem w płuczce ultradźwiękowej. Pomiary wykonano na zewnętrznej powierzchni po azotowaniu oraz po zeszlifowaniu na mokro na papierze ściernym 800 do różnych głębokości. Zeszlifowanie miało na celu określenie korozyjnego zachowania warstwy wierzchniej na różnych głębokościach, którym odpowiadały różne stężenia azotu. W ten sposób było możliwym badanie stali z różnym stężeniem azotu. Miało ono też aspekt użytkowy, gdyż pozwalało ocenić zachowanie warstwy wierzchniej zużywanej przez czynniki tribologiczne w warunkach eksploatacyjnych.

Stosowano następujące metody pomiarowe:

- *Krzywe polaryzacji* mierzono przy szybkości przesuwania potencjału  $1 \text{ mV s}^{-1}$  po początkowej polaryzacji katodowej przy potencjale  $-1,25 \text{ V (ESR)}$  przez 2 min. w celu standaryzacji stanu powierzchni. Pomiary wykonywano na zestawie Gamry Instruments, z CMS100-PC3/750 Basic System i CMS105 DC Corrosion Measurement Kit.

- *Pomiary potencjostatyczne z rejestracją szybkich przebiegów.* Nakładano potencjały anodowe poniżej potencjału korozji wżerowej i rejestrowano prądy w czasach od  $10^{-5}$  s po nałożeniu tych potencjałów. Pomiary te miały na celu określenie szybkości pasywacji i procesów poprzedzających rozpoczęcie pasywacji. Prądy przy czasach najkrótszych (rzędu  $10^{-5}$  s) mogą być związane z różnymi zakłóceniami instrumentalnymi, a więc mogą nie być czystymi prądami faradajowskimi, tym niemniej nie usuwano ich z wyników pomiarowych.

Komputerowy nabór danych do tych pomiarów został zaprojektowany i wykonany w Zakładzie Elektrochemii i Korozji IChF PAN (mgr Robert Kostecki i dr Piotr Kędzierzawski).

- *Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.* Pomiary wykonano na aparaturze Solartron 1255 Frequency Response Analyser i Solartron 1286 Electrochemical Interface, w zakresie częstotliwości od 20 kHz do 0,01 Hz przy amplitudzie sygnału sinusoidalnego 10 mV. Wyniki analizowano z pomocą programu Equivcircuit [111].

- *Woltamperometria cykliczna.* Pomiary wykonywano przy różnych szybkościach przesuwania potencjału, z użyciem zestawu Gamry Instruments.

#### 4.3.3. Analiza powierzchni metodą XPS

Spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS) stosowano do badania składu chemicznego azotowanej warstwy na wybranych głębokościach, a przede wszystkim do analizy warstewek produktów korozji. Badania prowadzono na spektrometrze firmy VG Microtech Ltd (komora próżniowa MT300, zestaw pomp próżniowych, działło elektronowe LEG62, działło jonowe AG5000, program komputerowy VGX900IC, półsferyczny analizator energii elektronów CLAM2, działło rentgenowskie Twin Anode X-Ray Source TA10 Vacuum Science Workshop Ltd.).

Używano promieniowanie Al  $K\alpha$  przy napięciu 10 kV i prądzie 10 mA. Profile stężenie-głębokość uzyskiwano stosując trawienie jonami  $Ar^+$  prądem działła jonowego  $5 \mu A cm^{-2}$  przy napięciu 3,0 kV. Widma elektronowe analizowano za pomocą programu Fitt [112], a energie wiązania elektronów przypisywano do spodziewanych związków chemicznych na podstawie danych w NIST XPS Database [113].

#### *Metody inne*

*Mikroskopia Sił Atomowych (AFM).* Obrazy powierzchni zostały wykonane w Laboratorium Specjalistycznym AFM/ STM przy IChF PAN.

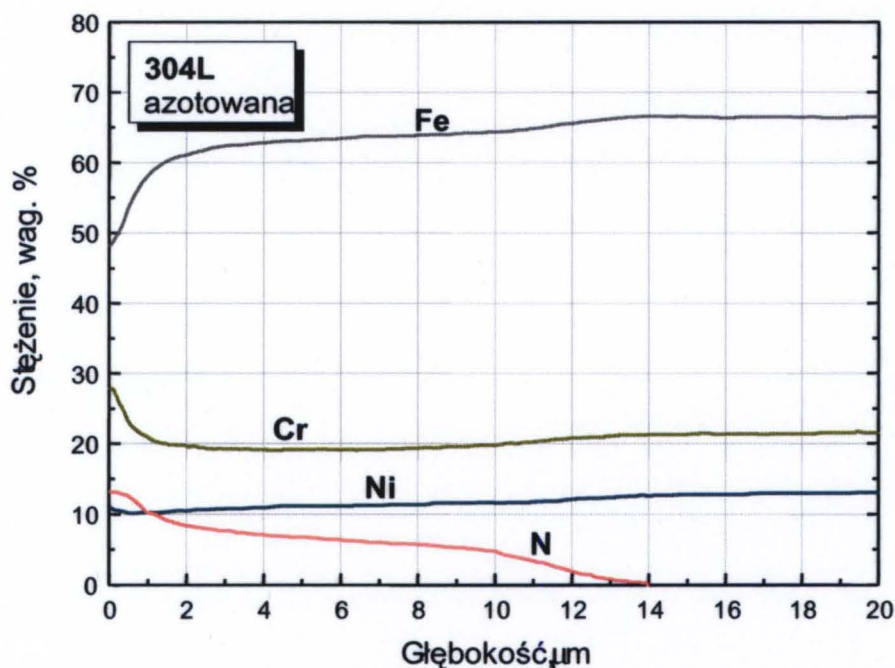


## 5. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### 5.1. Skład i struktura azotowanej warstwy

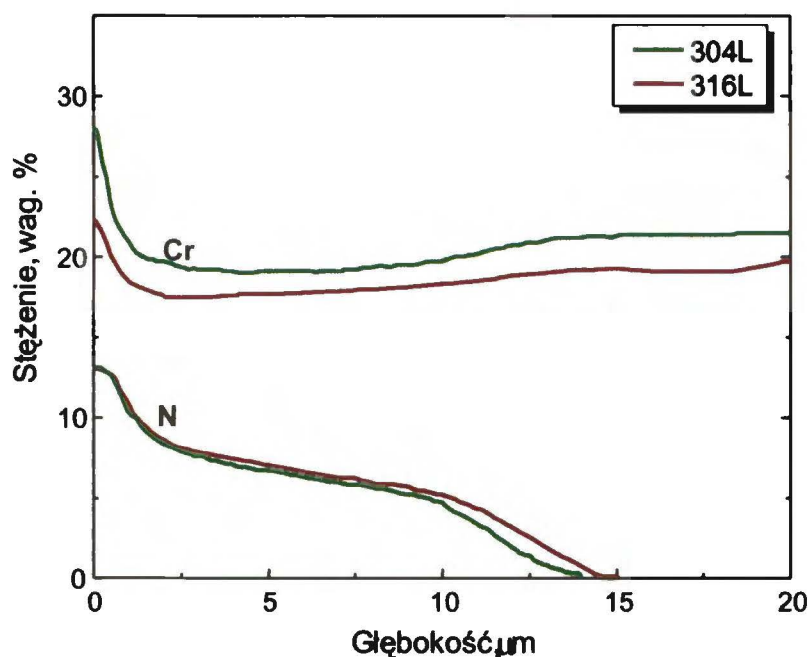
#### Oznaczenia metodą GDOES

Profile stężenia w funkcji głębokości dla głównych pierwiastków stali 304L po azotowaniu w 425 °C w ciągu 30 godz. pokazane są na rys. 15. Przy powierzchni stężenie azotu wynosiło 13% wag. Zmniejszało się ono z głębokością: nieznacznie do ok. 0,3 μm, więcej - do ok. 1 μm, a prawie liniowo - głębiej. Na głębokości do ok. 1 μm profile azotu i chromu były podobne - w obrębie tej głębokości stężenia obu pierwiastków spadały stromo i prawie równoległe do siebie.



Rys. 15. Stężenie głównych pierwiastków w funkcji głębokości w stali 304L po azotowaniu w 425 °C w ciągu 30 godz., oznaczone metodą GDOES.

W stali 304L azot wniknął na głębokość ok. 14 μm, a w stali 316L na głębokość nieznacznie większą: ok. 15 μm; poza tym rozmieszczenie tego pierwiastka w obu stalach było prawie takie samo (rys. 16).

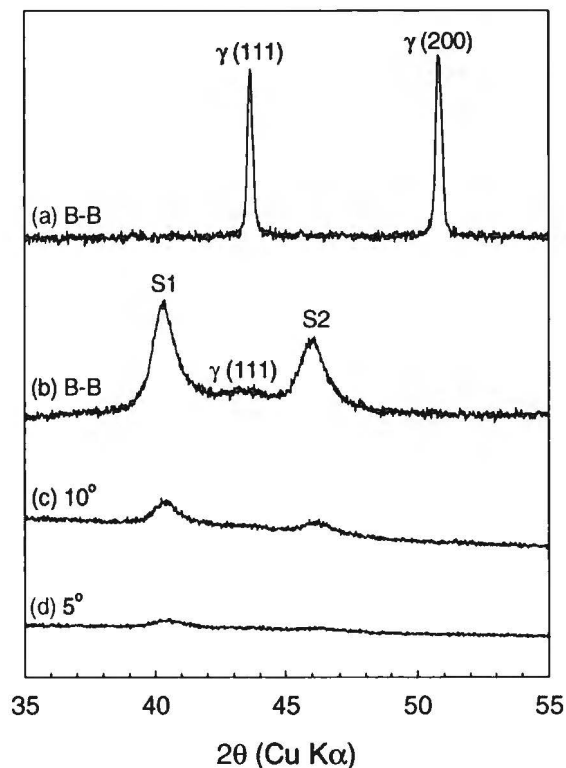


Rys. 16. Stężenie Cr i N w funkcji głębokości w stali 304L i 316L po azotowaniu w 425 °C w czasie 30 godz., oznaczone metodą GDOES.

Rys. 16 pokazuje, że podobieństwo profili stężenia N i Cr jest widoczne dla obu stali. Może to oznaczać, że pierwiastki te były ze sobą związane, najprawdopodobniej w formie azotków. W celu określenia ewentualnej obecności azotków przeprowadzono badania rentgenowskie i XPS.

#### *Dyfrakcja rentgenowska*

Dyfraktogramy stali nieazotowanej i azotowanej pokazane są na rys. 17. Otrzymano je w geometrii Bragga-Brentano oraz przy stałych kątach padania promieni rentgenowskich: 10° (głębokość wnikania wiązki ok. 1,5 μm) i 5° (głębokość ok. 0,9 μm). Dyfraktogramy ze stali azotowanej ukazują piki S1 i S2 przy kątach mniejszych niż piki sieci kubicznej ściennie centrowanej (111) i (200).



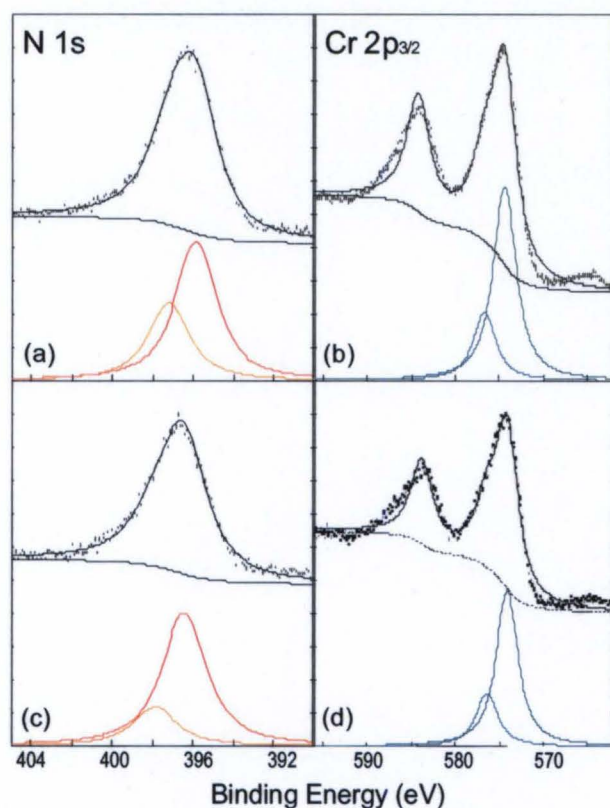
Rys. 17. Dyfraktogramy rentgenowskie stali 304L: (a) nieazotowanej, (b, c, d) azotowanej w 425 °C, 30 h. B-B oznacza geometrię Bragga-Brentano, 10° i 5° są stałymi kątami padania wiązki.

Podobne piki obserwowali wcześniej dla nisko-temperaturowego azotowania inni autorzy [7, 9-11, 90, 91, 95] i przypisali je fazie *S*. Piki *S1* i *S2* na rys. 17 wskazują, że odległość między płaszczyznami (111) zwiększyła się po azotowaniu od 0,208 nm do 0,223 nm (o 7,1%), a odległość między płaszczyznami (200) zwiększyła się od 0,179 nm do 0,197 nm (o 9,8%). Dyfraktogramy te nie wskazywały na obecność wydzieleni azotków ani przy powierzchni (linie (c) i (d)) ani głębiej (linia (b)). Nie wyklucza to jednak możliwości występowania wydzieleni o rozmiarach mniejszych niż wykrywalne analizą rentgenowską.

Do oznaczenia formy chemicznej pierwiastków N i Cr w warstwie powierzchniowej stali azotowanej zastosowano spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS).

#### *Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS)*

Badania przeprowadzona na zewnętrznej powierzchni azotowanej stali i po jej zeszlifowaniu papierem ściernym o gradacji 800 do głębokości 3  $\mu\text{m}$ . Głębokość ta była poza przypowierzchniowym obszarem, w którym można oczekiwać wiązań N-Cr (profile stężenia N i Cr podobne do siebie, rys. 15). Linie XPS dla N i Cr na tych głębokościach pokazane są na rys. 18.



Rys. 18. Linie XPS dla azotu i chromu w azotowanej stali 304L; (a, b) na powierzchni zewnętrznej, (c, d) na głębokości 3  $\mu\text{m}$ .

Dekonwolucja głównej linii chromu Cr 2p<sub>3/2</sub> dała dwa piki:

- jeden pik o energii wiązania 574,4 eV na powierzchni i 574,1 eV na głębokości 3  $\mu\text{m}$ ; można go przypisać do chromu pierwiastkowego Cr<sup>0</sup>;
- drugi pik o energii wiązania 576,7 eV na powierzchni i 576,4 eV na głębokości 3  $\mu\text{m}$ ; można go przypisać do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utworzonemu na powietrzu.

Dekonwolucja głównej linii azotu N 1s dała dwa piki:

- jeden pik o niższej energii wiązania: 395,9 i 396,4 eV odpowiednio na powierzchni i na głębokości 3  $\mu\text{m}$ ,
- drugi pik o wyższej energii wiązania: 397,2 i 397,9 eV odpowiednio na powierzchni i na 3  $\mu\text{m}$ .

Oba piki azotu przesunęły się do wyższych energii wiązania po zeszlifowaniu do 3  $\mu\text{m}$ , podczas gdy piki chromu pozostały prawie niezmiennicze. Wzrost energii wiązania dla azotu z głębokością, a więc z obniżeniem jego stężenia, sugeruje, że związki azotu nie są stechiometryczne. Dlatego można je przypuszczalnie wiązać z azotem w roztworze stałym (faza S). Jednak otrzymane wartości energii wiązania są bliskie wartościom podawanym w Bazie Danych [113] dla azotków:

- niższe energie 395,9 i 396,4 eV są bliskie do 396,7 eV dla CrN [113],
- wyższej energii 397,2 i 397,9 eV są bliskie do 397,4 eV dla Cr<sub>2</sub>N i Fe<sub>2,4</sub>N [113].

Wyniki te sugerują, że w stałym przesyconym roztworze azotu w azotowanej stali mogą również występować drobne wydzielenia azotków: CrN (dominujący) oraz Cr<sub>2</sub>N i Fe<sub>2,4</sub>N.

Na możliwość występowania wydzieleni azotkowych w stalach po nisko-temperaturowym azotowaniu wskazują także prace innych autorów. Sun i in. [11] sugerują, że niewielkie obniżenie stężenia azotu przy zewnętrznej powierzchni może być związane z tworzeniem cienkiej warstewki  $\gamma'$  – (Fe,Cr)<sub>4</sub>N. Spies i in. [108] przewidują wydzielenie azotków w temperaturach powyżej 420 °C, a Larish i in. [98] – nawet powyżej 400 °C. Na ograniczoną stabilność fazy *S* wskazuje też praca [110]. Borowski i in. [114] azotowali stal 316L w 450 °C w czasie 6 h i znajdowali CrN na głębokości do ok. 0,2  $\mu$ m i Fe<sub>4</sub>N na głębokości do ok. 1  $\mu$ m; głębiej była sama faza *S*.

Z powyższych danych wynika, że azotki mogą tworzyć się najłatwiej przy powierzchni zewnętrznej (znajduje się ona w bezpośrednim kontakcie ze źródłem azotu w fazie gazowej), a prawdopodobieństwo ich wystąpienia zmniejsza się wraz z głębokością.

## 5.2. Badania elektrochemiczne

### 5.2.1. Roztwory siarczanowe bez chlorków

Roztwór 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> użyto w celu określenia skłonności stali do korozji ogólnej. W nieobecności chlorków korozja wżerowa nie powinna wystąpić.

#### 5.2.1.1. Powierzchnia zewnętrzna azotowanych warstw

Pomiary wykonano na zewnętrznej powierzchni azotowanych stali, po ich przetarciu płótnem i oczyszczeniu w acetonie w ultradźwiękowej płuczce.

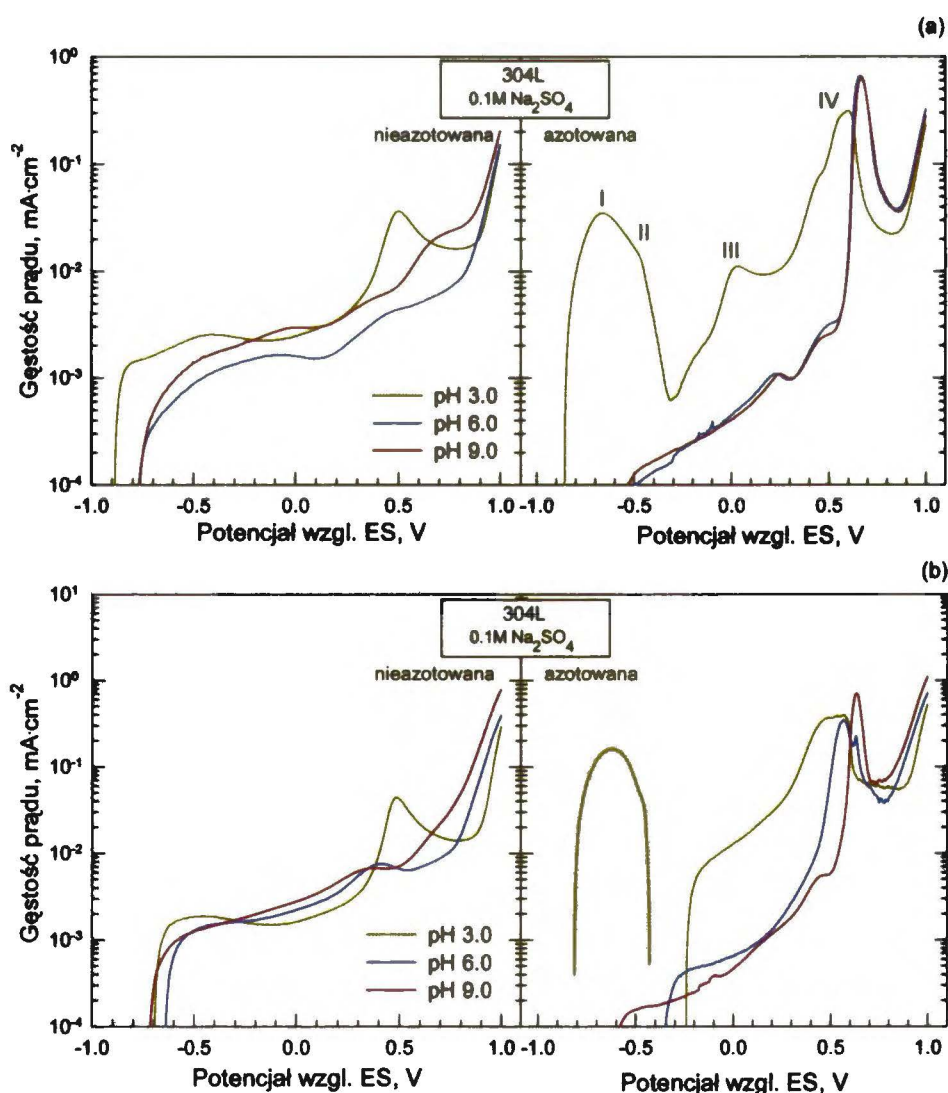
##### *Krzywe polaryzacji anodowej*

Badania przeprowadzono:

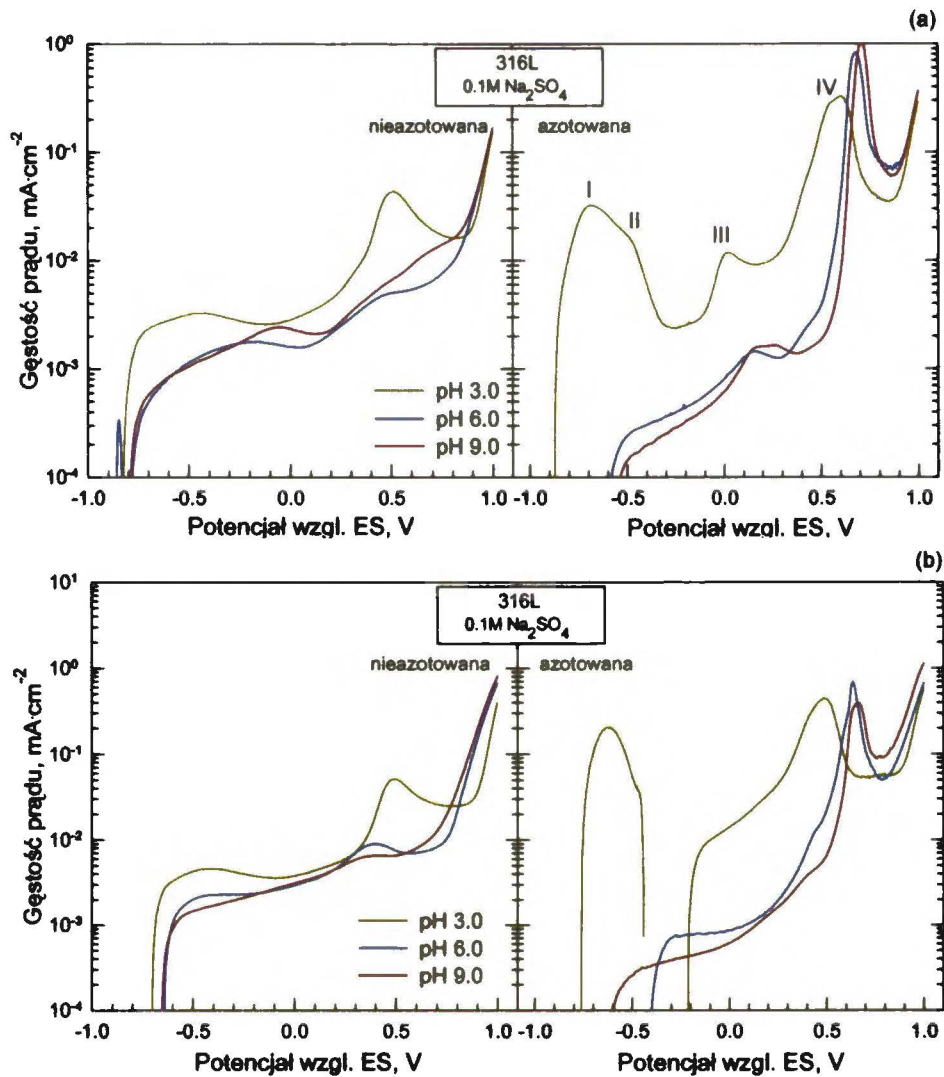
- na stali 304L (bez molibdenu) i 316L (z molibdenem), nieazotowanej i azotowanej;
- w roztworach o pH 3,0 (zakwaszenie uzyskano przez dodanie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 6,0 (odczyn naturalny) i 9,0 (alkalizacja przez dodanie NaOH),

- w roztworze nieruchomym (bez przepływu) i ruchomym (w przepływie). Przepływ zastosowano z zamiarem określenia, czy na korodującej powierzchni tworzą się luźne produkty o słabym działaniu ochronnym, czy też warstwy o dobrej adhezji do podłoża i dobrym działaniu ochronnym. Pomiary takie mogą też być pomocne do oceny wpływu produktów korozji zawierających związki azotu na anodowe zachowanie stali. Jeśli są to produkty rozpuszczalne lub luźne osady, wówczas w warunkach przepływu będą one zatrzymywały się na powierzchni w mniejszej ilości niż w roztworze nieruchomym. Zmiana spowodowana przepływem może być interpretowana jako wynik częściowego usuwania tych produktów z korodującej powierzchni.

Krzywe polaryzacji anodowej pokazane są na rys. 19 dla stali 304L i na rys. 20 dla stali 316L.



Rys. 19. Krzywe polaryzacji anodowej dla stali 304L nieazotowanej i po azotowaniu, w 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o pH 3,0; 6,0; i 9,0; (a) roztwór nieruchomy (bez przepływu), (b) roztwór ruchomy (w przepływie).



Rys.20. Krzywe polaryzacji anodowej dla stali 316L w warunkach jak podano przy rys. 19.

W roztworze nieruchomym (rys. 19a i 20a), dla stali azotowanych w porównaniu ze stalami nieazotowanymi obserwowano wpływ pH zależny od zakresu potencjałów:

- pH 3,0                      - prądy wzrosły w całym zakresie potencjałów,
- pH 6,0 i 9,0            - w obszarze aktywnym i pasywnym prądy obniżyły się, a w obszarze transpasywnym (pik IV) silnie wzrosły, nawet bardziej niż przy pH 3,0.

Przy pH 3,0, krzywe polaryzacji stali azotowanych miały cztery wyraźne maksima: I i II - w obszarze aktywnym, III - w obszarze pasywnym i IV - w obszarze transpasywnym. Prazak i in. [115] badali stopy Fe-Cr w 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i stwierdzili, że pik II wzrastał z obniżaniem zawartości Cr w stopie, podczas gdy pik IV rósł ze wzrostem zawartości Cr. Obszar transpasywny jest związany z anodowym utlenianiem Cr lub Cr(III) do Cr(VI). Cihal i Prazak [116] przypisali pik I rozpuszczaniu fazy  $\sigma$  z 26-30% Cr, a pik II przypisali rozpuszczaniu austenitu w stali Cr18Ni8.

W stalach z azotem, zwiększone prądy anodowe mogą być także związane z rozpuszczaniem  $\text{Cr}_2\text{N}$ . W pracy [117] wykazano, że azotek ten jest bardzo reaktywny zarówno w obszarach katodowych jak i anodowych, powodując duże anodowe prądy szczególnie w rejonie pików II i obszaru transpasywnego.

Kierując się powyższymi danymi literaturowymi można byłoby tłumaczyć zwiększone pików I i II zubożeniem w Cr osnowy stali wokół ewentualnych wydzieleni azotków Cr, a wysoki prąd transpasywny – roztworzeniem reaktywnego  $\text{Cr}_2\text{N}$  lub innych azotków. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej nie stwierdzono w tych stalach wydzieleni azotków, więc powyższe tłumaczenie może nie być w pełni zasadne. Nie można jednak wykluczyć występowania wydzieleni o bardzo małych rozmiarach, niewykrywalnych metodą rentgenowską.

Pik III nie znajduje wytłumaczenia na podstawie literatury o wpływie składników stali na anodowe procesy. Dla jego wyjaśnienia przeprowadzono pomiary woltamperometrii cyklicznej. Przebiegi woltamogramów (nie są one tutaj pokazane) wskazywały, że anodowemu pikowi III odpowiada pik redukcji w przebiegu katodowym. Potencjał początku pików III jest zbliżony do potencjału równowagowego reakcji  $\text{Fe(II)} \leftrightarrow \text{Fe(III)}$ . Biorąc to pod uwagę, pik III można przypisać anodowemu utlenianiu związków  $\text{Fe(II)}$ , które tworzą się przy bardziej ujemnych potencjałach, a zwłaszcza przy potencjałach pików I.

Podobnie jak pik III, również pik II może być związany z anodowym utlenianiem produktów korozji. Na cyklicznych woltamogramach, pik katodowej redukcji odpowiadający pikowi II był rozmyty i niewielki, ale jednak dostrzegalny. Potencjał pików II był bliski do potencjału równowagowego reakcji  $\text{Mo(III)} \leftrightarrow \text{Mo(IV)}$ . Dla stali z molibdenem pik II można więc przypisać anodowemu utlenianiu związków  $\text{Mo(III)}$ , które tworzą się przy bardziej ujemnych potencjałach, a zwłaszcza przy potencjałach pików I. Nie jest wykluczone, że zachodzi tu również anodowe utlenianie  $\text{Cr(II)}$  do  $\text{Cr(III)}$ .

Rys. 19 i 20 pokazują, że działanie azotu rozpuszczonego w austenicie na anodowe utlenianie zależy od pH roztworu (roztwór siarczanu bez chlorków). Jest ono:

- niekorzystne w roztworze kwaśnym;
- korzystne w roztworze obojętnym i słabo zasadowym. Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi o dużej odporności nisko-temperaturowo azotowanych stali na działanie obojętnych roztworów chlorkowych. Korzystny efekt przejawia się obniżonymi prądami głównie w obszarze pasywnym, więc może być związany z polepszeniem własności ochronnych warstw pasywnych.

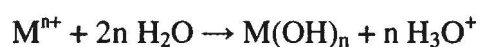


Jedną z przyczyn obniżonego prądu może być wzrost pH w następstwie tworzenia  $\text{NH}_3$  [53]. Oddziaływanie  $\text{NH}_3$  i innych rozpuszczalnych produktów można w przybliżeniu ocenić przez porównanie krzywych polaryzacji w roztworze nieruchomym i ruchomym. W roztworze ruchomym nagromadzanie produktów korozji jest mniejsze i odpowiednio mniejsze są ograniczenia dyfuzyjne spowodowane przez te produkty.

Krzywe polaryzacji w roztworze ruchomym pokazano na rys. 19b i 20b. Przepływ wpłynął na anodowe zachowanie tylko w roztworze o pH 3,0 w przypadku stali azotowanych. Przy tym pH znacznie wzrósł prąd w obszarze aktywnym (potencjały od ok. -0,8 do -0,5 V (ES)), a obniżył się i przeszedł na stronę katodową w obszarze pasywnym (ok. -0,4 do -0,2 V). To obniżenie i przejście na stronę katodową mogło być spowodowane zwiększonym dopływem tlenu, gdyż roztwór nie był odpowietrzany. Wzrost prądu w obszarze aktywnym mógłby świadczyć, że rozpuszczalne produkty korozji, a wśród nich  $\text{NH}_3$ , miały działanie inhibicyjne, gdyż ich odprowadzenie przez mieszanie spowodowało wzrost prądu. Jednak wzrostu prądu nie można przypisać tylko odprowadzaniu ewentualnych związków azotu, gdyż taki sam efekt ma również odprowadzanie luźnych produktów, które hamują transport substancji do i od elektrody.

Przepływ roztworu praktycznie nie wpłynął na zachowanie stali w warunkach, gdy prądy anodowe były niskie, a więc przy wszystkich pH stali nieazotowanych oraz przy pH 6,0 i 9,0 stali azotowanych. Wpływ azotowania na anodowe zachowanie stali przy różnych pH wykazywał w warunkach przepływu tendencje podobne jak w roztworze nie mieszanym, tzn. występowało bardzo znaczne pogorszenie odporności przy pH 3,0, a polepszenie – przy pH 6,0 i 9,0.

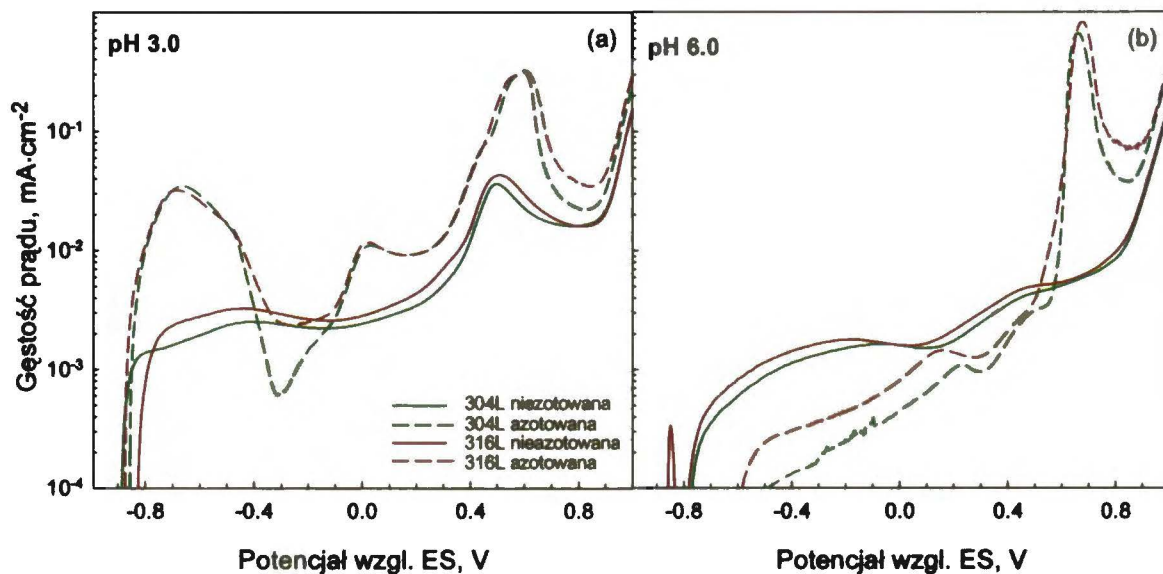
W celu sprawdzenia, czy roztwór przypowierzchniowy na stalach azotowanych może ulegać alkalizacji w następstwie proponowanej w literaturze reakcji  $\text{N} \rightarrow \text{NH}_3$ , mierzono pH przy powierzchni elektrod podczas przesuwania potencjału. Użyto półsferyczną elektrodę szklaną o średnicy 5 mm, którą umieszczano w odległości ok. 2 mm od powierzchni próbki. Rejestrowano pH, prąd i potencjał podczas cyklicznych pomiarów wolt-amperometrycznych. Obserwowano obniżenie pH do ok. 2 w obszarze aktywnym i transpasywnym. Zakwaszenie jest spowodowane tworzeniem jonów hydronowych  $\text{H}_3\text{O}^+$  w wyniku hydrolizy powstałych kationów metali  $\text{M}^{n+}$ :



Natomiast nie obserwowano wzrostu pH, który mógłby wskazywać na reakcję  $\text{N} \rightarrow \text{NH}_3$ . Nie wyklucza to jednak tej reakcji, gdyż ewentualny wzrost pH mógł być stłumiony przez

anodowe zakwaszenie. Uzyskane wyniki nie dały odpowiedzi odnośnie alkalizacji od  $\text{NH}_3$  i dlatego nie są tu zamieszczone.

Dane z rys. 19a i 20a, które porównują krzywe polaryzacji każdej ze stali przy różnych pH, przedstawiono na rys. 21 dla porównania obu stali między sobą przy pH 3,0 i 6,0.



Rys. 21. Porównanie krzywych polaryzacji anodowej dla stali 304L i 316L nieazotowanych i po azotowaniu, w 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o pH 3,0 i 6,0; roztwory nieruchome (bez przepływu). Dane z rys. 19a i 20a.

Z porównania wynika, że obie stale zachowują się prawie identycznie. W poszczególnych warunkach prądy były dla obu stali prawie jednakowe. Nie jest to jednak sprzeczne ze znaną lepszą korozyjną odpornością stali 316L, ponieważ większa zawartość Mo w stali 316L nadaje większą odporność głównie na korozję wżerową w roztworach chlorkowych.

Z rys. 21 wynikają wnioski poznane już przy rys. 19 i 20. Przy pH 3,0 prądy na stalach azotowanych są wyższe niż na stalach nieazotowanych, a przy pH 6,0 odwrotnie: prądy na stalach azotowanych są w obszarze aktywnym i pasywnym niższe niż na stalach nieazotowanych. Charakterystycznym jest jednak, że stale azotowane wykazują bardzo duży prąd transpasywny, szczególnie w roztworze obojętnym i słabo zasadowym (rys. 19-21).

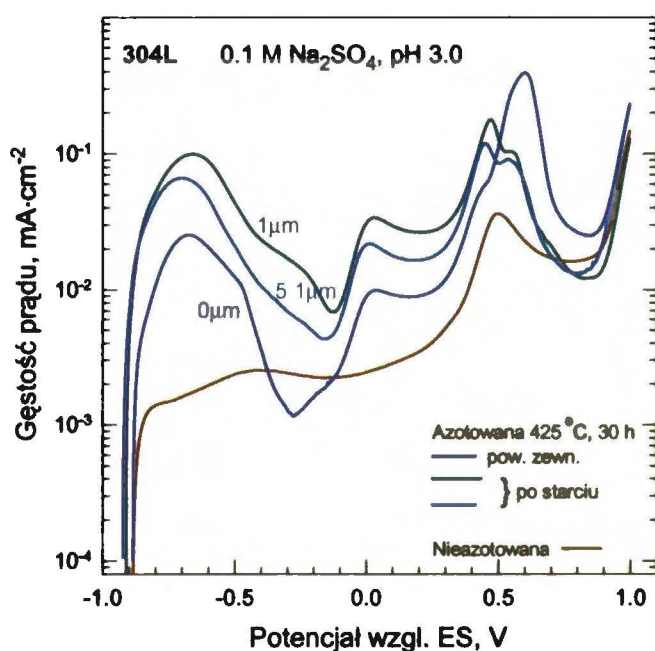
### 5.2.1.2. Różne głębokości azotowanych warstw

Różne głębokości uzyskano przez ścieranie azotowanych warstw na papierach o gradacji 800.

Badania przeprowadzono na stalach 304L i 316L nieazotowanych i azotowanych, w roztworze o pH 3,0, nieruchomym (bez przepływu).

#### Krzywe polaryzacji anodowej stali 304L

Rys. 22 pokazuje, że prądy anodowe na zewnętrznej powierzchni azotowanej stali 304L były niższe niż po starciu do głębokości 1  $\mu\text{m}$  i 5,1  $\mu\text{m}$ . Można przypuszczać, że mniejsza reaktywność zewnętrznej powierzchni jest spowodowana cienką warstwą



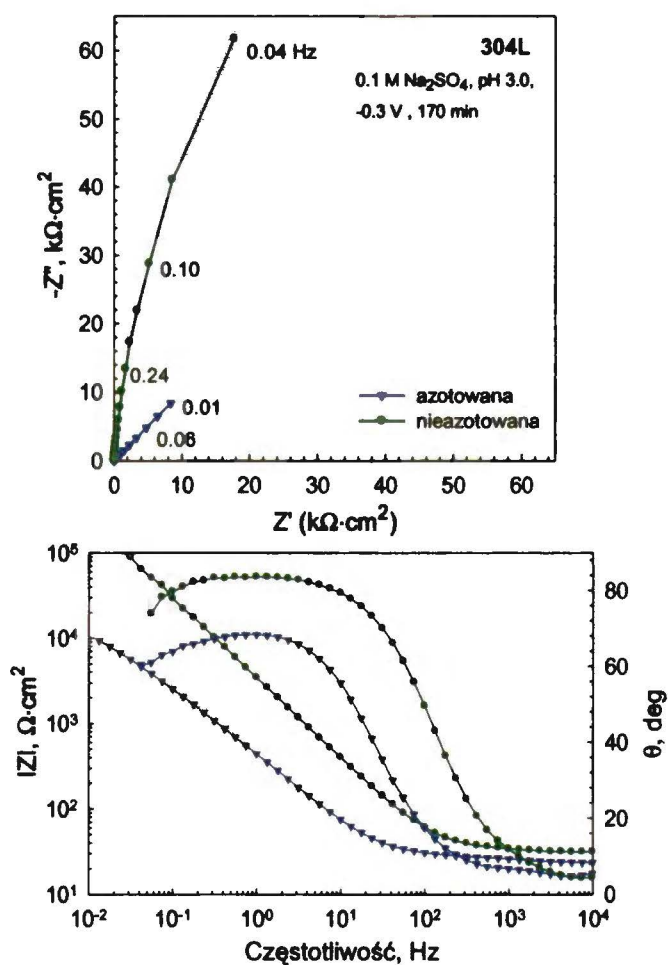
Rys. 22. Krzywe polaryzacji w 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o pH 3,0 na stali 304L nieazotowanej i na azotowanej na powierzchni zewnętrznej i po starciu do głębokości 1  $\mu\text{m}$  i 5,1  $\mu\text{m}$ .

azotków, jak np.  $\gamma' - (\text{Fe,Cr})_4\text{N}$  [11]. Wyższe prądy po starciu do głębokości 1  $\mu\text{m}$  i 5,1  $\mu\text{m}$  mogą być związane głównie z azotem rozpuszczonym w sieci krystalicznej. Większy prąd na głębokości 1  $\mu\text{m}$  i mniejszy na głębokości 5,1  $\mu\text{m}$  sugeruje, że anodowa reaktywność malała ze spadkiem stężenia azotu.

## Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

### Stal 304L

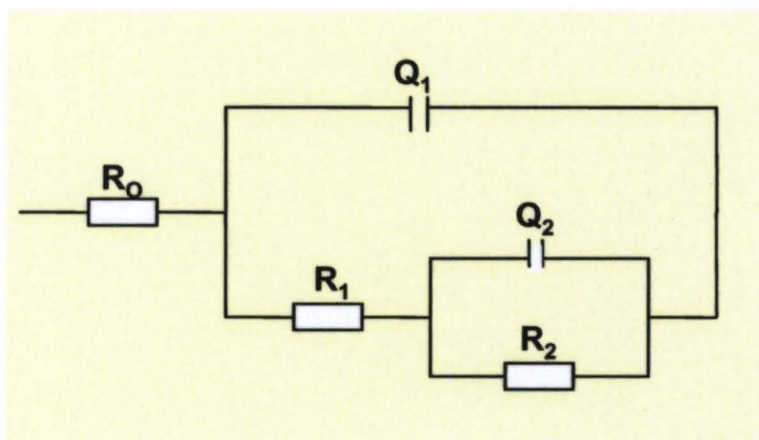
Pomiary wykonano przy pięciu potencjałach: potencjał obwodu otwartego (*po*o), -0,6 V, -0,3 V, 0,0 V i +0,5 V; ostatnie cztery potencjały odpowiadały charakterystycznym ekstremom na krzywych polaryzacji. Przed pomiarem próbki trzymano przy -1,25 V w ciągu 2 min, potem 3 min przy *po*o, a następnie nakładano jeden z powyższych potencjałów. Pierwszy pomiar od częstości najwyższej do najniższej rozpoczynano po 90 min od nałożenia potencjału, a pomiary kolejne – po 30 min. od początku pomiaru poprzedniego. Wartości impedancji dla stali nieazotowanej i azotowanej, obie starte do głębokości 1  $\mu\text{m}$ , przy -0,3 V po 170 min. są pokazane na rys. 23. Wartości te wskazują, że po azotowaniu impedancja spadła. Prosta linia pod kątem 45° na płaszczyźnie zespolonej (wykres Nyquist'a) dla stali azotowanej wskazuje na impedancję dyfuzyjną.



Rys. 23. Impedancja dla stali 304L nieazotowanej i azotowanej, obie starte do głębokości 1  $\mu\text{m}$ , przy -0,3 V po trzymania w ciągu 170 min; wykres Nyquist'a i Bode'go.

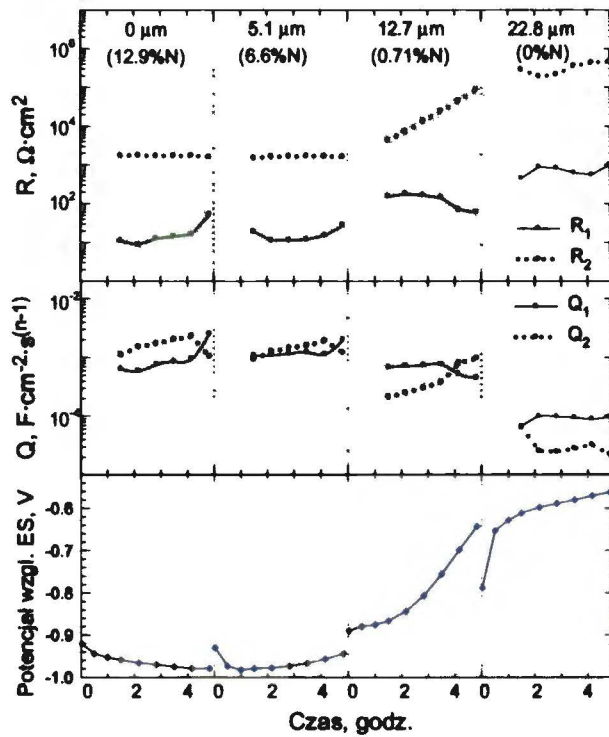
Wyniki dopasowywano do obwodu zastępczego  $R_o(Q_1[R_1(R_2Q_2)])$  (rys. 24) z użyciem programu Equivcircuit [111]. Elementy tego obwodu oznaczają:

- $R_o$  – opór roztworu,
- $Q_1$  – element stało-fazowy (CPE) warstewki,
- $R_1$  – opór elektrolitu w porach warstewki,
- $R_2$  – opór przejścia ładunku w anodowej reakcji
- $Q_2$  – CPE anodowej reakcji.

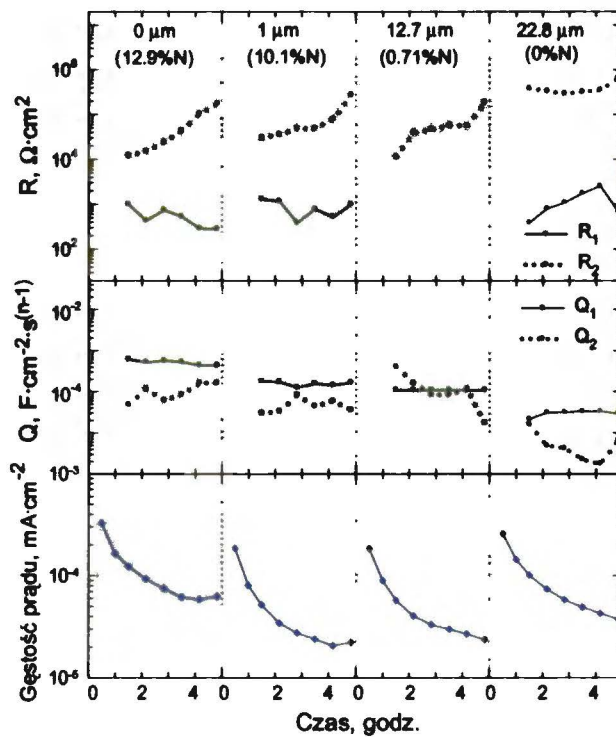


Rys. 24. Schemat elektrycznego obwodu zastępczego  $R_o(Q_1[R_1(R_2Q_2)])$ .

Parametry impedancyjne ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ) i potencjał w warunkach obwodu otwartego ( $poo$ ) są pokazane na rys. 25, te same parametry i prąd anodowy przy nałożonym potencjale 0.0 V są pokazane na rys. 26. Wartości podano dla wybranych głębokości (stężenia azotu na tych głębokościach podano w nawiasach) w funkcji czasu po nałożeniu potencjału.



Rys. 25. Parametry impedancyjne ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ) i potencjał w warunkach obwodu otwartego (*po*) w 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3,0 na azotowanej stali 304L po starciu do różnych głębokości (odpowiadające tym głębokościom stężenia azotu, % wag., podano w nawiasach) w funkcji czasu.

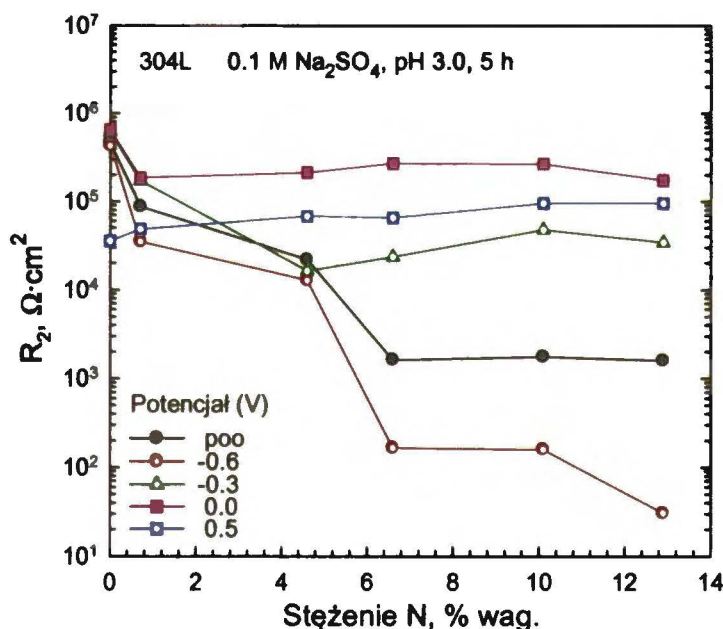


Rys. 26. Parametry impedancyjne i anodowy prąd przy potencjale 0.0 V dla różnych głębokości w funkcji czasu.

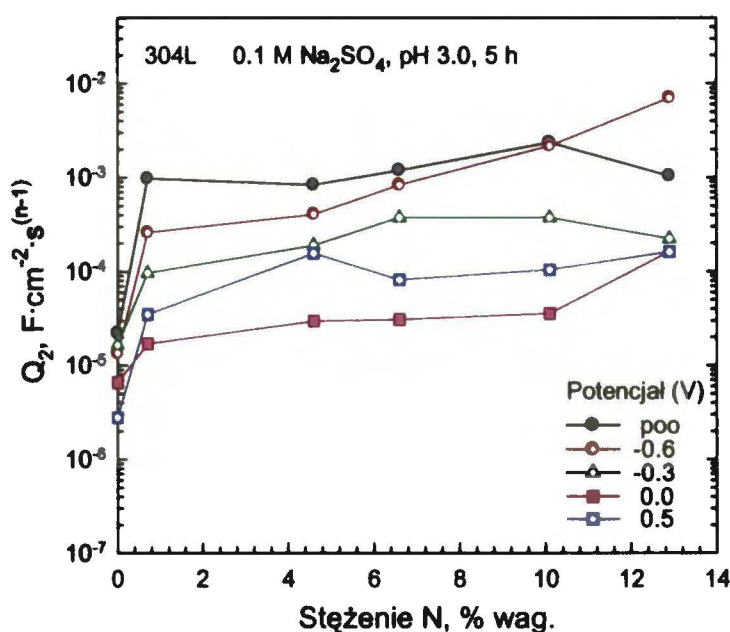
Rys. 25 pokazuje, że na małych głębokościach (0  $\mu\text{m}$  i 5.1  $\mu\text{m}$ ), gdzie stężenie azotu było wysokie (odpowiednio 12.9% i 6.6%), *poo* pozostawał w obszarze aktywnym bez znaczących zmian, i podobnie stałe były wartości parametrów impedancyjnych. To wskazuje na stabilny stan aktywny. Na głębokości 12.7  $\mu\text{m}$ , gdzie stężenie azotu było znacznie niższe (0.71%), potencjał przesunął się w kierunku dodatnim, a  $R_2$  wzrastał z upływem czasu, wskazując na skłonność do pasywacji. Na głębokości poza warstwą azotowaną (22.8  $\mu\text{m}$ , 0% N), potencjał i opory  $R_1$  i  $R_2$  osiągnęły wysokie wartości już na początku ekspozycji, demonstrując szybkie osiągnięcie pasywności. Wyniki te pokazują, że wysokie stężenia azotu utrudniają lub uniemożliwiają pasywację.

W obszarze pasywnym (potencjał 0.0 V, rys. 26), opór  $R_2$  wzrastał a anodowy prąd spadał w czasie, świadcząc o zachodzeniu pasywacji. Skłonność do pasywacji występowała na wszystkich głębokościach, choć na głębokościach małych (0  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ ) była ona mniejsza niż w nieazotowanym podłożu (22.8  $\mu\text{m}$ ).

Wartości  $R_2$  i  $Q_2$  przy różnych potencjałach dla czasu 5 godz. są pokazane odpowiednio na rys. 27 i 28 w funkcji stężenia azotu, wziętego dla danych głębokości z profili stężeniowych GDOES (rys. 15).



Rys. 27. Zależność  $R_2$  od stężenia azotu w stali 304L przy różnych potencjałach dla czasu ekspozycji 5 godz.



Rys. 28. Zależność  $Q_2$  od stężenia azotu w stali 304L przy różnych potencjałach dla czasu ekspozycji 5 godz.

Rys. 27 pokazuje, że azot w stali spowodował zmniejszenie  $R_2$ , przejawiając niekorzystny wpływ na korozyjną odporność. Efekt ten był największy przy potencjałach stanu aktywnego (*p00* i zwłaszcza  $-0.6$  V), w którym opór  $R_2$  silnie zmniejszał się ze wzrostem stężenia azotu. Przy potencjałach stanu pasywnego, wpływ azotu był mniejszy i nie zależał od stężenia w zakresie od 0.71% N do 12.9% N. W obszarze transpasywnym ( $+0.5$  V),  $R_2$  nieco zwiększał się ze wzrostem stężenia. Tendencja ta jest w sprzeczności ze wzrostem anodowego prądu na krzywych polaryzacji (rys. 19-21); może to być związane z różnymi warunkami pomiarów: krzywe polaryzacji mierzono przy przesuwaniu potencjału  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , a pomiary impedancyjne były wykonane w warunkach prawie stacjonarnych.

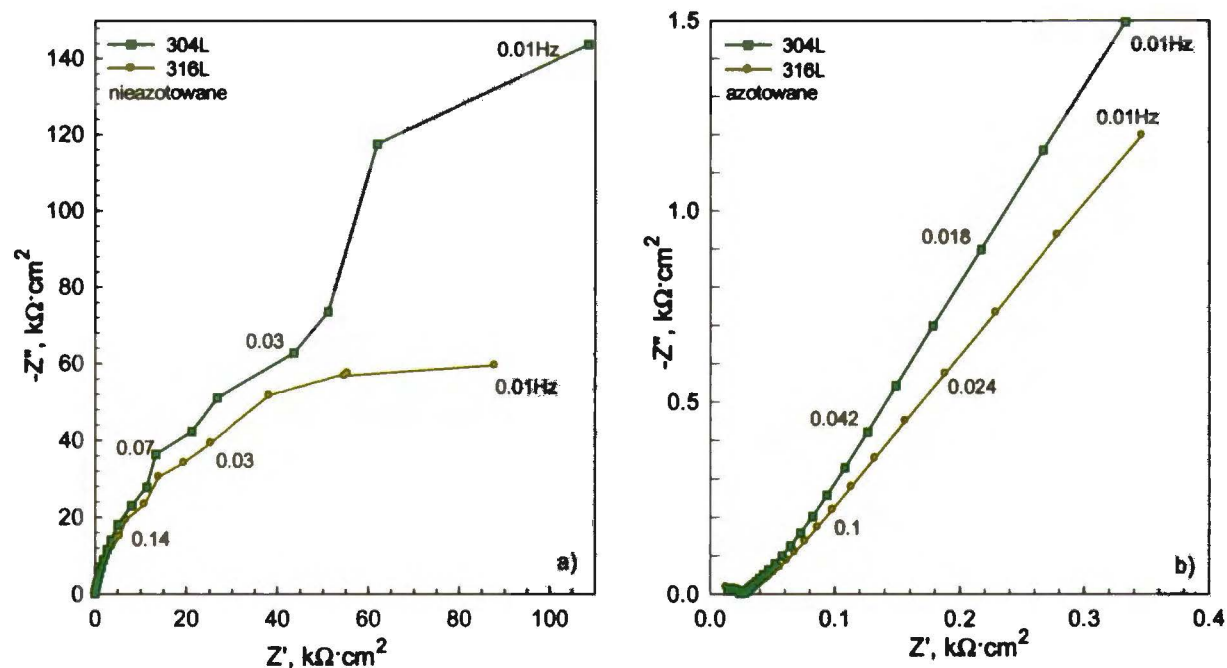
Wartości  $Q_2$  miały tendencję przeciwną do  $R_2$ , mianowicie  $Q_2$  wzrastało ze wzrostem stężenia azotu (rys. 28). Tendencję tę często obserwuje się w układach korozyjnych – spadkowi oporu przeniesienia ładunku towarzyszy na ogół wzrost pojemności [107, 118, 119]. Wzrost  $Q$  może być związany ze zwiększoną ilością produktów korozji. Powoduje to większą pojemność warstwy podwójnej w wyniku zwiększonej powierzchni, i zwiększone ograniczenia dyfuzyjne. Dodatkowo, pewien udział może pochodzić od pseudo-pojemności faradajowskiej w wyniku elektrosorpcji lub procesów typu redoks. Procesy redoks są zazwyczaj odpowiedzialne za duże pojemności elektrochemicznych superkondensatorów [120].



Z powyższych badań wynika, że szkodliwy wpływ azotu w roztworze zakwaszonym (pH 3,0) jest szczególnie duży przy potencjałach stanu aktywnego, podczas gdy przy potencjałach stanu pasywnego jest on znacznie mniejszy. Można więc wnioskować, że korzystny wpływ wysokich stężeń azotu dominuje w warunkach pasywności, a wpływ niekorzystny dominuje w warunkach aktywnego roztwarzania.

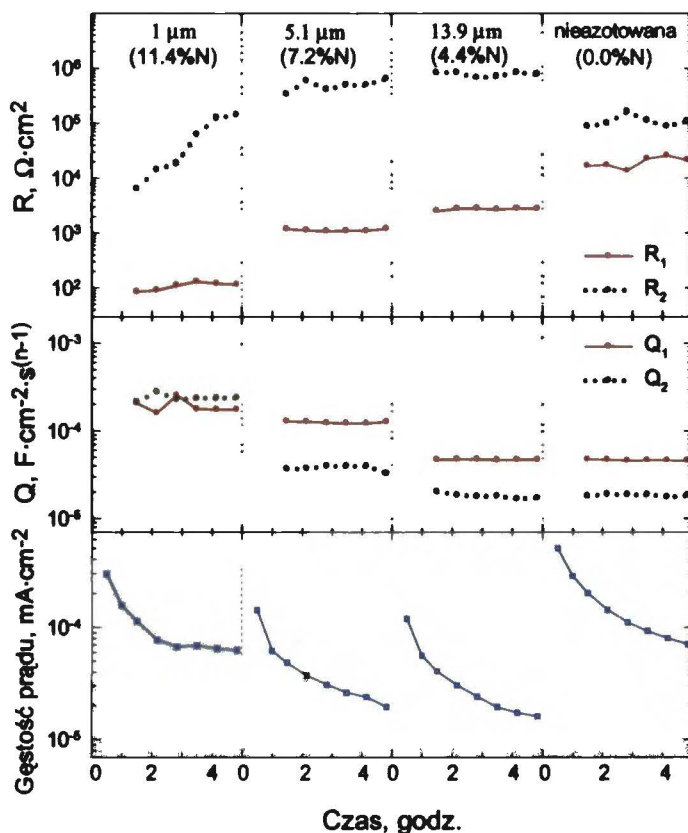
### Stal 316L

Dane impedancyjne dla stali 304L i 316L, nieazotowanych i na zewnętrznej powierzchni warstwy azotowanej, przy potencjale 0.0 V po 210 min. od momentu jego nałożenia są pokazane na rys. 29. Półokręgi impedancyjne były wyraźne dla stali nieazotowanych, podczas gdy dla stali azotowanych widoczne były tylko ślady pierwszego półokręgu i początki półokręgu drugiego. Przy niższych częstościach impedancja stali azotowanych była określona całkowicie przez dyfuzję (linie proste). Rys. 29 wskazuje, że w danych warunkach pomiaru impedancja dla obu stali była prawie taka sama, a znaczne różnice wystąpiły tylko między stanem przed i po azotowaniu.



Rys. 29. Wartości impedancji w 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3.0, stali 304L i 316L: (a) nie azotowanych i (b) azotowanych (powierzchnia zewnętrzna), po trzymaniu przy potencjale 0.0 V w ciągu 210 min.

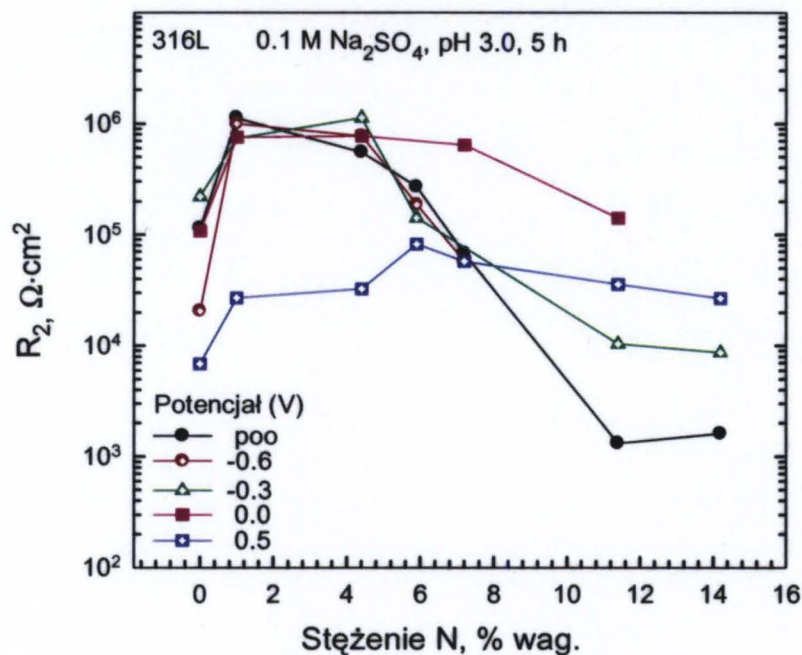
Parametry impedancyjne  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$  i prąd przy potencjale 0.0 V (obszar pasywny region) pokazano na rys. 30. Wartości są podane dla wybranych głębokości (i odpowiadających im stężeń azotu) w funkcji czasu po nałożeniu potencjału.



Rys. 30. Parametry impedancyjne i anodowy prąd przy potencjale 0.0 V dla różnych głębokości azotowanej stali 316L w funkcji czasu.

Wartości  $R_2$  dla azotowanej stali 316L były znacznie wyższe niż dla stali 304L (rys. 26). Poza obszarem przypowierzchniowym (głębokość ok. 1  $\mu\text{m}$ ), głębsze obszary warstwy azotowanej wykazywały wysokie wartości  $R_2$ , które przewyższały  $R_2$  stali nieazotowanej; odpowiednio, niższy był prąd anodowy. Świadczy to, że azotowanie może pogorszyć pasywność stali bez molibdenu (stal 304L), ale może polepszyć pasywność stali zawierającej molibden (stal 316L).

Wartości  $R_2$  przy różnych potencjałach dla czasu 5 godz. względem stężenia azotu (na podstawie głębokości i profili GDOES) pokazane są na rys. 31.



Rys. 31. Zależność  $R_2$  od stężenia azotu w stali 316L przy różnych potencjałach dla czasu ekspozycji 5 godz.

Inaczej niż dla stali 304L (rys. 27), dla stali 316L opór  $R_2$  rósł ze wzrostem stężenia azotu do ok. 4,4%, a następnie malał. Przy wysokich stężeniach występujących na powierzchni (ponad 11%),  $R_2$  było mniejsze niż dla nieazotowanej stali przy potencjałach stanu aktywnego (*p00*, -0.6 V), ale było ono wyższe przy potencjałach stanu pasywnego i transpasywnego (0.3 V, 0.0 V, 0.5 V). Pokazuje to, że azot może mieć korzystny wpływ na odporność korozyjną stali zawierających molibden. Świadczy to o synergetycznym oddziaływaniu azotu i molibdenu.

### 5.2.1.3. Wnioski

Badania na nieazotowanych i azotowanych (425 °C, 30 godz.) stalach 304L i 316L w 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bez chlorków wskazują na następujące działanie wysokich stężeń azotu (do 13 i 14% N) i obecności molibdenu (2.1% Mo).

*Powierzchnia zewnętrzna azotowanych warstw (pomiary krzywych polaryzacji anodowej)*

- W porównaniu ze stalami nieazotowanymi, zewnętrzna powierzchnia azotowanych warstw ma odporność korozyjną mniejszą w roztworach kwaśnych (pH 3), ale większą w roztworach obojętnych (pH 6) i słabo-zasadowych (pH 9).

- Nie stwierdzono istotnej różnicy między anodowym zachowaniem stali 304L i 316L, zarówno nieazotowanych jak i azotowanych.
- Mieszanie roztworu (przepływ) powodowało znaczny wzrost prądów anodowych stali azotowanych. Oznacza to, że usunięcie rozpuszczalnych produktów korozji i/lub luźnych osadów powierzchniowych przyczynia się do przyspieszenia korozji. Pomiary w przepływie nie dały możliwości oceny, czy powierzchnia azotowanych warstw ulegała alkalizacji w wyniku ewentualnego powstawania amoniaku z azotu znajdującego się w stali.

#### *Różne głębokości azotowanych warstw (elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna)*

Pomiary impedancyjne wykonano przy wybranych potencjałach w roztworze o pH 3,0 na różnych głębokościach warstw, którym odpowiadały stężenia azotu wynikające z profili GDOES.

- Na stali 304L szkodliwy wpływ azotu występował przy jego wszystkich stężeniach, ale był najwyższy przy stężeniach wysokich (6-13% N) i głównie przy potencjałach stanu aktywnego. W stanie pasywnym wpływ ten był znacznie mniejszy.
- W stali 316L (zawierającej 2.1% Mo) stężenia ok. 1% do 5% N wyraźnie polepszały odporność na korozję, co można traktować jako przejaw synergizmu korzystnego działania N + Mo. Wyższe stężenia azotu (ok. 11-14% N) działały niekorzystnie, zwłaszcza przy potencjałach stanu aktywnego.

### **5.2.2. Roztwory siarczanowe z chlorkami**

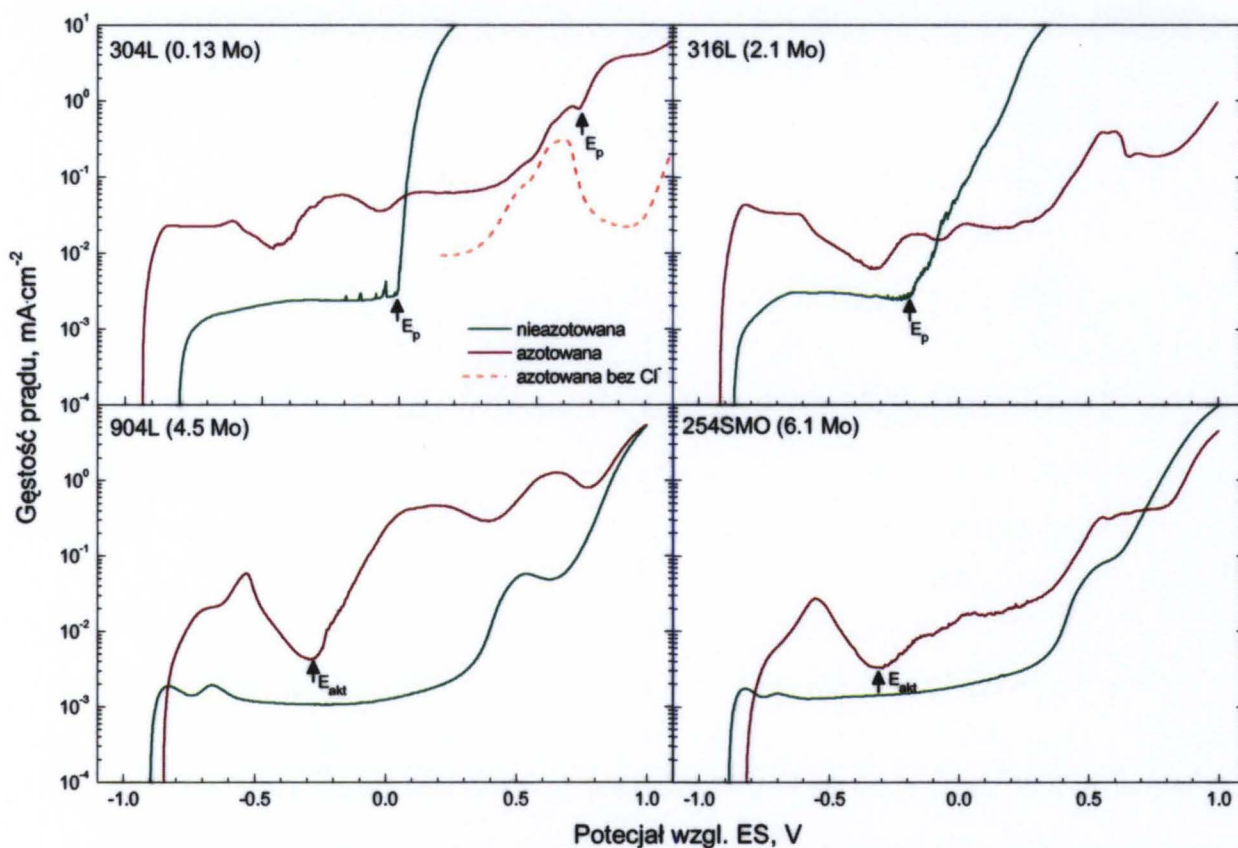
#### **5.2.2.1. Roztwór zakwaszony (pH 3)**

Badania przeprowadzono w zakwaszonym roztworze 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z dodatkiem chlorków: 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4 M NaCl, pH 3,0. Użyto roztwór zakwaszony, chociaż w literaturze odporność na korozję wżerową jest przeważnie badana w obojętnym roztworze NaCl. Użyty w tej pracy roztwór jest bardziej agresywny niż roztwór obojętny, więc działanie chlorków powinno być intensywniejsze.

Pomiary wykonano na stalach podanych w Tabeli 1 w rozdz. 4.1, nieazotowanych i na zewnętrznej powierzchni warstw azotowanych.

### 5.2.2.1.1. Krzywe polaryzacji anodowej

Krzywe polaryzacji anodowej dla czterech stali z różną zawartością molibdenu (od 0,13% do 6,1%) pokazane są na rys. 32. W przypadku nieazotowanej stali 304L, stromy



Rys. 32. Krzywe polaryzacji dla nieazotowanych i azotowanych stali 304L, 316L, 904L i 254SMO w 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4 M NaCl, pH 3,0.  $E_p$  – potencjał przebiecia (korozji wżerowej),  $E_{akt}$  – potencjał aktywowania. Linia kropkowana przy stali 304L jest częścią krzywej w roztworze bez chlorków stali azotowanej (rys. 19 a, prawy).

wzrost prądu wystąpił w obszarze pasywnym, wskazując na rozwój wżerów stabilnych. Potencjał początku wzrostu prądu jest oznaczony przez  $E_p$  (potencjał przebiecia lub potencjał korozji wżerowej). Oscylacje prądu poniżej  $E_p$  są charakterystyczne dla powstawania i zaleczania wżerów metastabilnych [42]. Na stali azotowanej, korozja wżerowa wystąpiła przy potencjale znacznie bardziej dodatnim, świadcząc o większej odporności na ten rodzaj korozji. Jeszcze większą odporność wykazała stal 316L (2,1% Mo); na tej stali korozja wżerowa nie wystąpiła w całym zakresie potencjałów.

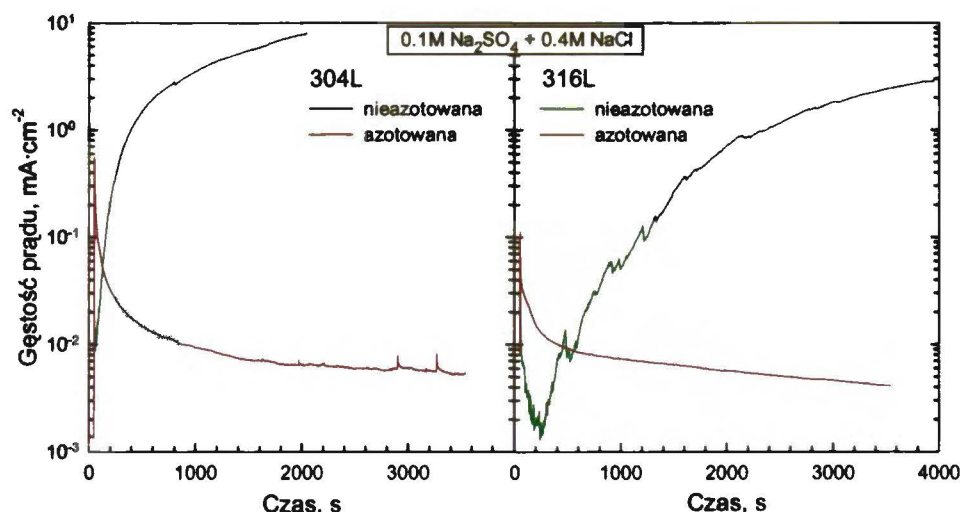
Inaczej niż stale 304L i 316L, azotowane stale 904L i 254SMO stały się mniej odporne na chlorki. Dzięki wysokiej zawartości molibdenu, stale te mają bardzo dużą odporność na korozję wżerową i szczelinową, szczególnie w kwasach z chlorkami. Zgodnie z tymi właściwościami, krzywe polaryzacji (rys. 32) pokazują, że nieazotowane stale 904L i 254SMO są odporne na korozję wżerową w całym zakresie potencjałów. Jednak stale

azotowane nie zachowują pasywności w roztworze chlorkowym. Krzywe polaryzacji pokazują obszar aktywnego rozpuszczania, następnie zachodzenie pasywacji, a później wzrost prądu. Wzrost prądu oznacza aktywowanie, dlatego potencjał tego wzrostu oznaczony został jako potencjał aktywowania  $E_{akt}$ . W przypadku stali 254SMO wystąpiły słabe oscylacje prądu, sugerujące tworzenie i zanikanie metastabilnych wżerów. Jednak zwiększony prąd powyżej  $E_{akt}$  nie był związany z typową korozją wżerową. Powierzchnia próbek po pomiarze krzywych polaryzacji była szorstka, w niektórych miejscach z płytkimi wgłębieniami, lecz bez typowych wżerów.

Dla wszystkich stali, anodowe prądy po azotowaniu były wyższe niż dla stali nieazotowanych (pomijając prądy dla stali 304L i 316L powyżej  $E_p$ ). Może to sugerować, że wysoka odporność na korozję wżerową stali azotowanych może być w pewien sposób związana z ich podwyższoną anodową reaktywnością. W celu sprawdzenia tej obserwacji, rejestrowano przebiegi prądowe szybkozmienne w warunkach potencjostatycznych.

#### 5.2.2.1.2. Pomiary potencjostatyczne. Przebiegi szybkozmienne

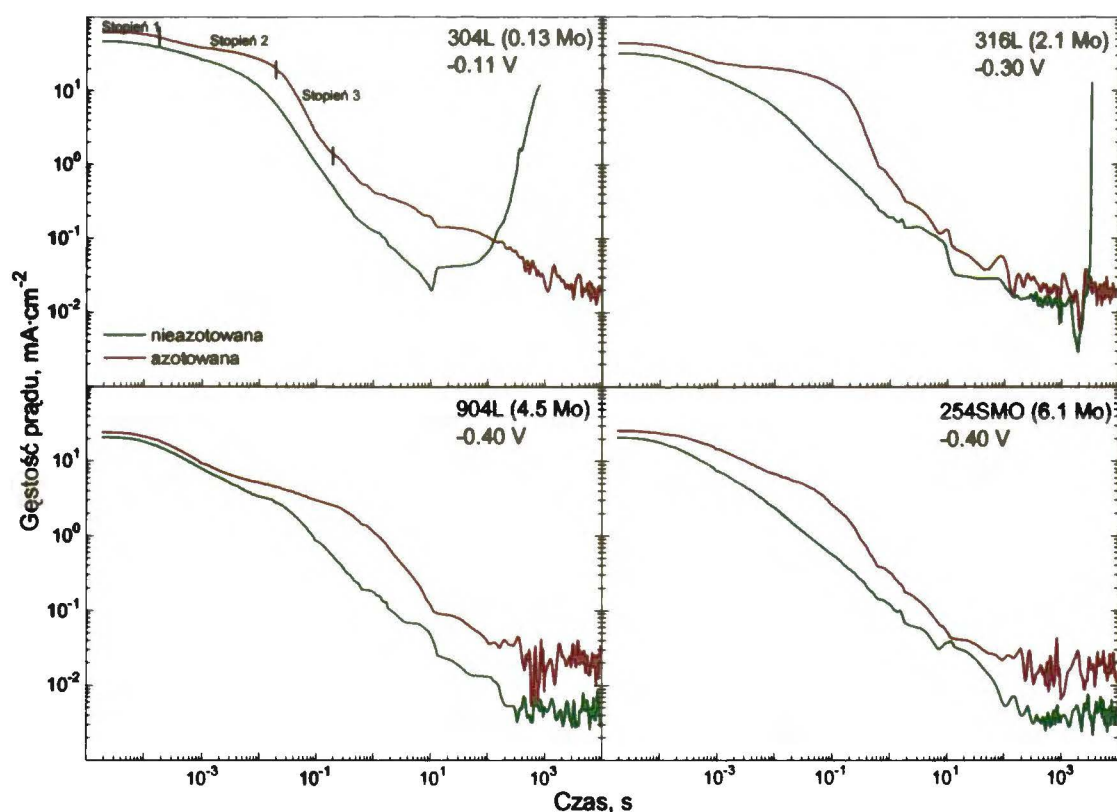
Rys. 33 pokazuje przebiegi prądowe w funkcji czasu dla nieazotowanych i azotowanych stali 304L i 316L po nałożeniu potencjału  $E_p$  zmierzonego na stalach nieazotowanych (odpowiednio -0,01 V i -0,20 V z rys. 32). Na stalach nieazotowanych prąd początkowo na krótko spadał, a następnie stale wzrastał, wyraźnie w następstwie rozwoju wżerów. Na stalach azotowanych prąd był początkowo znacznie wyższy, ale szybko i stale spadał. Wskazuje to, że azot aktywuje anodowe utlenianie w początkowym stadium polaryzacji, a później polepsza pasywację i zwiększa odporność na korozję wżerową.



Rys. 33. Prąd w funkcji czasu dla nieazotowanych i azotowanych stali 304L i 316L w 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,4 M  $\text{NaCl}$ , pH 3,0 przy  $E_p$  zmierzonych na stalach nieazotowanych.

Taki sam wniosek wynikał z pomiarów prądu w czasie od  $10^{-5}$  s. Ze względu na rejestrowanie prądów podczas ich szybkich zmian, pomiary te określono jako badania przebiegów szybkozmiennych. Prąd mierzono począwszy od  $10^{-5}$  s po nałożeniu potencjału, ale należy mieć na uwadze, że prąd przy najkrótszych czasach (około  $10^{-5}$  s) może podlegać zakłóceniom aparaturowym, więc może nie być prądem wyłącznie faradajowskim.

Pomiary wykonywano przy potencjałach o 0,1 V bardziej ujemnych niż potencjał korozji wżerowej  $E_p$  dla stali nieazotowanych 304L i 316L, lub potencjału aktywowania  $E_{akt}$  dla stali 904L i 254SMO (wartości z rys. 32). Prądy w funkcji czasu po nałożeniu tych potencjałów są pokazane dla czterech stali na rys. 34. Wzrost prądu na nieazotowanych stalach 304L i 316L odpowiednio po ok. 100 s i 2000 s, był związany z rozwojem stabilnych wżerów. Poza tym, prądy na stalach azotowanych były znacznie większe niż na stalach nieazotowanych.



Rys. 34. Przebiegi prądowe dla stali nieazotowanych i azotowanych w 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,4 M  $\text{NaCl}$ , pH 3,0 przy podanych potencjałach, które są o 0,1 V poniżej  $E_p$  (potencjał korozji wżerowej dla nieazotowanych stali 304L i 316L) lub poniżej  $E_{akt}$  (potencjał aktywowania dla stali 904L i 254SMO). Stopnie 1-3 oznaczają wyróżnione stadia przebiegów prądowych.

W okresie początkowym od ok. 0,5 do 10 s, można wyróżnić trzy stopnie, które zaznaczono na rys. 34 na krzywej dla azotowanej stali 304L. Stopnie takie występują na wszystkich krzywych z wyjątkiem nieazotowanej stali 254SMO, która nie ma stopnia 2. Stopień 1 ma prąd największy i jest najkrótszy; prawdopodobnie jest związany z anodowym utlenianiem metalu. Stopień 2 dla stali azotowanych jest znacznie większy niż dla stali nieazotowanych. Prawdopodobnie, zachodzi przy nim anodowe utlenienie produktów korozji, które powstają na stopniu 1. Stąd wynika, że większy stopień 2 może oznaczać większą ilość produktów korozji.

Stopień 3 oznacza zachodzenie pasywacji. Nachylenia  $\Delta \log I / \Delta \log t$  tego stadium były dla stali azotowanych bardziej strome niż dla stali nieazotowanych. Dla nieazotowanej i azotowanej stali 304L nachylenia były odpowiednio -1,0 i -1,3, a dla stali 316L – odpowiednio -0,8 i -1,7. Nachylenie o wartości -1,0 charakteryzuje narastanie warstwy tlenkowej w wysokim polu elektrycznym według mechanizmu elektrochemicznego „wymiany miejsc” [121], z kinetyką logarytmiczną [122].

Nachylenia bardziej strome niż -1,0 są zazwyczaj przypisywane wytrącaniu soli, dlatego zwiększone nachylenia dla stali azotowanych sugerują wytrącanie warstw solnych. Prawdopodobnie, głównym składnikiem wytrąconych soli był  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{FeCl}_2$ , gdyż żelazo jest głównym metalem w stalach. Pistorius i Burstein [123] pokazali, że na skutek mniejszej rozpuszczalności  $\text{FeSO}_4$  niż  $\text{FeCl}_2$ , rozpuszczalność kationów metali we wżerach była w roztworach siarczanowych mniejsza niż w roztworach bez siarczanów.

Powyższe pomiary wskazują, że azot w roztworze stałym w stalach austenitycznych zwiększa początkowe aktywne anodowe utlenianie stali, a także przyspiesza następującą potem pasywację (większe nachylenie  $\Delta \log I / \Delta \log t$ ). Z rys. 34 dla stali 316L widać, że po ok. 1 godz. prąd na stali nieazotowanej i azotowanej spadł do takiej samej wartości, ale następnie wżery tworzyły się tylko na stali nieazotowanej. To może oznaczać, że na stali azotowanej wytworzyła się warstewka o większej odporności na działanie chlorków.

Anodowe prądy, które były mierzone, obejmują anodowe utlenianie metalu i prawdopodobnie również katodową redukcję azotu. Redukcja taka może zachodzić przy potencjałach termodynamicznej stabilności jonów amoniowych  $\text{NH}_4^+$ . Z równań podanych przez Pourbaix [124] wynika, że w roztworze o pH 3,0 kationy amoniowe  $\text{NH}_4^+$  przeważają nad anionami  $\text{NO}_2^-$  poniżej potencjału 0,00 V (ES).

W warunkach pomiarów przedstawionych na rys. 34, jony  $\text{NH}_4^+$  są więc termodynamicznie stabilne i prawdopodobnie mogą tworzyć się przez redukcję azotu



obecnego w stali. Jeśli zachodzi katodowa redukcja prądem  $i_c$ , to prąd anodowy rzeczywisty  $i_a$  jest większy od prądu anodowego mierzonego  $i_m$ , gdyż  $i_m = i_a + i_c$ .

### Rzeczywisty prąd anodowy

Rzeczywisty prąd anodowy został oceniony przyjmując anodowe utlenianie składników metalicznych ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ) i katodową redukcję azotu ( $\text{N} \rightarrow \text{N}^{3-}$ ). Ładunek elektryczny przyjętych reakcji dla stali zawierającej 13% wag. N będzie (w stałych Faraday'a  $F$  na 100 G):

- anodowe utlenianie składników metalicznych  $Q_a = 3.455$
- katodowa redukcja azotu  $Q_c = -2.79$

Zmierzony ładunek  $Q_m$  jest sumą  $Q_a$  i  $Q_c$ :  $Q_m = 3.455 - 2.79 = 0.665$ . To daje  $Q_a = 5.2 Q_m$ .

Z zależności tej wynika, że rzeczywisty prąd anodowy może być o 5.2 razy większy niż prąd mierzony. Biorąc to pod uwagę, możliwą jest ocena ilości stali, która uległa anodowemu utlenieniu podczas potencjostatycznej polaryzacji. Głębokość anodowego utlenienia może być wyrażona w jednostkach parametru sieciowego. Dla stali 304L,  $1 \text{ mC cm}^{-2}$  odpowiada 1 parametrowi sieciowemu ( $a$ ) tej stali (0.357 nm).

Dla stali 304L na rys. 34, ładunki elektryczne przed rozpoczęciem stromego spadku prądu (0.01 s do 0.02 s – stopnie 1 i 2) odpowiadają następującym głębokościom:

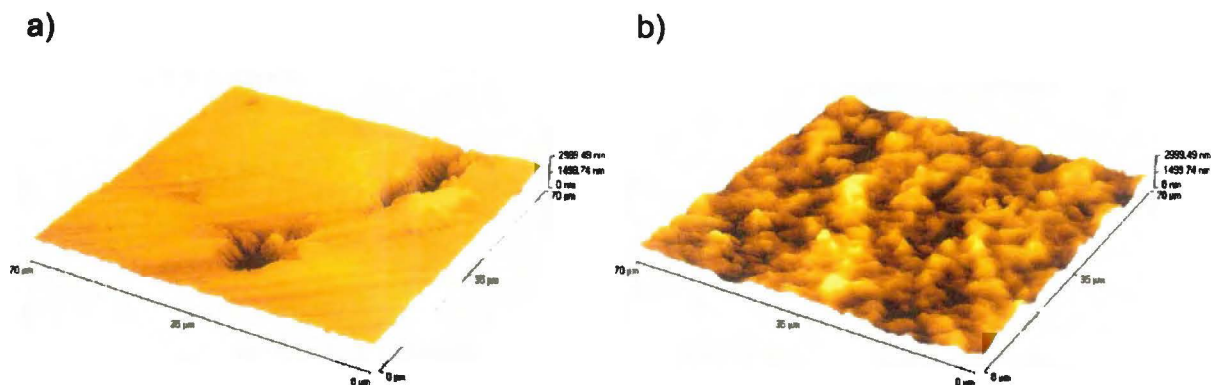
- dla stali nieazotowanej:  $0.2 a$
- dla stali azotowanej:  $0.6 a$  dla ładunku zmierzonego ( $Q_m$ ), a  $3.1 a$  dla ładunku przewidywanego ( $Q_a = 5.2 Q_m$ ).

Mała głębokość utlenienia przed początkiem pasywacji stali nieazotowanej sugeruje, że następująca potem pasywacja zachodziła według mechanizmu elektrochemicznego. Większa głębokość dla stali azotowanej oznaczała tworzenie większej ilości produktów korozji, zwłaszcza jeśli jest uwzględniona redukcja azotu do amoniaku. Sugeruje to, że pasywacja stali azotowanej zachodziła według mechanizmu wytrącania soli, a więc że korodująca powierzchnia jest pokryta warstwą solną.

#### 5.2.2.1.3. Wygląd powierzchni – badania AFM

Rys. 35 pokazuje powierzchnie nieazotowanej i azotowanej stali 304L po polaryzacji przy  $-0,11 \text{ V (ES)}$  w ciągu 100 s i po następnym usunięciu produktów korozji przez

trawienie jonami  $\text{Ar}^+$  w komorze spektrometru XPS. Zgodnie z pomiarami elektrochemicznymi, wżery tworzyły się tylko na stali nieazotowanej na powierzchni, która poza tym pozostawała nienaruszona. Jest wyraźnie widoczne, że wżery tworzyły się na pasywnej powierzchni. Inaczej zachowywała się stal azotowana: powierzchnia tej stali była silnie skorodowana, natomiast nie tworzyły się na niej wżery.



Rys. 35. Obraz z mikroskopu sił atomowych (AFM) z nieazotowanej (a) i azotowanej (b) stali 304L po polaryzacji w  $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,4 \text{ M NaCl}$ , pH 3,0 przy  $-0,11 \text{ V (ES)}$  w ciągu 100 s (przebiegi prądowe pokazane są na rys. 34) i następnym usunięciu produktów korozji przez trawienie jonami  $\text{Ar}^+$ . Wżery powstały tylko na stali nieazotowanej.

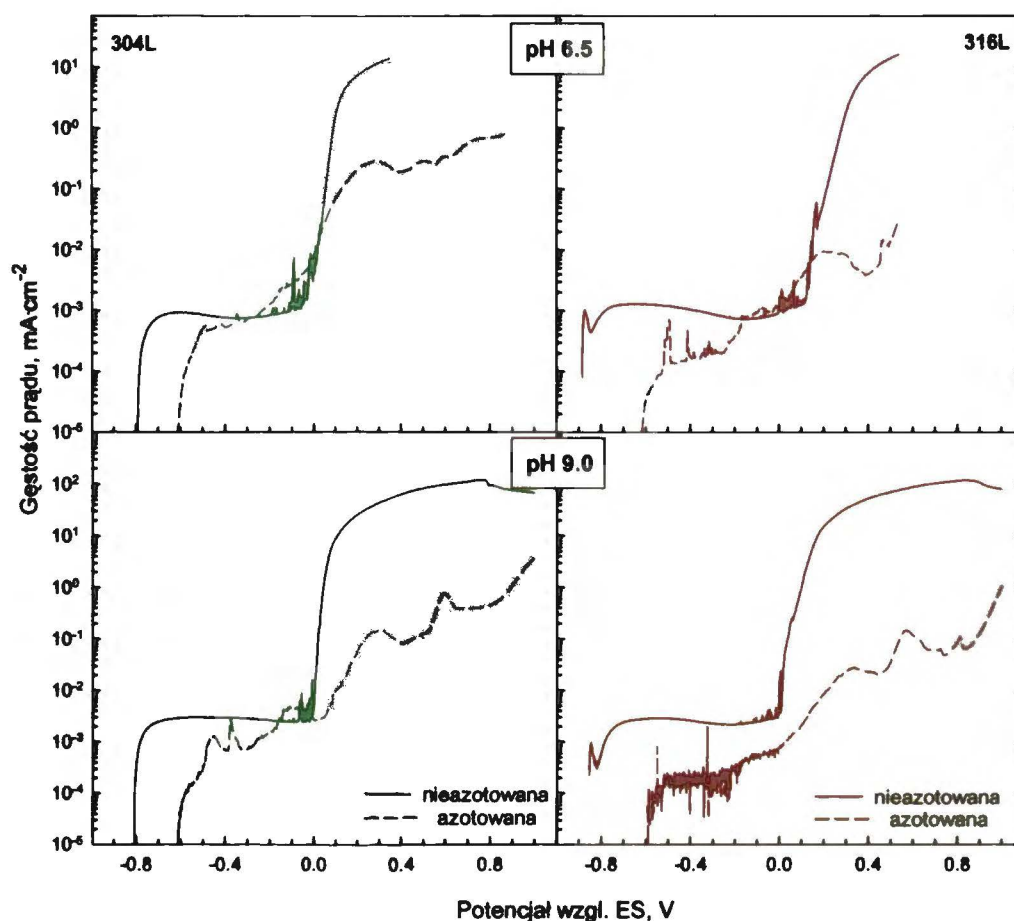
#### 5.2.2.2. Roztwór obojętny (pH 6) i słabo zasadowy (pH 9)

Prądy anodowe w roztworach bezchlorkowych były przy pH 6 i 9 dla stali 304L i 316L prawie takie same; dla stali azotowanych były one znacząco mniejsze niż dla stali nieazotowanych (rys. 19 i 20). Wyniki przedstawione poniżej wskazują, że azotowanie spowodowało zwiększenie odporności na korozję również w roztworach z chlorkami.

##### 5.2.2.2.1. Krzywe polaryzacji anodowej

Krzywe polaryzacji dla nieazotowanych i azotowanych stali 304L i 316L w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,4 \text{ M NaCl}$  o pH 6,5 i 9,0 (osiągnięte przez dodanie NaOH) pokazane są na rys. 36. Podobnie jak przy pH 3,0 (rys. 32), na krzywych dla stali nieazotowanych występowały w obszarze pasywnym oscylacje, świadczące o powstawaniu i zaleczaniu wżerów metastabilnych, a przy wyższych potencjałach zachodził stromy wzrost prądu, świadczący o rozwoju wżerów. Procesy takie nie występowały na stalach azotowanych. Prąd dla tych stali też wzrastał, ale w niewielkim stopniu. Pod mikroskopem widoczne

były na powierzchni ciemne plamki, ale brak było wgłębień charakterystycznych dla typowej korozji wżerowej.



Rys. 36. Krzywe polaryzacji dla nieazotowanych i azotowanych stali 304L i 316L w 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4 M NaCl, pH 6,5 i 9,0.  $E_p$  – potencjał przebicia (korozji wżerowej).

Znamiennym były znaczne oscylacje prądowe na azotowanej stali 316L. Występowały one w całym pasywnym obszarze, gdy prąd był bardzo mały (poniżej 1  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ). Oscylacje takie występowały również w roztworze bezchlorkowym, więc nie były one związane z wżerami metastabilnymi. Najwyraźniej, są one przejawem pogorszenia własności ochronnych warstewki powierzchniowej po azotowaniu. Oscylacje obserwowano również na stalach wysoko-molibdenowych w roztworze o pH 3,0 (rys. 32). Świadczą one, że azotowanie pogarsza pasywność stali zawierających molibden, pomniejszając korzystny efekt tego dodatku stopowego na odporność stali na korozję ogólną. Spostrzeżenie to odnosi się jednak tylko do korozji ogólnej, gdyż pomimo pogorszenia stanu pasywnego, poprawia się odporność na korozję wżerową. Można uważać, że pogorszenie pasywności jest związane z zastąpieniem tlenkowej warstewki na stalach nieazotowanych przez warstewkę innego rodzaju, zawierającą związki azotu.

### 5.2.2.3. Wnioski

Badania elektrochemiczne (krzywe polaryzacji, pomiary potencjostatyczne) w roztworze siarczanowo-chlorkowym o pH 3, 6 i 9 pozwalają na sformułowanie następujących wniosków.

- Przy każdym pH, stale azotowane mają znacznie większą odporność na korozję wżerową niż stale nieazotowane.
- Obecność molibdenu w stali dodatkowo powiększa odporność stali azotowanych.
- Stale azotowane wykazują w początkowym okresie korozji większą anodową reaktywność niż stale nieazotowane, ale w późniejszym czasie podlegają szybszej pasywacji. Prawdopodobnie, pasywacja zachodzi w wyniku nagromadzenia produktów korozji, jak np. wytrącania soli.
- Stale z molibdenem mają po azotowaniu gorszą pasywność niż przed azotowaniem. Świadczy to, że warstewka powierzchniowa na stali azotowanej jest mniej ochronna niż warstewka tlenkowa na stali nieazotowanej.
- Z uzyskanych wyników można zaproponować tłumaczenie, że duża odporność na korozję wżerową stali azotowanych jest związana z ich początkowo dużą reaktywnością korozyjną, która w późniejszym czasie prowadzi do nagromadzenia produktów korozji (np. tworzenia warstewek solnych) odpornych na działanie chlorków.

### 5.3. Badania powierzchni metodą XPS po korozji w roztworach siarczanowych bez chlorów i z chlorkami

#### 5.3.1. Roztwór zakwaszony (pH 3)

Analizę XPS powierzchniowych produktów korozji wykonano po polaryzacji w 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i w 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,4 M  $\text{NaCl}$ , pH 3,0 w ciągu 100 s przy potencjałach jak na rys. 34.

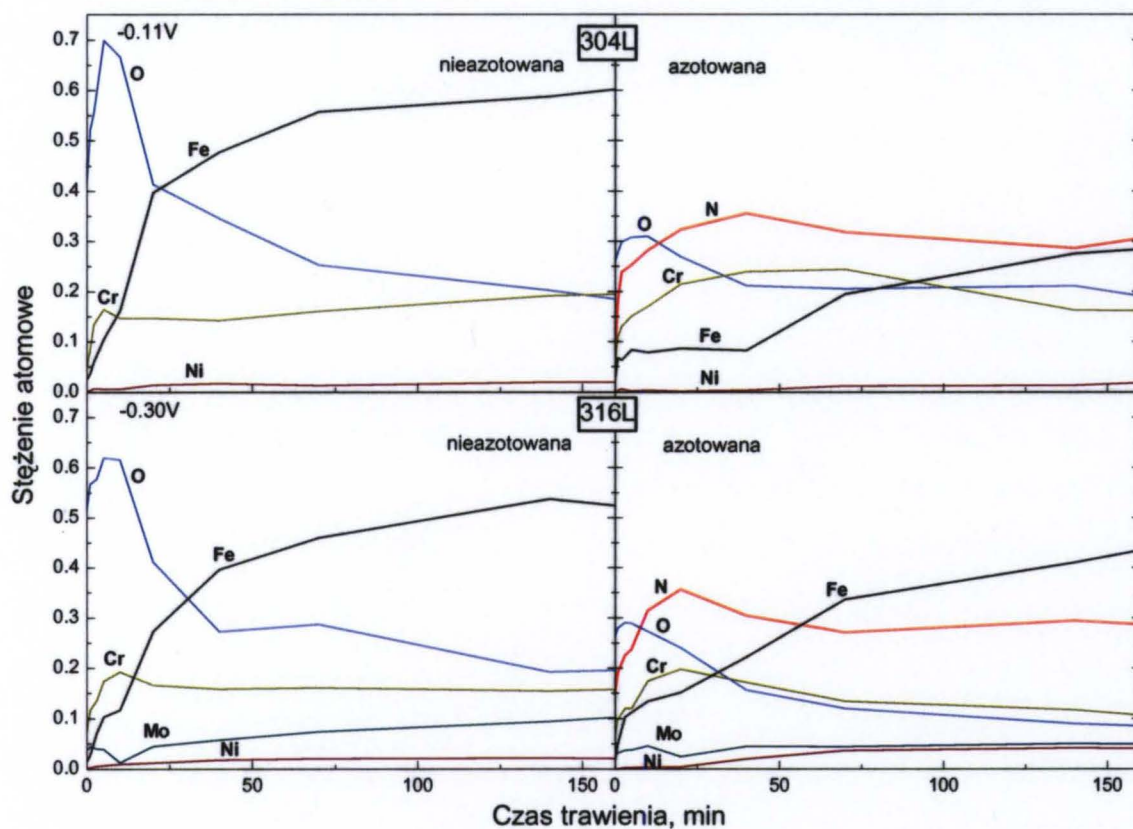
Poniżej przedstawiono wyniki następujących trzech rodzajów badań:

- *skład pierwiastkowy warstewek na stalach 304L i 316L* – w celu określenia wpływu azotowania i obecności molibdenu na skład tych warstw;
- *przesunięcia chemiczne dla głównych składników stopowych w stali 304L* – w celu określenia, z jakich związków chemicznych składa się warstewka powierzchniowa na stali nieazotowanej i azotowanej w roztworze bez chlorków i z chlorkami;

- przesunięcia chemiczne dla Cr (stale 304L i 316L) i Mo (stal 316L) – w celu określenia, jakie związki tych dwóch pierwiastków – najważniejszych dla pasywności stali nierdzewnych – tworzą się na stalach bez azotu i z azotem.

*Skład pierwiastkowy- stale 304L i 316L, nieazotowane i azotowane, roztwór z chlorkami*

Stężenia atomowe pierwiastków w funkcji głębokości dla nieazotowanych i azotowanych stali 304L i 316L w warstewce produktów korozji powstałych w roztworze chlorkowym są pokazane na rys. 37.



Rys. 37. Profile stężenie atomowe – głębokość z analizy XPS dla nieazotowanych i azotowanych stali 304L i 316L po 100 s polaryzacji w 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4 M NaCl, pH 3,0 przy potencjałach jak na rys. 34.

Z przedstawionych profili stężenie-głębokość wynikają następujące wnioski:

1. Warstewki na nieazotowanych stalach zawierały duże ilości tlenu. Przy maksimum na profilu tlenu występowało małe maksimum na profilu chromu i słabe przegięcie na profilu żelaza. Oznacza to, że warstewki na nieazotowanych stalach były zbudowane głównie z tlenków Cr i Fe.
2. Warstewki na stalach azotowanych zawierały znacznie mniej tlenu w porównaniu z warstewkami na stalach nieazotowanych. Dodatkowo, zawierały one azot.

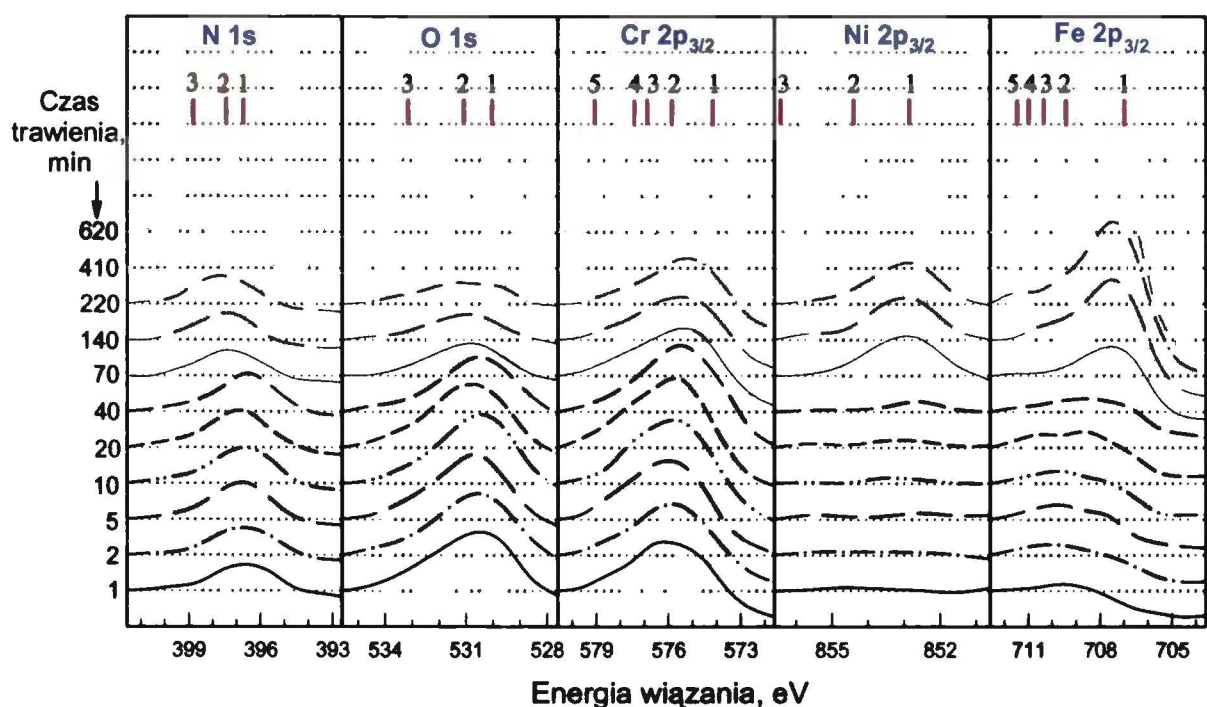
3. Na stalach azotowanych, rozmieszczenie O, Cr, Fe i N w warstewkach powierzchniowych było dla obu stali podobne. Na zewnętrznej powierzchni, występowały maksima tlenu, którym odpowiadały małe stopnie na profilach Cr i Fe. To wskazuje na obecność tlenków lub oksy-wodorotlenków Cr i Fe, jednak ich ilość była znacznie mniejsza niż na stalach nieazotowanych. Głębiej od powierzchni występowały szerokie maksima Cr i N. Profile stężeniowe tych dwóch pierwiastków były podobne, co sugeruje, że pierwiastki te były związane ze sobą w formie połączeń, które tu określono jako połączenie Cr-N. Na powierzchni stali 316L, małe maksimum na profilu Mo miało swój odpowiednik w maksimum na profilu O; połączenie Mo-O jest najprawdopodobniej molibdenianem. Profile stężeniowe wskazują, że anodowe warstewki na azotowanych stalach zawierały głównie tlenki lub oksy-wodorotlenki Cr i Fe przy powierzchni, a połączenia Cr-N głębiej od powierzchni. Warstewki na 316L mogą zawierać także molibdeniany (połączenia Mo-N).

4. Zewnętrzne części warstewek na azotowanych stalach nie zawierały związków niklu.

*Przesunięcia chemiczne dla N, O, Cr, Ni, Fe – stal 304L, nieazotowana i azotowana, roztwór bez chlorków i z chlorkami*

Poniżej przedstawiono wyniki badań na stali 304L nieazotowanej i azotowanej po polaryzacji w roztworze bez chlorków i z chlorkami. Profile głębokości uzyskano przez trawienie jonami Ar<sup>+</sup> prądem 5 μA cm<sup>-2</sup> z przybliżoną szybkością trawienia 0,3 nm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /min.

Widma XPS głównych linii składników azotowanej stali są pokazane na rys. 38.



Rys. 38. Główne linie XPS składników azotowanej stali 304L po 100 s polaryzacji w 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4 M NaCl, pH 3,0 przy potencjale -0,11 V (ES) (przebieg prądu podano na rys. 34). Numerowane kreski wskazują energie wiązania elektronów, które są podane w Tabeli 2.

Pionowe kreski z numerami zaznaczają energie wiązania elektronów (EW) dla wybranych związków z bazy danych [113]. Wartości EW i odpowiadające im możliwe związki podano w Tabeli 2. Widma dekonwulowano (wyodrębniono widma składowe dla poszczególnych związków) z użyciem programu Fitt [112] biorąc pod uwagę głównie dwa piki: jeden dla materiału wnętrza próbki (pik ten zwiększał się wraz z czasem trawienia) i jeden dla warstewki powierzchniowej (pik ten dominował przy krótkich czasach trawienia).

EW dla otrzymanych pików i sugerowane związki oraz ich oznaczenia podano w Tabeli 3. Połączenia oznaczone jako S<sub>Cr-N</sub> i S<sub>Cr2-N</sub> nie mogą być racjonalnie przypisane do związków azotu podanych w [113]. Może to być faza S, przypominająca w przybliżeniu odpowiednio CrN i Cr<sub>2</sub>N.

Tabela 2. Energie wiązania zaznaczone przez pionowe kreski z numerami na rys. 38 i odpowiadające im możliwe związki na podstawie [113].

Linia	Nr	EW (eV)	Związek
N 1s	1	396.7	CrN
	2	397.4	Cr <sub>2</sub> N; Fe <sub>2-4</sub> N
	3	398.8	NH <sub>3</sub>
O 1s	1	530.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , NiO
	2	531.2	Uwodorniony Cr <sup>3+</sup> i tlenki Fe <sup>3+</sup>
	3	533.3	H <sub>2</sub> O
Cr 2p <sub>3/2</sub>	1	574.2	Cr <sup>0</sup>
	2	575.8	CrN
	3	576.8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4	577.3	Cr(OH) <sub>3</sub>
	5	579.1	CrO <sub>3</sub>
Ni 2p <sub>3/2</sub>	1	852.8	Ni <sup>0</sup>
	2	854.4	NiO
	3	856.6	Ni(OH) <sub>2</sub>
Fe 2p <sub>3/2</sub>	1	707.0	Fe <sup>0</sup>
	2	709.5	FeO
	3	710.4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	4	711.0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	5	711.4	FeOOH
	-	710.6	FeCl <sub>2</sub>

Tabela 3. Energie wiązania (średnia ± błąd średniej) pików otrzymanych po dekonwolucji zmierzonych widm, możliwe związki według [113] i zastosowane oznaczenia na rys. 39 i 40, dla roztworów bez chlorków i z chlorkami.

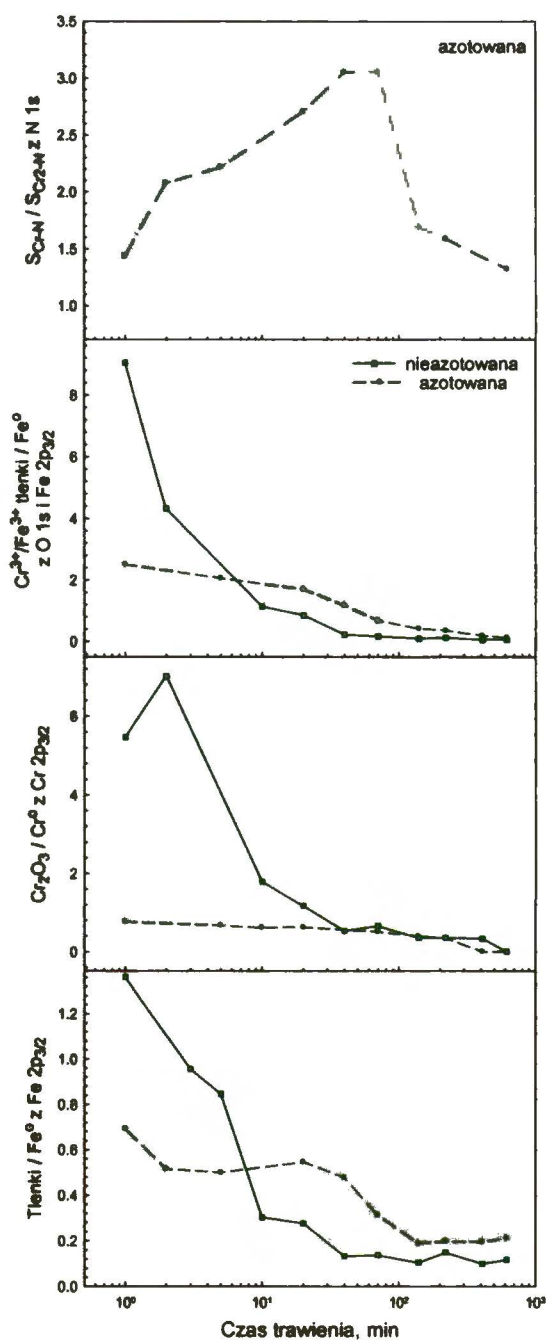
Linia	EW (eV)		Możliwe związki	Oznaczenie
	Bez dodatku Cl <sup>-</sup>	Z dodatkiem Cl <sup>-</sup>		
N 1s	396.7 ± 0.2	396.6 ± 0.2	CrN ?	S <sub>Cr-N</sub>
	398.2 ± 0.2	397.7 ± 0.2	Cr <sub>2</sub> N, Fe <sub>2-4</sub> N ?	S <sub>Cr2-N</sub>
O 1s	530.9 ± 0.1	531.1 ± 0.1	Uwodorniony Cr <sup>3+</sup> i tlenki Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup> tlenki
Cr 2p <sub>3/2</sub>	574.8 ± 0.1	574.9 ± 0.1	Cr <sup>0</sup>	Cr <sup>0</sup>
	576.7 ± 0.1	576.8 ± 0.1	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe 2p <sub>3/2</sub>	707.5 ± 0.2	707.6 ± 0.1	Fe <sup>0</sup>	Fe <sup>0</sup>
	710.4 ± 0.1	710.8 ± 0.2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i FeCl <sub>2</sub> w roztworze z Cl <sup>-</sup>	Tlenki



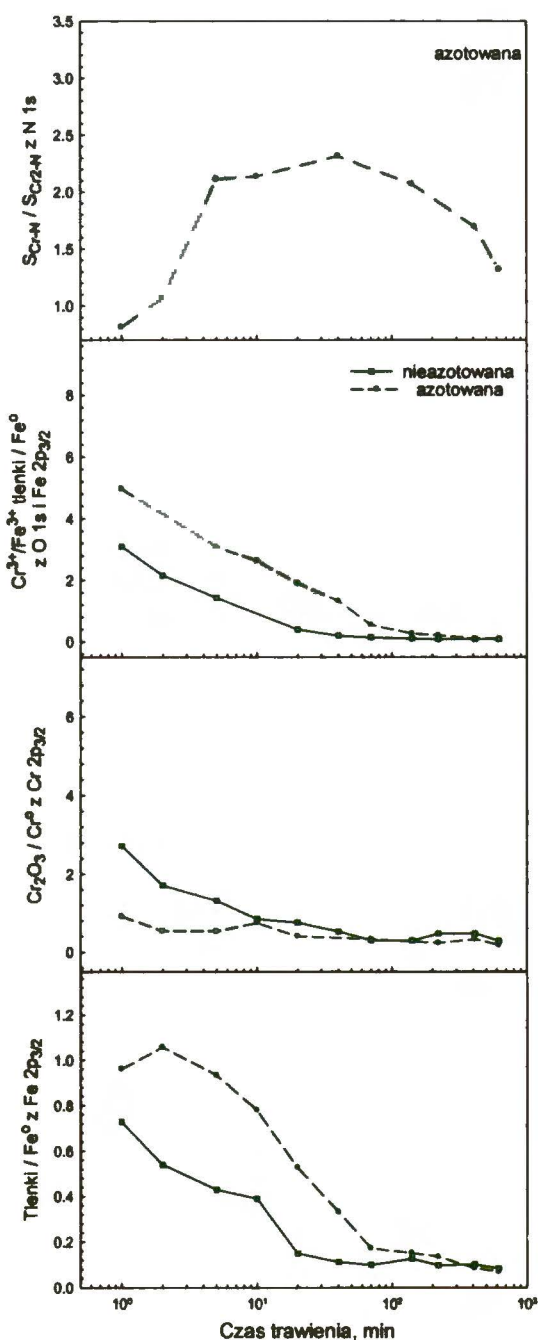
Intensywności XPS dla produktów w warstewce powierzchniowej były odniesione do intensywności wnętrza próbki dla tego samego czasu trawienia, przez co uzyskano względne ilości produktów korozji. W tym celu dzielono powierzchnie pod pikiem dla warstewki powierzchniowej do powierzchni pików dla wnętrza próbki. Stosunki te oznaczono w następujący sposób:

- $S_{Cr-N}/S_{Cr2-N}$  (określone z N 1s),
- $Cr^{3+}/Fe^{3+}$  tlenki/ $Fe^0$  (określone z O 1s dla licznika i z Fe 2p<sub>3/2</sub> dla mianownika),
- $Cr_2O_3/Cr^0$  (z Cr 2p<sub>3/2</sub>),
- tlenki/ $Fe^0$  (z Fe 2p<sub>3/2</sub>).

Wartości tych stosunków dla stali nieazotowanej i azotowanej po polaryzacji w roztworze bez chlorków i z chlorkami przedstawione są odpowiednio na rys. 39 i 40.



Rys. 39. Stosunki pików XPS dla produktów powierzchniowych względem wnętrza w funkcji czasu trawienia dla stali 304L po 100 s polaryzacji 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3.0, przy -0.11 V(ES).  
Uwaga: czas trawienia podany jest w skali logarytmicznej.



Rys. 40. Stosunki pików jak na rys. 39, lecz po polaryzacji w roztworze z chlorkami 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M NaCl, pH 3.0.

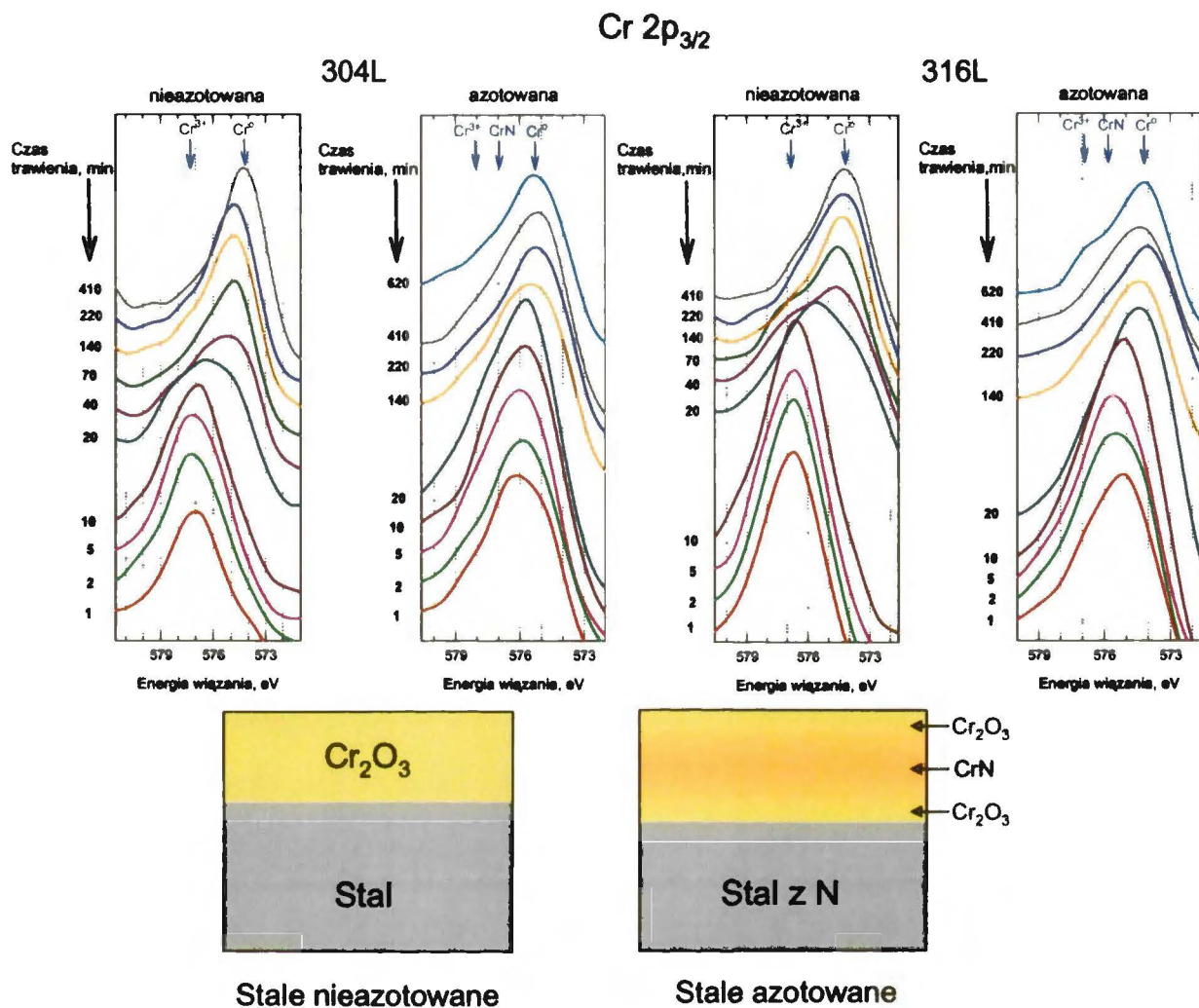
Dane z tych rysunków można zinterpretować następująco:

1. Stosunek  $S_{Cr-N}/S_{Cr2-N}$  wzrastał i następnie malał z wydłużaniem czasu trawienia. Sugeruje to, że wysoko-azotowa faza *S*, przypominająca CrN, nagromadziła się na korodującej powierzchni zarówno w roztworze bez chlorków jak i z chlorkami.
2. Poza  $S_{Cr-N}$ ,  $Cr_2O_3$  i  $Fe_3O_4/Fe_2O_3$  były głównymi składnikami warstewki powierzchniowej; w roztworze z chlorkami może być obecny także  $FeCl_2$ .
3. W roztworze bez chlorków (rys. 39), na stali nieazotowanej powyższe tlenki tworzyły cienką warstewkę (podlegała ona usunięciu po trawieniu krótszym niż 10 min.), ale o dużej gęstości (wskazują na to wysokie wartości stosunku powierzchnia/wnętrze). Na stali azotowanej, warstewki tlenkowe zawierały głównie  $Fe_3O_4/Fe_2O_3$ , z małą ilością  $Cr_2O_3$ . Długie czasy trawienia do uzyskania spadku stosunku powierzchnia/wnętrze sugerowały, że ilość tlenków żelaza na azotowanej stali była znacznie większa niż na stali nieazotowanej, podczas gdy mniejsze stosunki powierzchnia/wnętrze sugerowały, że gęstość tych tlenków na stali azotowanej była mniejsza.
4. W roztworze z chlorkami (rys. 40), gęstości warstewek tlenkowych na nieazotowanej stali wydawała się być mniejszą niż w roztworze bez chlorków (przybliżenie oparte na mniejszych wartościach stosunku powierzchnia/wnętrze), podczas gdy na stali azotowanej gęstości warstewek tlenkowych wydawały się być większe (większe stosunki powierzchnia/wnętrze). Podobnie jak w roztworze bez chlorków, warstewki były złożone głównie z  $Fe_3O_4/Fe_2O_3$ , jedynie z małą ilością  $Cr_2O_3$ . Mogły one zawierać także  $FeCl_2$ , ale jego obecność nie może być jednoznacznie przypisana z powodu pokrywania się z energią wiązania tlenków żelaza (Tabela II). Ilość na stali azotowanej była znacznie większa niż na stali nieazotowanej.

*Przesunięcia chemiczne dla Cr i Mo – stale 304L i 316L, nieazotowane i azotowane, roztwór z chlorkami i bez chlorków*

Głównym produktem korozji stali nierdzewnych są związki żelaza (tlenki, oksywodorotlenki, sole), natomiast odporność korozyjna tych stali jest wynikiem przede wszystkim tworzenia warstewek powierzchniowych zawierających związki chromu i dodatkowo molibdenu w stalach z tym pierwiastkiem stopowym. Poniżej przedstawiono główne linie XPS dla tych pierwiastków po polaryzacji w badanych roztworach.

Linie Cr  $2p_{3/2}$  dla obu stali w roztworze z chlorkami pokazano na rys. 41. Charakterystycznym dla obu stali i obu roztworów (wyników dla roztworu bez chlorków tutaj nie pokazano) było, że energie wiązania elektronu w warstewce na stalach



Rys. 41. Linie Cr 2p<sub>3/2</sub> dla nieazotowanych i azotowanych stali 304L i 316L po polaryzacji w 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.4 M NaCl, pH 3,0 przy potencjałach  $E_p = 0,10$  V (odpowiednio - 0,11 V i -0,30 V (ES)) (przebiegi prądowe podano na rys. 34) w ciągu 100 s. Schematycznie przedstawiono, jakie związki Cr występują w warstewce powierzchniowej.

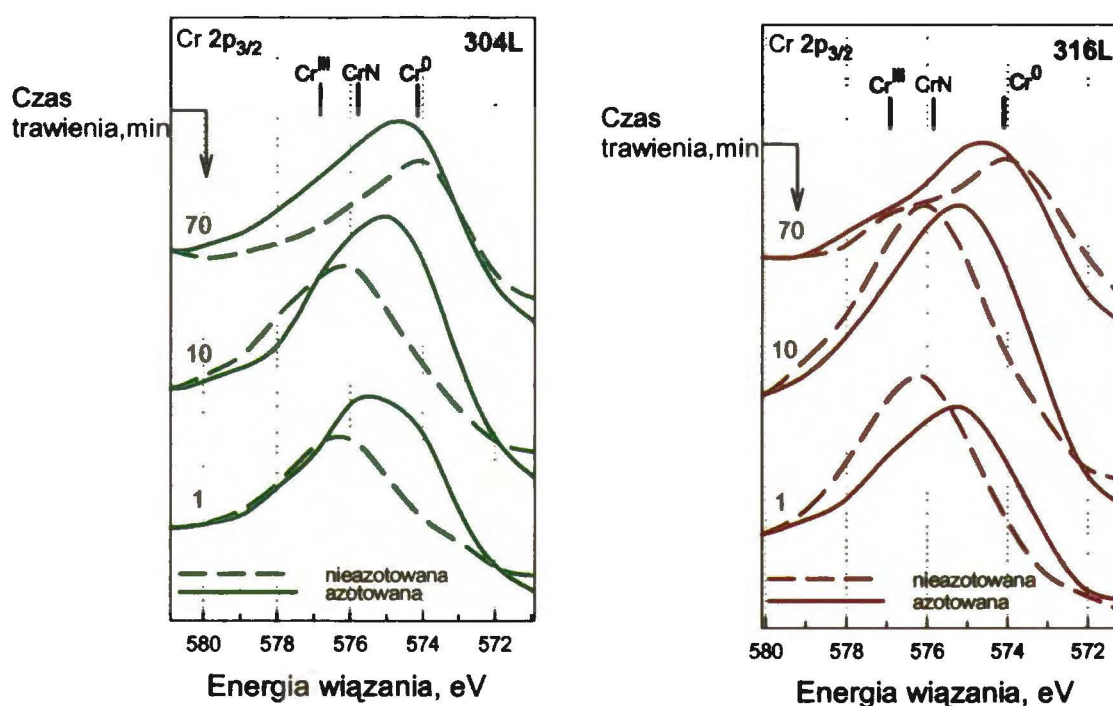
nieazotowanych odpowiadały energiom dla Cr(III) w tlenku Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a na stalach azotowanych energie te odpowiadały głównie azotkowi CrN, ze śladami Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na całej grubości warstewki.

Główne związki chromu w warstewkach powierzchniowych można więc przedstawić jako:

- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na stalach nieazotowanych;
- CrN ze śladami Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – na stalach azotowanych.

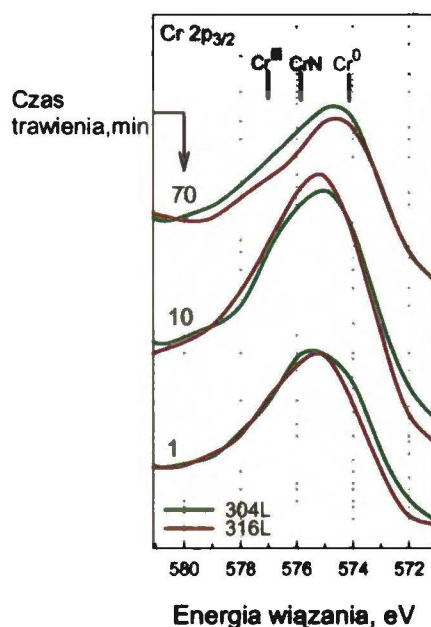
Występowanie związków Cr w warstewce powierzchniowej przedstawiono schematycznie na rys. 41 (poniżej linii Cr 2p<sub>3/2</sub>).

W celu lepszego uwidocznienia różnic między warstewkami na stalach bez azotu i z azotem, dane z rys. 41 dla wybranych czasów trawienia jonowego przedstawiono na rys. 42 w innej formie: linie Cr 2p<sub>3/2</sub> dla stali nieazotowanych i azotowanych są tu umieszczone obok siebie. Zgodnie z rys. 41, rys. 42 pokazuje, że przy krótszych czasach trawienia piki dla stali nieazotowanych odpowiadały energiom wiązania dla Cr(III), a dla stali azotowanych – energiom wiązania dla CrN. Nie jest pewne, czy rzeczywiście w warstewce występuje CrN, gdyż dyfraktogramy rentgenowskie nie wykazywały jego obecności (rys. 17). Ewentualnie, może to być jakiś składnik fazy S. Z rys. 42 widać, że powierzchnia pod liniami Cr 2p<sub>3/2</sub> była dla azotowanej stali 304L większa dla niż dla stali nieazotowanej, co sugeruje większą ilość produktów korozji na stali azotowanej.



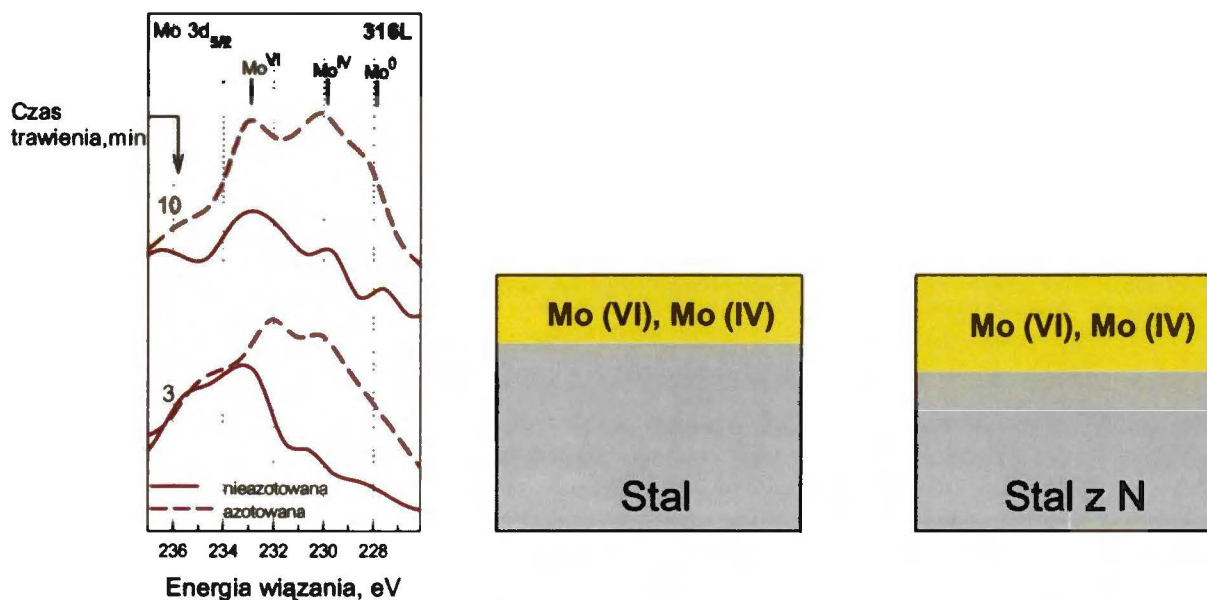
Rys. 42. Linie Cr 2p<sub>3/2</sub> dla nieazotowanych i azotowanych stali 304L i 316L przy wybranych czasach jonowego trawienia, po anodowej polaryzacji jak podano na rys. 41 (dane z rys. 41).

W celu określenia, czy molibden wpływa na ilość i rodzaj związków Cr w produktach korozji, linie Cr 2p<sub>3/2</sub> dla azotowanych stali 304L i 316L dla wybranych czasów trawienia pokazano na jednym rysunku (rys. 43) (dane z rys. 41). Linie te dla obu stali prawie nakładają się na siebie, świadcząc o braku istotnej różnicy w ilości i rodzaju związków Cr nagromadzonych na powierzchni tych obu azotowanych stali.



Rys. 43. Linie Cr 2p<sub>3/2</sub> dla azotowanych stali 304L i 316L (dane z rys. 41).

Linie Mo 3d<sub>5/2</sub> dla stali 316L po polaryzacji (w warunkach jak podano na rys. 41) i po dwóch czasach jonowego trawienia pokazane są na rys. 44. Z energii wiązania elektronu wynika, że na stali nieazotowanej występowały głównie związki Mo(VI) (molibdeniany) oraz w małej ilości związki Mo(IV) (np. MoO<sub>2</sub>), natomiast na stali azotowanej ilość Mo(IV) była znacznie większa i porównywalna z ilością Mo(VI). Z intensywności sygnału (wysokości linii) można sądzić, że podobnie jak w przypadku związków chromu, ilość związków molibdenu była na stali azotowanej większa niż na stali nieazotowanej.



Rys. 44. Linie Mo 3d<sub>5/2</sub> dla nieazotowanej i azotowanej stali 316L po polaryzacji przy -0,30 V (ES) (warunki podano na rys. 41). Na schemacie podano główne związki Mo w warstewce.

Dane te sugerują, że głównymi związkami molibdenu w warstewkach powierzchniowych są:

- Mo(VI) (molibdeniany) – na stali nieazotowanej;
- Mo(VI) (molibdeniany) i Mo(IV) (np. MoO<sub>2</sub>) – na stali azotowanej.

Występowanie związków Mo w warstewce powierzchniowej przedstawiono schematycznie na rys. 44 (obok linii Mo 3d<sub>5/2</sub>).

W podsumowaniu, z analizy linii Cr 2p<sub>3/2</sub> i Mo 3d<sub>5/2</sub> wynika, że po anodowej polaryzacji w obszarze pasywnym warstewki powierzchniowe zawierały następujące związki Cr i Mo:

- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Mo(VI) (molibdeniany) na stalach nieazotowanych
- CrN oraz zwiększone ilości Mo(VI) i Mo(IV) na stalach azotowanych.

Głównym efektem obecności azotu jest powstawanie większej ilości produktów korozji, które zawierają Cr-N (prawdopodobnie jako CrN) oraz większe ilości Mo(VI) i Mo(IV).

### 5.3.2. Roztwór obojętny (pH 6)

Badania analogiczne do opisanych powyżej dla pH 3,0 wykonano również dla pH 6,0, ponieważ wnioski większości innych autorów o wysokiej odporności stali po azotowaniu nisko-temperaturowym opierają się na pomiarach w roztworach obojętnych. Analizę XPS powierzchniowych produktów korozji wykonano po polaryzacji w 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i w 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4 M NaCl, pH 6,0 w ciągu 100 s przy potencjałach  $E_p - 0,1$  V (rys. 36a). Wyników z tych badań nie zamieszczono w niniejszej rozprawie, ale poniżej podano główne wnioski. Są one jak następuje:

- Podobnie jak w roztworze o pH 3,0, w roztworze obojętnym na stalach azotowanych tworzy się większa ilość produktów korozji, a wśród nich występuje CrN. Na stali z Mo (316L) gromadzi się więcej związków Mo. CrN znajduje się w wewnętrznej części warstewki, poniżej cienkiej warstwy złożonej głównie z tlenków (lub oksywodorotlenków) Fe.

- Inaczej niż przy pH 3,0, w zewnętrznej części warstewki powierzchniowej gromadzą się głównie tlenki (lub oksywodorotlenki) Fe, podczas gdy ilość tlenków Cr jest nieznaczna. Nie stwierdzono istotnej różnicy w ilości tlenków na stalach nieazotowanych i azotowanych.

Ze względu na trwalszy stan pasywny, ilość produktów korozji utworzonych w roztworze obojętnym jest mniejsza niż przy pH 3,0. Niezależnie od ilości tych produktów, istotnym czynnikiem wpływu azotowania na zachowanie korozyjne stali wydaje się być obecność połączeń Cr-N (prawdopodobnie CrN) w tych produktach.

### 5.3.3. Wnioski

Analiza powierzchni metodą XPS dostarczyła następujących informacji o składzie warstewek powierzchniowych po polaryzacji anodowej w obszarze pasywnym.

#### *Roztwory o pH 3,0*

- Na stalach nieazotowanych, głównym składnikiem warstewek powierzchniowych są tlenki chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i w mniejszym stopniu tlenki żelaza. Na stali z Mo (316L) w warstewce znajdują się także związki Mo(VI) (molibdeniany) i w mniejszej ilości Mo(IV) ( $\text{MoO}_2$ ).
- Na stalach azotowanych, głównym składnikiem warstewek powierzchniowych jest związek Cr-N (prawdopodobnie azotek CrN). W zmniejszonej ilości występują tlenki Cr i Fe. Na stali z Mo (316L), w zwiększonej ilości występują związki Mo(VI) (molibdeniany) i Mo(IV) ( $\text{MoO}_2$ ). Ilość produktów korozji jest większa niż na stali nieazotowanej.

#### *Roztwory o pH 6,0*

- Na stalach nieazotowanych, głównym składnikiem warstewek powierzchniowych są tlenki Fe.
- Na stalach azotowanych, głównym składnikiem warstewek powierzchniowych jest związek Cr-N (prawdopodobnie azotek CrN). Na stali z Mo (316L), w zwiększonej ilości występują związki Mo. Ilość produktów korozji jest większa niż na stali nieazotowanej.

Dla obu pH (roztwór kwaśny i obojętny), główna różnica między warstewkami na stalach azotowanych i nieazotowanych polega na tym, że warstewki na stalach azotowanych mają:

- mniejszą ilość tlenków,
- zawierają związki Cr-N (prawdopodobnie CrN),
- większą ilość związków Mo (Mo(VI) i Mo(IV)) na stali z Mo.



## 6. DYSKUSJA I PROPONOWANE WYJAŚNIENIE WPLYWU AZOTU I SYNERGIZMU N+Mo

Przeprowadzone badania wykazały, że nisko-temperaturowe azotowanie stali austenitycznych powoduje:

- zmniejszenie odporności korozyjnej w roztworze siarczanowym zakwaszonym (pH 3,0), ale wzrost odporności w roztworze obojętnym i słabo zasadowym;
- wzrost odporności na korozję wżerową w obecności chlorków niezależnie od pH.

Doniesienia literaturowe o wysokiej korozyjnej odporności stali po nisko-temperaturowym azotowaniu oparte są głównie na badaniach w obojętnych roztworach chlorkowych. Wyniki niniejszej pracy wskazują, że wnioski innych autorów o ogólnej dobrej odporności azotowanych stali nie mogą odnosić się do korozji równomiernej w roztworach zakwaszonych.

Poniższa dyskusja dotyczy przyczyn zwiększonej reaktywności azotowanych stali w roztworze zakwaszonym, przyczyn ich dużej odporności na korozję wżerową, roli azotu i występowania synergizmu azotu wspólnie z molibdenem.

### *Zwiększona reaktywność azotowanych stali w roztworze zakwaszonym*

Niekorzystny wpływ wysokich stężeń azotu na korozyjną odporność w zakwaszonym roztworze wydaje się być zasadny choćby z tego względu, że trwałość termodynamiczna przesyconego stałego roztworu azotu jest mniejsza niż czystego austenitu. Jednak bardziej istotnym czynnikiem może być ewentualna niejednorodność struktury warstwy azotowanej. Badania rentgenowskie wykonane w tej pracy nie wykazały obecności wydzieleni fazowych (rys. 17), ale metoda ta może nie być dostatecznie czuła do wykrycia drobnych wydzieleni. Bell i in. [125] badali stal 316L za pomocą mikroskopii elektronowej prześwietleniowej (transmisyjnej) i stwierdzili, że najbardziej zewnętrzna część warstwy o grubości do ok. 300 nm zawierała głównie azotek typu  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N z drobnymi wydzieleniami CrN. Niżej znajdowała się warstwa fazy S, która na mikroskopie dawała drobny punktowy kontrast, lecz nie obserwowano drugiej fazy lub wydzieleni. Dyfrakcja elektronowa sugerowała wysokie naprężenia sieciowe i możliwe klastery atomów Cr-N. Szczegółowa analiza dyfrakcji rentgenowskiej sugerowała bardzo wysokie resztkowe naprężenia ściskające i tworzenie błędów ułożenia w fazie S, powodujące silnie zaburzoną i nieuporządkowaną strukturę sieci fcc (kubicznej ściennie centrowanej) [126].

Na obecność CrN lub innych połączeń Cr-N wskazywała również niniejsza praca. Świadczyły o tym dane XPS (rys. 18: energie wiązania elektronów sugerowały obecność CrN i Cr<sub>2</sub>N) i profile stężenia GDOES (rys. 15 –podobne profile Cr i N). Związki te mogą występować również w produktach korozji, o czym świadczą podobne profile Cr i N w warstwie powierzchniowej po anodowej polaryzacji (rys. 37).

Zwiększona reaktywność anodowa w środowisku kwaśnym może być spowodowana wszystkimi powyższymi czynnikami: niestabilnością termodynamiczną, naprężeniami wewnętrznymi i niejednorodnością mikrostrukturalną, polegającą na występowaniu drobnych wydzielen CrN i innych połączeń Cr-N, prawdopodobnie o charakterze klasterów. Niejednorodność ta może przyczyniać się do dużej reaktywności anodowej poprzez efekt galwaniczny (para galwaniczna CrN-austenit), a przede wszystkim poprzez zubożenie w chrom osnowy stali wokół wydzielen azotków chromu.

Zwiększona reaktywność azotowanej stali przejawia się w środowisku kwaśnym, natomiast nie ujawnia się ona w środowisku obojętnym i słabo zasadowym. Przepuszczalnie, w tym ostatnim przypadku jest to skutkiem tworzenia warstwy powierzchniowej o dobrych własnościach ochronnych.

#### *Duża odporność na korozję wżerową*

Obserwowany w tej pracy wpływ nisko-temperaturowego azotowania jest w dużej mierze zgodny z tendencjami zmian w korozyjnym zachowaniu stali pod wpływem azotu w niższych stężeniach (rozdział 2.1.4.). Podobnie jak w literaturze, stwierdzono:

- wzrost odporności austenitycznych stali nierdzewnych na korozję wżerową
- przyśpieszenie anodowego roztwarzania stali
- przyśpieszenie repasywacji.

W obecnych badaniach nie udało się stwierdzić powstawania NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oraz małych ilości NO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub> [64], czy też wzbogacenia w azot powierzchni metalu na granicy faz metal/tlenek, natomiast wyniki badań pozwalają przychylić się do proponowanego w literaturze tworzenia azotków Cr, modyfikacji anodowego roztwarzania Fe, Cr lub Mo, i tworzenia warstwy solnej.

Najpowszechniej przyjętym wyjaśnieniem korzystnego wpływu azotu jest tworzenie się NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i w następstwie alkalizacja roztworu [67, 68] oraz segregacja azotu pod warstwą pasywną [52, 57, 69] głównie w formie N<sup>δ-</sup>. Wykonane w tej pracy próby pomiaru pH przy

powierzchni próbki wykazywały jedynie spadek pH w obszarze aktywnym i transpasywnym, co jest spowodowane hydrolizą kationów tworzących się podczas roztwarzania stali.

Tworzenie  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_2^-$  lub  $\text{NO}_3^-$  można przewidywać na podstawie równowag elektrochemicznych [124]. W użytym roztworze o pH 3,0, granicą obszaru względnej przewagi  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^-$  jest potencjał 0,000 V (ES), a dla  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  granicą jest prawie taki sam potencjał -0,003 V (ES). Oznacza to, że jony  $\text{NH}_4^+$  dominują poniżej potencjału 0,0 V, a jony  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  dominują powyżej 0,0 V (ES).

Obecne wyniki wskazują, że azot rozpuszczony w austenicie nie inhibuje korozji w roztworze kwaśnym w obszarze aktywnym i pasywnym, gdzie  $\text{NH}_4^+$  jest termodynamicznie stabilny, natomiast wykazuje on pewien efekt inhibicyjny w obszarze transpasywnym (rys. 19, 20), gdzie może istnieć  $\text{NO}_2^-$  lub  $\text{NO}_3^-$ . Oznacza to, że ewentualne tworzenie  $\text{NH}_4^+$  nie jest w stanie przeciwdziałać zwiększonej reaktywności stali. Brak korzystnego działania azotu na odporność na korozję ogólną w kwasach może być efektem niewystarczającego alkalizowania, lub też słabszej pasywacji, gdyż zamiast tlenków mogą tworzyć się z  $\text{NH}_4^+$  rozpuszczalne kompleksy.

W niniejszej pracy proponowane jest następujące tłumaczenie zwiększonej odporności stali azotowanych na korozję wżerową. Mianowicie, jest ono następstwem zwiększonej anodowej reaktywności, która powoduje wytworzenie dużej ilości produktów korozji przejawiających działanie ochronne.

O zwiększonej reaktywności świadczy wysoki prąd w obszarze aktywnym (rys. 19, 20), zwiększony prąd początkowy po narzuceniu potencjału anodowego (rys. 33 i 34) i wygląd mocno skorodowanej powierzchni (rys. 35 b). Efektem zwiększonej reaktywności są gromadzące się na powierzchni produkty, które mogą działać ochronnie z kilku względów. Do czynników szczególnie ważnych należy zaliczyć:

- pasywujące działanie produktów korozji
- tworzenie warstewki solnej zamiast tlenkowej
- wzbogacanie powierzchni w składnik odporny na korozję.

*Pasywujące działanie produktów korozji.* – W przypadku przebiegów szybkozmiennych (rys. 34), stopień 1. jest prawdopodobnie związany z anodowym utlenianiem metalu, a stopień 2. – z anodowym utlenianiem produktów korozji powstałych na stopniu 1. Wydłużenie stopnia 2. oznacza zwiększenie ilości produktów korozji. Sądząc

z potencjałów równowagowych [124], przy potencjałach podanych na rys. 34 mogą na stopniu 2. zachodzić następujące reakcje:

1.  $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$
2.  $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(III)}$
3.  $\text{Mo(II)} \rightarrow \text{Mo(IV)}$  i  $\text{Mo(VI)}$  (molibdeniany  $\text{MoO}_4^{2-}$ )

Wszystkie powyższe produkty anodowego utleniania mogą mieć działanie pasywujące. Działanie to jest uwidocznione w bardziej stromych nachyleniach  $\Delta \log I / \Delta \log t$  na stopniu 3. Najbardziej strome nachylenie występowało dla stali 316L, prawdopodobnie w wyniku tworzenia molibdenianów, które są dobrymi inhibitorami korozji, a zwłaszcza korozji wżerowej w roztworach chlorkowych [31, 42].

Im szybsza jest początkowa korozja, tym większe jest nagromadzanie produktów (Fe(III), Cr(III), molibdeniany) i intensywniejsze ich pasywujące lub inhibitujące działanie.

*Tworzenie warstewki solnej zamiast tlenkowej.* – Warstewki solne są mniej ochronne niż warstewki tlenkowe, jednak korozja wżerowa występuje z reguły w warunkach istnienia tlenkowej warstewki pasywnej [31, 42]. Na tworzenie warstewek solnych na stalach azotowanych wskazuje strome (powyżej jedności) nachylenie  $\Delta \log I / \Delta \log t$  na stopniu 3 (rys. 34), mniejsza ilość  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a większa ilość tlenków lub wodorotlenków Fe (rys. 39 i 40) i zwiększona ilość Mo(IV) i Mo(VI) (molibdeniany) (rys. 44). Molibdeniany są znanymi inhibitorami korozji. Głównym składnikiem stali jest Fe, więc w warstewce powinno być dużo soli tego metalu:  $\text{FeCl}_2$  i  $\text{FeSO}_4$ . Związki żelaza i molibdeniany są prawdopodobnie głównymi składnikami warstwy solnej.

*Wzbogacanie powierzchni w składnik odporny na korozję.* – W literaturze jest wiele prac, w których wzrost odporności po początkowo intensywnej korozji tłumaczony jest wzbogacaniem powierzchni stopu w składnik bardziej szlachetny lub bardziej odporny na korozję. W przypadku stali nierdzewnych może następować wzbogacenie powierzchni w chrom w wyniku uprzywilejowanego roztwarzania składników mniej szlachetnych – żelaza i niklu. Poprawa odporności po wprowadzeniu azotu tłumaczona jest m. in. segregacją azotu pod warstewką pasywną [69, 127].

Obecne badania XPS jednoznacznie wskazują na obecność azotu w stali (rys. 18) i w produktach korozji (rys. 37 – 40). Inaczej jednak niż Diekmann i in. [66], którzy uważają, że segreguje azot atomowy z ładunkiem ujemnym  $\text{N}^\delta$ , w niniejszej pracy proponuje się, że azot występuje w formie azotków CrN,  $\text{Cr}_2\text{N}$  lub innych połączeń Cr-N typu klastery.

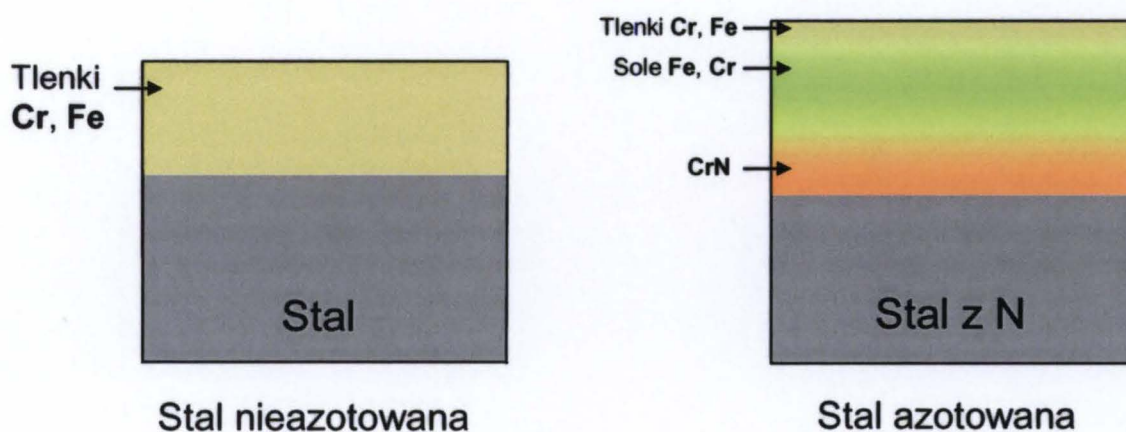
Związki te są proponowane na podstawie energii wiązania elektronu, odczytanych z linii N 1s i Cr 2p<sub>3/2</sub> (rys. 18, 39, 40). W istocie rzeczy, zaproponowanie tych związków może nie być w sprzeczności z proponowanym atomem azotu N<sup>δ-</sup> [66], gdyż w azotkach atomy azotu również mają ładunek ujemny. O występowaniu połączeń Cr-N świadczą również podobne dla obu pierwiastków profile stężenie-głębokość z GDOES (rys. 15 i 16) i XPS (rys. 37).

Nagromadzanie związków Cr-N na powierzchni stali można wyjaśnić uprzywilejowanym roztwarzaniem osnowy stali w otoczeniu wydzielen Cr-N. Przyczyną może być zubożenie osnowy w Cr, lub też działanie par galwanicznych: osnowa (anoda) i azotek (katoda).

Spośród azotków, szczególnie dużą odporność korozyjną wykazuje CrN [128, 129], natomiast Cr<sub>2</sub>N ma odporność małą [117]. Wynika stąd, że na korodującej powierzchni nagromadza się głównie CrN lub podobne mu połączenie Cr-N.

#### *Proponowany skład warstewek powierzchniowych*

Na podstawie uzyskanych danych i powyższych rozważań można zaproponować skład warstewek powierzchniowych na nieazotowanej i azotowanej stali bez molibdenu jak schematycznie przedstawiono na rys. 45.



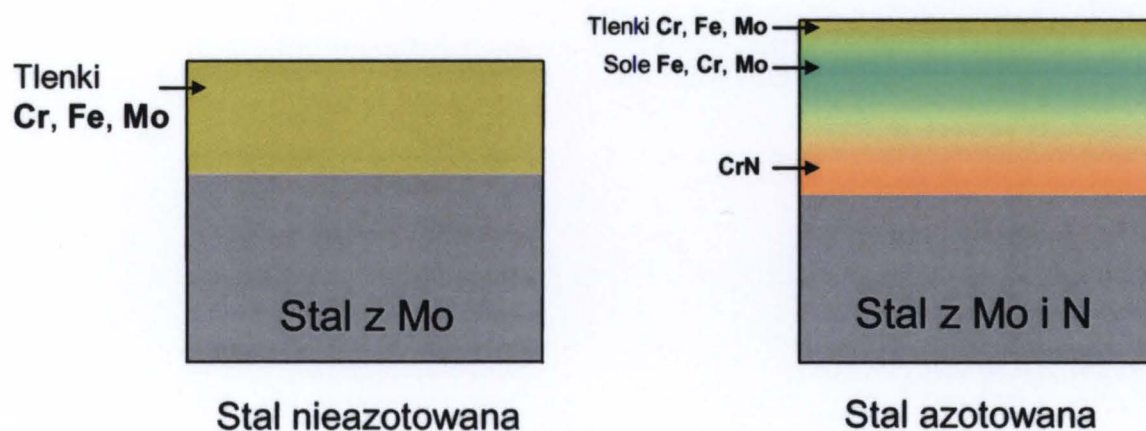
Rys. 45. Schematyczne przedstawienie proponowanego składu warstewek powierzchniowych na nieazotowanej i azotowanej stali bez Mo.

Na stali nieazotowanej warstewka pasywna zbudowana jest głównie z tlenków Cr i Fe (Ni nie tworzy tlenków mających istotne znaczenia dla pasywności). Na stali azotowanej warstewka jest grubsza, a jej skład zmienia się z grubością: najgłębiej (od strony metalu)

jest ona wzbogacona w CrN lub inne połączenia Cr-N, powyżej znajdują się sole i ewentualnie tlenki lub oksywodorotlenki Fe i Cr, a w najbardziej zewnętrznej części (w kontakcie z elektrolitem) występuje cienka warstewka tlenków lub oksywodorotlenków Fe i Cr. Najbardziej istotną różnicą warstewki na stali azotowanej w porównaniu do stali nieazotowanej polega na nagromadzeniu związków Cr-N, występowaniu soli i na znacznie mniejsze ilości tlenków.

### *Synergizm działania azotu i molibdenu*

Warstewki na stali azotowanej mają zwiększoną ilość Mo (rys. 37), zarówno w formie Mo(VI) (molibdeniany) jak i Mo(IV) (tlenki) (rys. 44). Stwierdzona obecność związków Mo, a zwłaszcza Mo(VI) jest zgodna z przedstawionym w literaturze poglądem, że wzrost odporności na korozję jest wynikiem powstawania molibdenianów [63, 65, 78]. W literaturze zwraca się uwagę na udział  $\text{NH}_3$  w tworzeniu molibdenianów, polegający przede wszystkim na podwyższeniu pH. W obecnej pracy nie uzyskano danych odnośnie tworzenia i roli  $\text{NH}_3$ , więc nie ma podstaw do dyskusowania tego tłumaczenia. W pracy tej wyrażony jest pogląd, że niezależnie od udziału amoniaku, synergizm N+Mo można tłumaczyć tak samo, jak powyżej tłumaczony jest wzrost odporności na korozję wżerową, a mianowicie nagromadzeniem powierzchniowych produktów w wyniku intensywniejszej początkowo korozji. Dodatkowo do produktów powstających na stali bez Mo, na stali z Mo powstają związki Mo, które są znanymi inhibitorami korozji. Ilość tych związków na stali z azotem jest dużo większa niż na stali bez azotu, gdyż korozja była intensywniejsza. Proponowany skład warstewek powierzchniowych na nieazotowanej i azotowanej stali z molibdenem przedstawiono schematycznie na rys. 46.



Rys. 46. Schematyczne przedstawienie proponowanego składu warstewek powierzchniowych na nieazotowanej i azotowanej stali z Mo.

Synergizm N+Mo można więc tłumaczyć nagromadzeniem na korodującej powierzchni zwiększonych ilości związków Mo, co jest wynikiem zwiększonej reaktywności stali zawierającej azot.

#### *Wniosek ogólny*

W pracy stwierdzono, że stale nierdzewne po nisko-temperaturowym azotowaniu mają w roztworach kwaśnych niższą odporność na korozję ogólną niż stale nieazotowane, ale w roztworach obojętnych i słabo zasadowych mają one odporność wyższą. Niezależnie od pH (a więc również w roztworach kwaśnych) wykazują one szczególnie wysoką odporność na korozję wżerową w obecności chlorków. Znaczna reaktywność azotowanych stali w roztworach kwaśnych jest prawdopodobnie związana z występowaniem drobnych wydzieleni (lub klasterów) azotków chromu. Poprawę odporności na korozję wżerową można wytłumaczyć nagromadzeniem na korodującej powierzchni azotków chromu lub innych związków Cr-N, a także powstawaniem warstewki solnej zamiast tlenkowej.

Najbardziej korzystny wpływ nisko-temperaturowego azotowania na korozyjną odporność obserwowano na stali 316L zawierającej 2,1% Mo. Azotowanie radykalnie zwiększa odporność tej stali na korozję wżerową, a w niektórych warunkach również na korozję ogólną w roztworze kwaśnym. Azotowanie stali z większą zawartością Mo (4,5 - 6,1% Mo) prowadzi do obniżenia ich wysokiej odporności na korozję.

Nisko-temperaturowe plazmowe azotowanie austenitycznych stali nierdzewnych poprawia własności tribologiczne warstwy wierzchniej i zwiększa odporność na korozję wżerową w roztworach chlorków niezależnie od pH oraz odporność na korozję ogólną w roztworach obojętnych i słabo zasadowych.

## 7. STRESZCZENIE

Przeprowadzono badania na austenitycznych stalach nierdzewnych typu Cr18Ni10 z różną zawartością molibdenu (0,13 do 6,1% Mo) oraz z azotem w warstwie wierzchniej. Celem badań było określenie wpływu azotu w wysokich stężeniach (do ok. 15% wag.) oraz wpływu obecności molibdenu na korozję i pasywację stali oraz zaproponowanie mechanizmu synergetycznego oddziaływania azotu z molibdenem. Zamierzeniem tej pracy było uzyskanie nowych danych, które mogłyby się przyczynić do wyjaśnienia przyczyn bardzo dużej odporności na korozję wżerową stali po nisko-temperaturowym azotowaniu (ok. 380 °C – 450 °C), przyczyn korzystnego wpływu azotu w stali na jej odporność korozyjną oraz przyczyn synergetycznego działania azotu i molibdenu w stali.

Użyto cztery stale handlowe typu AISI 304L, AISI 316L, AISI 904L i 254SMO (Avesta Sheffield AB), zawierające odpowiednio 0,13% Mo, 2,1% Mo, 4,5% Mo i 6,1% Mo. Azot wprowadzano do warstwy wierzchniej stali metodą nisko-temperaturowego plazmowego azotowania. Próbki o rozmiarach 25x25x3 mm azotowano w mieszaninie gazów 80% obj. N<sub>2</sub> + 20% obj. H<sub>2</sub> pod ciśnieniem 500 Pa w temperaturze 425 °C w ciągu 30 godz. Badania przeprowadzono na powierzchni zewnętrznej warstwy i na jej różnych głębokościach, którym odpowiadały różne stężenia azotu.

Analiza GDOES wykazała, że przy powierzchni stali 304L i 316L stężenie azotu wynosiło 13% - 14% wag. i że azot wnikał na głębokość 14 – 15 μm. Na głębokości do ok. 1 μm profile azotu i chromu były podobne, sugerując występowanie połączeń Cr-N. Dyfrakcja rentgenowska świadczyła o obecności fazy S, będącej przesyconym stałym roztworem azotu w austenicie. Nie wykryła ona wydzieleni fazowych w azotowanej stali, ale na wydzielenia azotków w rodzaju CrN, Cr<sub>2</sub>N, Fe<sub>2-4</sub>N lub innych połączeń Cr-N wskazywały widma XPS. Przypuszczalnie, w fazie S, a zwłaszcza w jej powierzchniowej części do ok. 2 μm, występowały drobne wydzielenia (klastery) azotków chromu Cr-N.

Anodowe zachowanie stali badano w temperaturze otoczenia w roztworach siarczanowych bez chlorków (a) oraz z chlorkami (b):

(a) 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(b) 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4 M NaCl,

o pH 3,0, 6,0 i 9,0, które osiągnęto przez dodanie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub NaOH.

Mierzono krzywe polaryzacji, prąd anodowy w warunkach potencjostatycznych, impedancję elektrochemiczną i przebiegi woltamperometryczne. Skład warstw



powierzchniowych określono metodą XPS (spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich).

W roztworze bezchlorkowym krzywe polaryzacji wykazały, że w porównaniu ze stalami nieazotowanymi, zewnętrzna powierzchnia azotowanych warstw ma odporność korozyjną mniejszą w roztworach kwaśnych (pH 3), ale większą w roztworach obojętnych (pH 6) i słabo-zasadowych (pH 9).

Pomiary impedancyjne wykonano w roztworze o pH 3,0 na różnych głębokościach warstw, którym odpowiadały stężenia azotu wynikające z profili GDOES. Stwierdzono, że:

- Na stali 304L szkodliwy wpływ azotu występował przy jego wszystkich stężeniach, ale był najwyższy przy stężeniach wysokich (6-13% N) i głównie przy potencjałach stanu aktywnego. W stanie pasywnym wpływ ten był znacznie mniejszy.

- W stali 316L (zawierającej 2.1% Mo) stężenia ok. 1% do 5% N wyraźnie polepszały odporność na korozję, co można traktować jako przejaw synergizmu korzystnego działania N + Mo. Wyższe stężenia azotu (ok. 11-14% N) działały niekorzystnie, zwłaszcza przy potencjałach stanu aktywnego.

W roztworze z chlorkami badania elektrochemiczne (krzywe polaryzacji, pomiary potencjostatyczne) dostarczyły następujących informacji:

- Przy każdym pH (pH 3, 6 i 9), stale azotowane mają znacznie większą odporność na korozję wżerową niż stale nieazotowane.

- Obecność molibdenu w stali dodatkowo powiększa odporność stali azotowanych.

- Stale azotowane wykazują w początkowym okresie korozji większą anodową reaktywność niż stale nieazotowane, ale w późniejszym czasie podlegają szybszej pasywacji. Prawdopodobnie, pasywacja zachodzi w wyniku nagromadzenia produktów korozji, m. in. wytrącania soli.

- Stale z molibdenem mają po azotowaniu gorszą pasywność niż przed azotowaniem. Świadczy to, że warstewka powierzchniowa na stali azotowanej jest mniej ochronna niż warstewka tlenkowa na stali nieazotowanej.

- Z uzyskanych wyników można zaproponować tłumaczenie, że duża odporność na korozję wżerową stali azotowanych jest związana z ich początkowo dużą reaktywnością korozyjną, która w późniejszym czasie prowadzi do nagromadzenia produktów korozji (m. in. tworzenia warstewek solnych) odpornych na działanie chlorków.

Badania XPS dostarczyły następujących informacji o składzie warstw powierzchniowych po polaryzacji anodowej w obszarze pasywnym w roztworze o pH 3 i 6.

*Roztwór o pH 3,0:*

- Na stalach nieazotowanych, głównym składnikiem warstewek powierzchniowych są tlenki chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i w mniejszym stopniu tlenki żelaza. Na stali z Mo (316L) w warstewce znajdują się także związki Mo(VI) (molibdeniany) i w mniejszej ilości Mo(IV) ( $\text{MoO}_2$ ).

- Na stalach azotowanych, głównym składnikiem warstewek powierzchniowych jest związek Cr-N (prawdopodobnie azotek CrN). W zmniejszonej ilości występują tlenki Cr i Fe. Na stali z Mo (316L), w zwiększonej ilości występują związki Mo(VI) (molibdeniany) i Mo(IV) ( $\text{MoO}_2$ ). Ilość produktów korozji jest większa niż na stali nieazotowanej.

*Roztwór o pH 6,0:*

- Na stalach nieazotowanych, głównym składnikiem warstewek powierzchniowych są tlenki Fe.

- Na stalach azotowanych, głównym składnikiem warstewek powierzchniowych jest związek Cr-N (prawdopodobnie azotek CrN). Na stali z Mo (316L), w zwiększonej ilości występują związki Mo. Ilość produktów korozji jest większa niż na stali nieazotowanej.

Dla obu pH (roztwór kwaśny i obojętny), główna różnica między warstewkami na stalach azotowanych i nieazotowanych polega na tym, że warstewki na stalach azotowanych mają:

- mniejszą ilość tlenków,
- zawierają związki Cr-N (prawdopodobnie CrN),
- większą ilość związków Mo (Mo(VI) i Mo(IV)) na stali z Mo.

W dyskusji zaproponowano, że zwiększona reaktywność anodowa stali azotowanych w środowisku kwaśnym może być spowodowana niestabilnością termodynamiczną, naprężeniami wewnętrznymi i niejednorodnością mikrostrukturalną, polegającą na występowaniu drobnych wydzieleni CrN i innych połączeń Cr-N, prawdopodobnie o charakterze klasterów. Niejednorodność ta może zwiększać reaktywność anodową poprzez efekt galwaniczny (mikroogniwo galwaniczne CrN-austenit), a przede wszystkim poprzez zubożenie w chrom osnowy stali wokół wydzieleni azotków chromu.

Zaproponowano, że zwiększona odporność stali azotowanych na korozję wżerową jest następstwem zwiększonej anodowej reaktywności, która powoduje wytworzenie dużej ilości produktów korozji przejawiających działanie ochronne. Efektem zwiększonej

reaktywności są gromadzące się na powierzchni produkty, które mogą działać ochronnie ze względu na:

- pasywujące działanie produktów korozji
- tworzenie warstewki solnej zamiast tlenkowej
- wzbogacanie powierzchni w składnik odporny na korozję.

Działanie pasywujące lub inhibitujące mogą mieć przede wszystkim produkty Fe(III), Cr(III) i molibdeniany. Im szybsza jest początkowa korozja, tym większe jest nagromadzenie tych produktów i większy efekt ich ochronnego działania.

Warstewki solne są mniej ochronne niż warstewki tlenkowe, jednak korozja wżerowa występuje z reguły w warunkach istnienia warstewki tlenkowej, a nie solnej. Na tworzenie warstewek solnych na stalach azotowanych wskazuje strome nachylenie  $\Delta \log I / \Delta \log t$  na stopniu 3. po narzuceniu anodowego potencjału. Głównymi składnikami takiej warstewki powinny być sole żelaza  $\text{FeCl}_2$  i  $\text{FeSO}_4$  oraz molibdeniany.

Podczas korozji stali azotowanej następuje wzbogacenie jej powierzchni w azotki CrN,  $\text{Cr}_2\text{N}$  lub inne połączenia Cr-N typu klasterów. Nagromadzenie związków Cr-N na powierzchni stali można wyjaśnić uprzywilejowanym roztwarzaniem osnowy stali w otoczeniu wydzieleń Cr-N, głównie w wyniku zubożenia w Cr wokół tych wydzieleń. Spośród azotków, szczególnie dużą odporność korozyjną ma CrN, więc na korodującej powierzchni powinien nagromadzać się głównie CrN lub podobne mu połączenie Cr-N.

Na podstawie przeprowadzonych badań i przedstawionych w dyskusji rozważań zaproponowano skład warstewek powierzchniowych, jak schematycznie przedstawiono dla stali bez molibdenu na rys. 45, a dla stali z molibdenem – na rys. 46.

Na stali nieazotowanej bez Mo warstewka pasywna zbudowana jest głównie z tlenków Cr i Fe. Na stali azotowanej warstewka jest grubsza, a jej skład zmienia się z grubością: najgłębiej jest ona wzbogacona w CrN lub inne połączenia Cr-N, powyżej znajdują się sole i ewentualnie tlenki lub oksywodorotlenki Fe i Cr, a w najbardziej zewnętrznej części (w kontakcie z elektrolitem) występuje cienka warstewka tlenków lub oksywodorotlenków Fe i Cr. Najbardziej istotna różnica warstewki na stali azotowanej w porównaniu do stali nieazotowanej polega na nagromadzeniu związków Cr-N, występowaniu soli i na znacznie mniejszej ilości tlenków.

Na stali z Mo dodatkowo występują związki Mo(VI) (molibdeniany) i Mo(IV) (tlenki), a ich ilość w warstwie powierzchniowej na stali azotowanej jest znacznie większa niż na stali nieazotowanej. Na tej podstawie zaproponowano wyjaśnienie synergizmu działania

azotu i molibdenu. Podobnie jak inni autorzy wyrażono opinię, że wzrost odporności na korozję jest wynikiem powstawania molibdenianów. Inaczej jednak niż inni autorzy, którzy uważają, że ważną rolę odgrywa w tym procesie powstający  $\text{NH}_3$ , w obecnej pracy wyrażono pogląd, że niezależnie od udziału amoniaku, synergizm N+Mo można tłumaczyć nagromadzeniem na korodującej powierzchni zwiększonych ilości związków Mo, co jest wynikiem zwiększonej reaktywności stali zawierającej azot.

Podsumowując, głównym wynikiem tej pracy jest stwierdzenie, że stale nierdzewne po nisko-temperaturowym azotowaniu mają w roztworach kwaśnych niższą odporność na korozję ogólną niż stale nieazotowane, ale w roztworach obojętnych i słabo zasadowych mają one odporność wyższą. Niezależnie od pH (a więc również w roztworach kwaśnych) wykazują one szczególnie wysoką odporność na korozję wżerową w obecności chlorków. Znaczna reaktywność azotowanych stali w roztworach kwaśnych jest prawdopodobnie związana z występowaniem drobnych wydzielen (lub klasterów) azotków chromu. Poprawę odporności na korozję wżerową można wytłumaczyć nagromadzeniem na korodującej powierzchni azotków chromu lub innych związków Cr-N, a także powstawaniem warstewki solnej zamiast tlenkowej.

Najbardziej korzystny wpływ nisko-temperaturowego azotowania na korozyjną odporność obserwowano na stali 316L zawierającej 2,1% Mo. Azotowanie radykalnie zwiększa odporność tej stali na korozję wżerową, a w niektórych warunkach również na korozję ogólną w roztworze kwaśnym. Azotowanie stali z większą zawartością Mo (4,5 - 6,1% Mo) prowadzi do obniżenia ich wysokiej odporności na korozję.

Nisko-temperaturowe plazmowe azotowanie austenitycznych stali nierdzewnych poprawia własności tribologiczne warstwy wierzchniej i zwiększa odporność na korozję wżerową w roztworach chlorków niezależnie od pH oraz odporność na korozję ogólną w roztworach obojętnych i słabo zasadowych.

## CYTOWANA LITERATURA

1. T. Burakowski, T. Wierzchoń, *Inżynieria powierzchni metali*. WNT, Warszawa, (1995). Wydanie angielskie: Burakowski T., Wierzchoń T., *Surface Engineering of Metals*. CRC Press, Boca Raton, New York, USA (1999).
2. Yu. M. Łakhtin i Ya.D. Kogan, *Azotowanie stali (ros.)*. Maszynostrojnie, Moskwa (1976).
3. *Ion Nitriding and Ion Carburizing* (Eds.: T. Spalvins and W. L. Kovacs]. ASM International, Materials Park, OH (1990).
4. *Surface Engineering* (Eds.: F.K. Datta and J.S. Gray). Royal Society of Chemistry, Cambridge (1993).
5. C.R. Brookes, *Principles of the Surface Treatment of Steels*. Technomic Publishing Co, Lancaster (1992).
6. P. Süry, *Br. Corros. J.*, **13**, 31 (1979).
7. Z. I. Zhang and T. Bell, *Surf. Engng.*, **1**, 131 (1985).
8. J. Flis, J. Mańkowski and E. Roliński, *Surf. Engng.*, **5**, 151 (1989).
9. K. Gemma, M. Kawakami, *High Temperature Materials Process*, **8**, 205 (1989).
10. E. Menthe, K.-T. Rie, J. W. Schultze and S. Simson, *Surf. Coat. Technol.*, **74-75**, 412 (1995).
11. Y. Sun, T. Bell, Z. Kolosvary, J. Flis, *Heat Treatment of Metals*, **1999.1**, 9-16.
12. D.A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NY (1996).
13. Encyklopedia „Wikipedia”, [http://en.wikipedia.org/wiki/Stainless\\_steel](http://en.wikipedia.org/wiki/Stainless_steel)
14. M. Pourbaix, *Lectures on Electrochemical Corrosion*. NACE, Houston (1995).
15. H. Gräfen, A. Rahmel, *Korrosion verstehen- Korrosionsschäden vermeiden*. Verlag Irene Kuron, Bonn (1995).
16. L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (eds), *Corrosion*. Butterworth, Heinemann, London (1994).
17. J. Flis (ed.). *Corrosion of Metals and Hydrogen-Related Phenomena: Selected Topics*. Elsevier Science, Amsterdam (1991).
18. J.S. Scully, *The Fundamentals of Corrosion*. Pergamon Press, Oxford-New York (1990).
19. M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*. McGraw – Hill, New York (1986).

20. H. Kaesche, *Metallic Corrosion*, NACE, Houston (1985).
21. J. Baszkiewicz, M. Kamiński, *Podstawy korozji materiałów*. Politechnika Warszawska, Warszawa (1997).
22. H. Bala, *Korozja materiałów – teoria i praktyka*. Politechnika Częstochowska, Częstochowa (2002).
23. H. Bala, *Wstęp do chemii materiałów*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2003.
24. Corrosion Resistant Alloys '96. Materiały 3. Sympozjum, Kraków 1996. *Metalurgia i Odlewnictwo*, **23** (Nr 2) (1997).
25. A.J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*. Wiley, New York (1996).
26. C.P. Dillon et al. *Corrosion Resistance of Stainless Steels*. Dekker, New York, Basel (1995).
27. J. Banaś, *Electrochim. Acta*, **32**, 871 (1987).
28. J. Banaś, B. Mazurkiewicz, B. Stypuła, *Electrochim. Acta*, **37**, 1069 (1992).
29. J. Banaś, *Metalurgia i Odlewnictwo*, **16**, 73 (1990).
30. K. Banaś, J. Banaś, Proceedings “Advances in Corrosion Science and Application” (Ed. T. Zakroczyński), p. 177. Institute of Physical Chemistry PAS, Warsaw (2003).
31. Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting Corrosion of Metals*. NACE, Houston, Texas (1986).
32. Barry MacDougall and Michael J. Graham, “Growth and Stability of Passive films”, in “Corrosion Mechanisms in Theory and Practice” (Ed.: Ph. Marcus), p. 189-216. Marcel Dekker, New York, Basel (2002).
33. Clive R. Clayton, Ingemar Olefjord, “Passivity of Austenitic Stainless Steels”, in “Corrosion Mechanisms in Theory and Practice” (Ed.: Ph. Marcus), p. 217-241. Marcel Dekker, New York, Basel (2002).
34. I. Olefjord, B. Brox, U. Jelvestam, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2854 (1985).
35. G. Okamoto, *Corros. Sci.*, **13**, 471 (1973).
36. H. Saito, T. Shibata, G. Okamoto, *Corros. Sci.*, **19**, 693 (1979).
37. K. Masamura, S. Hashisume, J. Sakai, I. Matsushima, *Corrosion*, **43**, 359 (1987).
38. J. Banaś, *Electrochim. Acta*, **27**, 71 (1982).
39. Ya. M. Kolotyркиn, G. G. Kossyj, *Zashchita Met.*, **1**, 252 (1965).
40. P. Marcus, *Corros. Sci.*, **36**, 2155 (1994).
41. C.O.A. Olsson, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **48**, 1093 (2003)

42. Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion. NACE, Houston, Texas (2005).
43. Hans-Henning Strehblow, "Mechanisms of Pitting Corrosion", in "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice" (Ed.: Ph. Marcus), p. 243-285. Marcel Dekker, New York, Basel (2002).
44. Bernard Baroux, "Further Insights on the Pitting Corrosion of Stainless Steels", in "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice" (Ed.: Ph. Marcus), p. 311-347. Marcel Dekker, New York, Basel (2002).
45. H.-H. Strehblow, *Werkst. Koros.*, **27**, 792 (1976).
46. T.P. Hoar, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 152 (1937).
47. I. Olefjord and B-O. Elfstrom, *Corrosion*, **38**, 46 (1982).
48. G.O. Ilevbare, G.T. Burstein, *Corros. Sci.*, **43**, 485 (2001).
49. R.F.A. Jargelius-Pettersson, B. G. Pound, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1462 (1998).
50. R.C. Newman, T. Shahrabi, *Corros. Sci.*, **27**, 827 (1987).
51. P.R. Levey, A. van Benckom, *Corrosion*, **51**, 911 (1995).
52. H.J. Grabke, *ISIJ Int.*, **36**, 777 (1996).
53. R.F.A. Jargelius-Pettersson, *Corros. Sci.* **41**, 1639 (1999).
54. E. McCafferty, *Corrosion*, **57**, 1011 (2001).
55. M. Janik-Czachor, E. Lunarska, Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, **31**, 394 (1975).
56. J. E. Truman, M. J. Coleman and K. R. Pirt, *Brit. Corros. J.*, **12**, 236 (1977).
57. Y. C. Lu, R. Bandy, C. R. Clayton and R. C. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1774 (1983).
58. R. Bandy and D. Van Rooyen, *Corrosion*, **39**, 227 (1983).
59. Lang Yu-Ping, Kang Xi-Fan, *J. Iron Steel Research*, **13**, 30 (2001).
60. X.M. Zhu, M.K. Lei, *Surf. Coat. Techn.*, **131**, 400 (2000).
61. U.K. Mudali, R.K. Dayal, *J. Materials Sci.*, **35**, 1799 (2000).
62. J. E. Truman, Proc. *First Int. Conf. High Nitrogen Steels HNS 88*, Lille (Eds.: J. Foct and A. Hendry), p. 225. Inst. Metals, London (1989).
63. Y.C. Lu, M.B. Ives, and C.R. Clayton, *Corros. Sci.*, **35**, 89 (1993).
64. R. Jargelius. Report of Swedish Inst. Metal Research, IM 2179 (1986).
65. C.-O.A. Olsson, *Corros. Sci.*, **37**, 467 (1995).
66. W. Diekmann, G. Panzner and H.J. Grabke, *Surf. Sci.*, **218**, 507 (1988).

67. K. Osozawa, N. Okato, Proc. USA-Japan Seminar "Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron-Based Alloys", pp. 135-139. NACE, Honolulu (1976).
68. H. Baba, T. Kodama, Y. Katada, *Corros. Sci.*, **44**, 2393 (2002).
69. S. Ahila, B. Reynders, H.J. Grabke, *Corros. Sci.*, **38**, 1991 (1996).
70. C.R. Clayton, K.G. Martin, Proc. Conf. "High Nitrogen Steels", pp. 256-260 (1988).
71. J. E. Truman, M. J. Coleman and K. R. Pirt, *Brit. Corros. J.*, **12**, 236 (1977).
72. R. Bandy and D. Van Rooyen, *Corrosion*, **39**, 227 (1983).
73. Lang Yu-Ping, Kang Xi-Fan, *J. Iron Steel Research*, **13**, 30 (2001).
74. U.K. Mudali, R.K. Dayal, *J. Materials Sci.*, **35**, 1799 (2000).
75. G.P. Halada, C.R. Clayton, *J. Vac. Sci Techn., A -Vacuum Surf. Films*, **11**, 2342 (1993).
76. U. Brill, I. Rommerskirchen, *Materials & Corrosion*, **49**, 473 (1998).
77. J.H. Russel, B.S. Covino, Jr., S.J. Bullard, *Corrosion*, **57**, 360 (2001).
78. I. Olefjord, L. Wegrelius, *Corros Sci*, **38**, 1203 (1996).
79. M. W. Grabski, J. A. Kozubowski, Inżynieria materiałowa. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (2003).
80. T. Wierzchoń, M. Trzaska, B. Ważyńska, A.J. Michalski, J. Borkowski, Ćwiczenia laboratoryjne z inżynierii powierzchni. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (1996).
81. M. Szczerek, M. Wiśniewski (red.), Tribologia. Tribotechnika. PTT, ITE, SIITMO, Radom (2000).
82. K.-Thelning, Steel and its Heat Treatment. Butterworths, Boston (1975).
83. S.D. Chyou, H.C. Shih, *Corrosion*, **47**, 31 (1991).
84. C.K. Lee, H.C. Shih, *Corrosion*, **50**, 848 (1994).
85. K. Venkatesan, C. Subramanian, L.K. Green, K.N. Strafford, *Corrosion*, **53**, 507 (1997).
86. J. Mankowski, J. Flis, *Corros. Sci.*, **35**, 111 (1993).
87. K. Ibendorf, W. Schröter, *Neue http*, **31**, 333 (1986).
88. J. Flis, J. Mańkowski, T. Zakroczyński, *Corros. Sci.*, **42**, 313 (2000).
89. T. Bell, Z. L. Shang, J. Lanagan, A. M. Staines, in „Coatings and surface treatment for corrosion and wear resistance”, pp. 164-177. Ellis Horwood, Chichester (1984).
90. K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase, *Technol. Rep. Kasai Univ.*, **27**, 135 (1986).



91. P. A. Dearnley, A. Namvar, G. G. A. Hibberd and T. Bell, in "Plasma Surface Engineering" (Eds: E. Broszeit, W. D. Munz, H. Oechsner, K.-T. Rie, and G. K. Wolf), **1**, p. 219. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel (1989).
92. S. P. Hannula, P. Nenonen and J. P. Hirvonen, *Thin Solid Films*, **181**, 343 (1989).
93. A. Saker, Ch. Leroy, H. Michel, C. Frantz, *Mater. Sci. Eng., A* **140**, 702 (1991).
94. D. L. Williamson, O. Ozturk, R. Wei, P. J. Wilbur, *Surf. Coat. Technol.*, **65**, 15 (1994).
95. M. Samandi, B. A. Shedden, T. Bell, G. A. Collins, R. Hutchings and J. Tendys, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 12**, 935 (1994).
96. K. Gemma, Y. Satoh, I. Ushioku and M. Kawakami, *Surf. Eng.*, **11**, 240 (1995).
97. Y. Sun, X. Y. Li and T. Bell, *J. Materials Sci.*, **34**, 4793 (1999).
98. B. Larisch, U. Brusky and H. J. Spies, *Surf. Coat. Technol.*, **119**, 205 (1999).
99. E. Angelini, A. Burdese, B. DeBenedetti, *Metal. Sci. Technol.*, **6**, 33 (1988).
100. K. Marchev, R. Hidalgo, M. Landis, R. Vallerio, C. V. Cooper, B. C. Giesen, *Surf. Coat. Technol.*, **112**, 67 (1999).
101. T. Czerwiec, N. Renevier, H. Michel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **131**, 267 (2000).
102. V. Singh, K. Marchev, C. V. Cooper, E. I. Meletis, *Surf. Coat. Technol.*, **160**, 249 (2002).
103. E. I. Meletis, V. Singh, J. C. Jiang, *J. Mat. Sci. Lett.*, **21**, 1171 (2002).
104. Y. Sun and T. Bell, *Wear*, **218**, 34 (1998).
105. M. K. Lei and X. M. Zhu, *Biomaterials*, **22**, 641 (2001).
106. M. K. Lei and Z. L. Shang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 15**, 421 (1997).
107. J. Flis and A. Gajek, *J. Electroanal. Chem.*, **515**, 82 (2001).
108. H. J. Spies, C. Eckstein and H. Zimdars, *Surf. Engin.*, **18**, 459 (2002).
109. B. Larish, U. Brusky, H. J. Spies, *Surf. Coat. Technol.*, **119**, 205 (1999).
110. X. Y. Li, *Surf. Engin.*, **17**, 147 (2001).
111. B.A. Boukamp, Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS), version 4.51. University of Twente, Twente (1993).
112. Fitt: An XPS curve fitting, <http://www.gtk.org>
113. NIST XPS Database, <http://srdata.nist.gov/xps>
114. T. Borowski, J. Trojanowski, J.R. Sobiecki, T. Wierzchon, *Inżynieria Powierzchni*, **3**, 21 (2005).
115. M. Prazak, V. Prazak, V. Cihal, *Zeitschrift f. Elektrochem.*, **62**, 739 (1958).
116. V. Cihal, M. Prazak, *i.*, **193**, 360 (1959).

117. V. Cihal, V.M. Knyasheva, Ya. Pitter, S.G. Babich, S.D. Bogolubskiy, *Zashchita Metallov*, **22**, 196 (1986).
118. J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2458 (1996).
119. J. Flis, H. W. Pickering, K. Osseo-Asare, *Electrochim. Acta*, **43**, 1921 (1998).
120. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999).
121. N. Sato, N. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 512 (1964).
122. G.T. Burstein, A.J. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 936 (1989).
123. P.C. Pistorius, G.T. Burstein, *Corros. Sci.*, **33**, 1885 (1992).
124. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon Press, Oxford (1966).
125. T. Bell, X.Y. Li, Y. Sun, *Proc. Asian Conference Heat Treatment of Materials*, Beijing, China, 1998, p. 1. Machine Press, Beijing (1998).
126. Y. Sun, X.Y. Li, T. Bell, *J. Materials Science*, **34**, 4793 (1999).
127. Y.C. Lu, R. Bandy, C.R. Clayton, R.C. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1774 (1983).
128. I. Milošev, B. Navinšek, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L30 (1993).
129. M.A.M. Ibrahim, S.F. Korablov, M. Yoshimura, *Corros. Sci.*, **44**, 815 (2002).



B. 396/07

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.396/07**



80000000119043