

В. І. Похмурський, Н. Р. Червінська, Т. Р. Ступницький

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕКТРОДУГОВИХ ПОКРИТТІВ ІЗ ПОРОШКОВИХ ДРОТІВ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ ХРОМУ

Наведено результати досліджень електрохімічних характеристик напилених електродуговою металізацією покриттів 140X17H4 і 140X14H2T2Ю з порошкових дротів. Встановлено, що зі збільшенням вмісту хрому зростає хімічна мікрогетерогенність отриманих покриттів. Показано, що визначення електродного потенціалу покриттів у високопровідному корозивному середовищі (3% NaCl) є малоінформативною характеристикою щодо їх мікрогетерогенності. У таких випадках слід використовувати розчин МЕХ з низькою провідністю.

Спосіб електродугової металізації використовують вже давно для формування функціональних покриттів. Цей метод є актуальним через свою дешевизну, простоту та високу продуктивність. Однак часто існує потреба у поєднанні як високих корозійнотривких, так і зносостійких властивостей покриття, що дає можливість розширити область застосування цього технологічного процесу [1-2].

Однією з основних умов створення корозійнотривких покриттів з порошкових дротів на сталях, що експлуатуються за умов підвищених температур і корозійно-абразивного зношування, є забезпечення рівномірної концентрації хрому більше 13...14 % у всіх ламелях покриття [2]. Разом з тим інформація про їх корозійну поведінку у літературі висвітлена недостатньо. Тому розроблення нових електродних матеріалів для електродугового напилення і дослідження їх корозійних властивостей є актуальним завданням.

Покриття напиляли за робочої напруги 32 В, сили струму 130...150 А і тиску повітря 0,6 МПа. Перед напиленням поверхню зразків у вигляді труб діаметром 40 мм піддавали абразивно-струминній обробці корундом до шорсткості поверхні $R_z = 40...45$ для забезпечення необхідної сили зчеплення покриття з основою. Вихідна товщина покриття становила 1,5мм, після шліфування – 1мм. Для напилення покриттів використовували порошкові електродні дроти діаметром 1,8мм у вигляді трубчасті оболонки, виготовленої з низьковуглецевої сталі 0,8 кп товщиною 0,4мм, заповненої порошковою шихтою. Для забезпечення корозійної тривкості вміст Cr >13% мас. був у всіх ПД. Покриття напиляли на нержавну сталь 08X18H10T та вуглецеву сталь Ст3.

Характеристики корозійних процесів досліджували, використовуючи потенціостат та IPC-Pro у потенціодинамічному режимі з програмою IPC 2000, яка обслуговує програмно-апаратний комплекс „Потенціостат IPC-Pro + ПК IBM PC”. Швидкість корозії визначали, екстраполюючи лінійні ділянки поляризаційних кривих на потенціал корозії або за ділянками, що відповідали пасивному стану. Корозивне середовище – 3% розчин NaCl.

Для виконання мікроелектрохімічних вимірювань як мікроелектроди порівняння використовували капіляри зі скляних трубок із внутрішнім діаметром 15...20 мкм, які заповнювали розчином низькопровідного електроліту – МЕХ ($0,045\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,14\% \text{H}_2\text{O}_2 + 5 \cdot 10^{-5}\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Опір цього електроліту в капілярах 1...3 мкм становить 630 МОм. За допомогою двокоординатного столика мікроскоп переміщували разом із капіляром (Рис. 1) по всій поверхні шліфа з точністю 1 мкм. Вимірювання електродного потенціалу виконували

безперервно з моменту занурення його у розчин до закінчення дослідження. Мікроелектрохімічну гетерогенність покриттів і металів основи визначали за методом рухомої краплі [3].

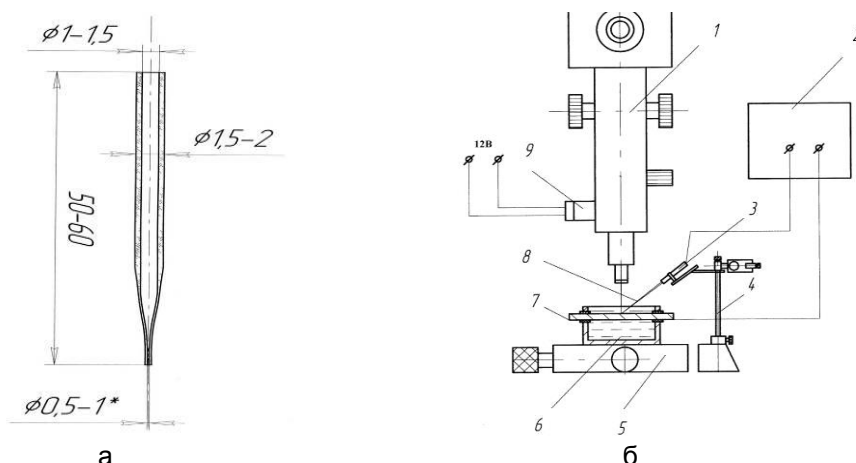


Рис. 1. Схема установки для мікроелектрохімічних досліджень: а) капіляр; б) 1 – мікроскоп; 2 – потенціостат ПИ-50-1.1; 3 – хлорсрібний електрод порівняння; 4 – трьох координатний маніпулятор; 5 – координатний стіл; 6 – корозивне середовище; 7 – зразок; 8 – капіляр; 9 – підсвітка мікроскопа.

Встановлено, що електродний потенціал поверхні сталі 08X18H10T у розчині МЕХ коливається в межах 390...425 мВ (Табл. 1), різниця потенціалів становить ~ 40 мВ, а для вуглецевої сталі Ст3 за переміщення рухомої краплі коливається в межах -250...-340 мВ ($\Delta E = 90$ мВ). Більший розкид значень електродного потенціалу на Ст3 можна пояснити її вищою гетерогенністю, що зумовлена наявністю феритних і перлітних зерен з різними електрохімічними параметрами.

Таблиця 1

Мікроелектрохімічна гетерогенність сталей і покриттів у розчині МЕХ

Покриття	Середнє значення потенціалу, мВ	ΔE , мВ
Сталь 08X18H10T	426...387	39
Сталь Ст.3	-328...-253	75
Покриття 140X17H4	-422...-310	112
Покриття 140X14H2T2Ю	-382...-310	72

Мікроелектрохімічні характеристики досліджуваних електродугових покриттів 140X17H4 і 140X14H2T2Ю2 знаходяться в середньому на рівні -420...-340 мВ, що наближує їх за цією характеристикою до вуглецевої сталі, на яку вони напилені. Можна було б припустити, що такі від'ємні значення потенціалу покриттів пов'язані з деякою їх поруватістю та впливом основи на значення компромісного потенціалу. Але, як показали дослідження покриттів на нержавній сталі, значення електродних потенціалів приблизно такі ж, як і на Ст.3. Це свідчить про те, що основною причиною мікроелектрохімічної гетерогенності покриттів є нерівномірний хімічний і фазовий склад самого покриття, а вплив основи через його поруватість проявляється незначно. Спостерігається

тенденція до збільшення розкиду потенціалів з 72 мВ до 112 мВ зі збільшенням ступеня легування сталі, в першу чергу, Cr.

Мікроелектрохімічна гетерогенність поверхні шліфованих покриттів із ПД є більшою, ніж для поверхні сталі 08X18H10T. Це пов'язано із тим що у структурі покриттів важко забезпечити в повній мірі однаковий вміст Cr та інших легувальних елементів у кожній ламелі, крім цього у структурі покриття є також 4...6 мас. % оксидів, які є катодними включеннями і підсилюють мікроелектрохімічну гетерогенність [4-5]. На основі аналізу мікроелектрохімічних (табл.1) досліджень можна зробити висновок, що гетерогенність покриттів із більшим вмістом Cr є більшою.

Найвищим піком локальних потенціалів покриттів відповідає високий вміст Cr в даних точках поверхонь (Рис. 2, в). Мінімальна гетерогенність (39 мВ) у основи із нержавної сталі. Максимальною вона є у покриття 140X17H4 із найбільшим вмістом Cr (112 мВ). Більша гетерогенність у основи із Ст3 (75 мВ). Тому досліджували, наскільки впливає хімічний склад покриття на його гетерогенність.

У таблиці 2 наведено розподіл елементів у покриттях.

Таблиця 2

Розподіл елементів у покриттях

Елемент	Масовий, %		Атомний, %	
	Min	Max	Min	Max
Покриття 140X17H4				
Al K	0.82	44.68	1.55	34.10
Cr K	0.47	21.54	0.19	21.20
Fe K	2.54	90.23	0.93	88.86
Ni K	0.70	3.31	0.58	2.60
O K	2.36	56.39	7.61	69.19
Co K	1.27	3.66	1.18	2.87
Mg K	1.86	1.96	1.60	1.76
Покриття 140X14H2T2Ю2				
Al K	1.18	2.64	2.07	4.45
Cr K	11.07	15.93	10.55	14.07
Fe K	70.30	82.34	55.73	73.08
Ni K	0.58	0.79	0.44	0.66
O K	3.83	9.05	11.93	25.04
Ti K	0.61	2.76	0.61	2.55

При дослідженні мікроелектрохімічних параметрів сталей у 3 %-му розчині NaCl розкид значень електродного потенціалу сталі Ст3 знаходиться на рівні -415...-430 мВ ($\Delta E = 15...20$ мВ), для корозійнотривкої сталі потенціал знаходився на рівні $\sim 90...100$ мВ ($\Delta E = 10$ мВ), тобто потенціали цих сталей знаходяться у досить стабільному стані з мінімальним відхиленням від середнього (рис. 3).

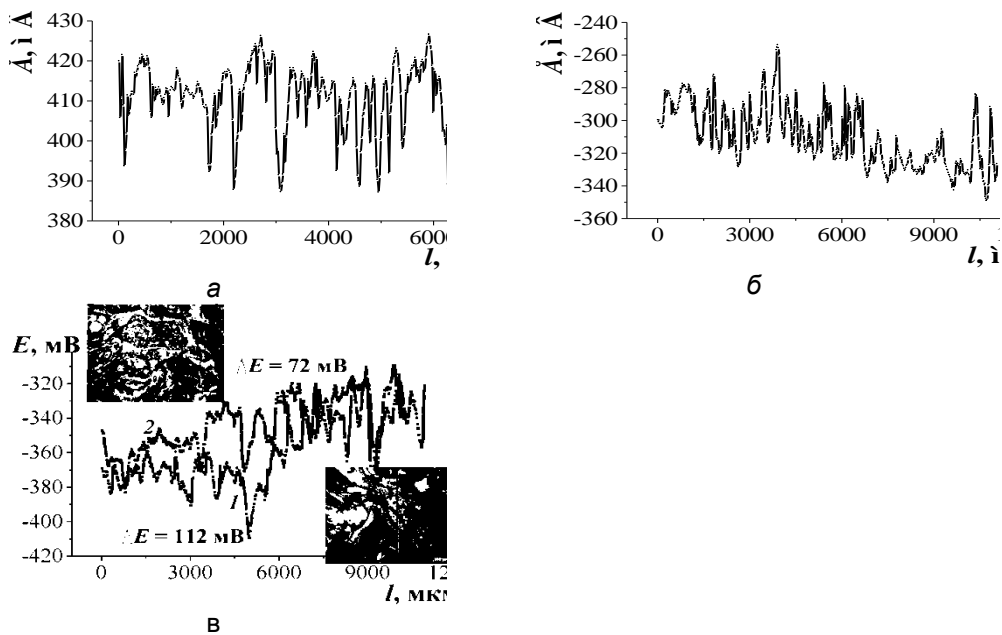


Рис. 2. Зміна локальних потенціалів вихідної поверхні сталі 08X18N10T (а), сталі Ст.3 (б) і покриттів 140X17H4 (1) і 140X14N2T2Ю2 (2) у рухомій краплі розчину МЕХ.

Що стосується захисних покриттів 140X17H4 і 140X14N2T2Ю2, які значно відрізняються за хімічним складом (табл.2, рис. 4), їх електродні потенціали у 3%-му розчині знаходяться на рівні -330...-340 мВ і -380...-390 мВ відповідно, тобто розкид значень потенціалів не перевищує 10...15 мВ.

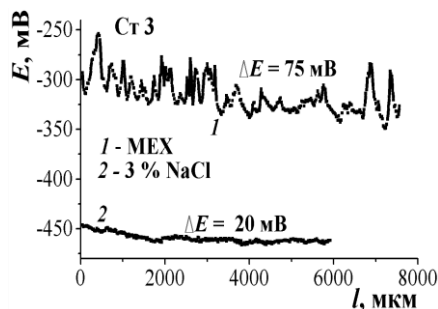


Рис. 3. Зміна локальних потенціалів вихідної поверхні вуглецевої сталі у рухомій краплі розчину МЕХ (1) і 3%-му розчині NaCl (2).

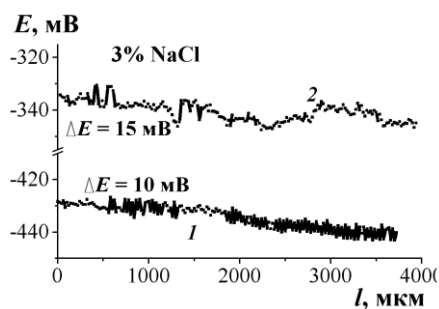


Рис. 4. Зміна локальних потенціалів поверхні покриттів 140X17H4 (1) і 140X14N2T2Ю2 (2) у рухомій краплі 3%-го розчину NaCl.

Таким чином, визначення електродного потенціалу захисних покриттів у високопровідному корозивному середовищі є малоінформативною характеристикою щодо мікроелектрохімічної гетерогенності покриттів. У даному випадку визначається компромісний потенціал, який формується усіма компонентами покриття. Використання розчину МЕХ є набагато інформативнішим у даному випадку.

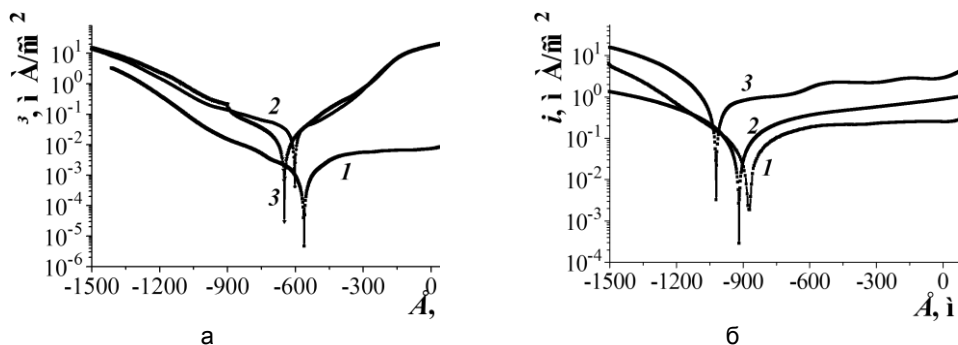


Рис. 5 Поляризаційні криві електродугових покриттів, напилених на нержавну сталь, зняті після 1 год (а) і 192 год (б) витримки у 3 %-му розчині NaCl.
 1 – сталь 08X18H10T; 2 – покриття 140X17H4;
 3 – покриття 140X14H2T2Ю2.

Таблиця 3

Електрохімічні характеристики ЕДМ покриттів з підвищеним вмістом хрому

Покриття	$E_{ст}, мВ$		$i_{кор.}, мА/см^2$	
	На нержавній основі		На сталі Ст3	
<i>1 год</i>				
140X17H4	-450	0,0137	-440	0,0121
140X14H2T2Ю2	-390	0,00672	-425	0,00158
Основа	-350	0,000336	-540	0,052
<i>24 год</i>				
140X17H4	-520	0,0245	-394	0,0185
140X14H2T2Ю2	-440	0,01285	-520	0,0276
Основа	-375	0,002203	-610	0,078
<i>96 год</i>				
140X17H4	-505	0,091	-442	0,024
140X14H2T2Ю2	-422	0,034	-440	0,0627
Основа	-410	0,00471	-630	0,118
<i>192 год</i>				
140X17H4	-510	0,0158	-470	0,122
140X14H2T2Ю2	-380	0,0964	-370	0,00212
Основа	-440	0,01548	-640	0,782

За характером поляризаційних кривих (рис. 5) можна зробити висновок, що досліджувані покриття за корозійною поведінкою в початковий період корозії (1 год.) суттєво не відрізняються між собою, хоча густина струмів корозії у покриття 140X17H4 вища, ніж у 140X14H2T2Ю2 (табл. 3).

Зі збільшенням часу експозиції зразків у корозивному середовищі до 192 год проявляється чіткіша різниця в електрохімічній поведінці покриттів. Густина струмів корозії 140X14H2T2Ю2 у ~ 6 разів вища проти покриття 140X17H4, яке однорідніше за хімічним складом. Характерним є також те, що зі збільшенням часу експозиції покриттів у корозивному середовищі зростає область існування пасивного стану, що чітко відбито на анодних вітках поляризаційних кривих. Для обох покриттів притаманна катодна поляризація зі змищенням потенціалу у від'ємний бік понад -110 мВ.

Збільшення часу експозиції сталі 08Х18Н10Т, а також покриттів у корозивному середовищі практично не впливає на зміну стаціонарного електродного потенціалу покриттів, а стаціонарний потенціал сталі 08Х18Н10Т змістився на 90 мВ у від'ємну область. У початковий момент експозиції зразків у корозивному середовищі струми корозії покриттів були майже на порядок вищими, ніж для сталі 08Х18Н10Т. Але вже через 192 год за цією характеристикою сталь і покриття 140Х17Н4 практично не відрізнялися. Що стосується більш легovanого покриття (140Х14Н2Т2Ю2), воно за корозійною тривкістю помітно поступається сталі 08Х18Н10Т та покриттю 140Х17Н4, що пов'язано з його більш неоднорідним хімічним складом.

Поляризаційні криві покриттів, нанесених на вуглецеву сталь, показують (рис. 6), що відбувається незначне зміщення стаціонарного електродного потенціалу покриття 140Х17Н4 у від'ємнішу область, а потенціал покриття 140Х14Н2Т2Ю2, як і на нержавній сталі, спочатку зсувається також у від'ємний бік, а через 192 год знову стає додатнішим (табл. 4).

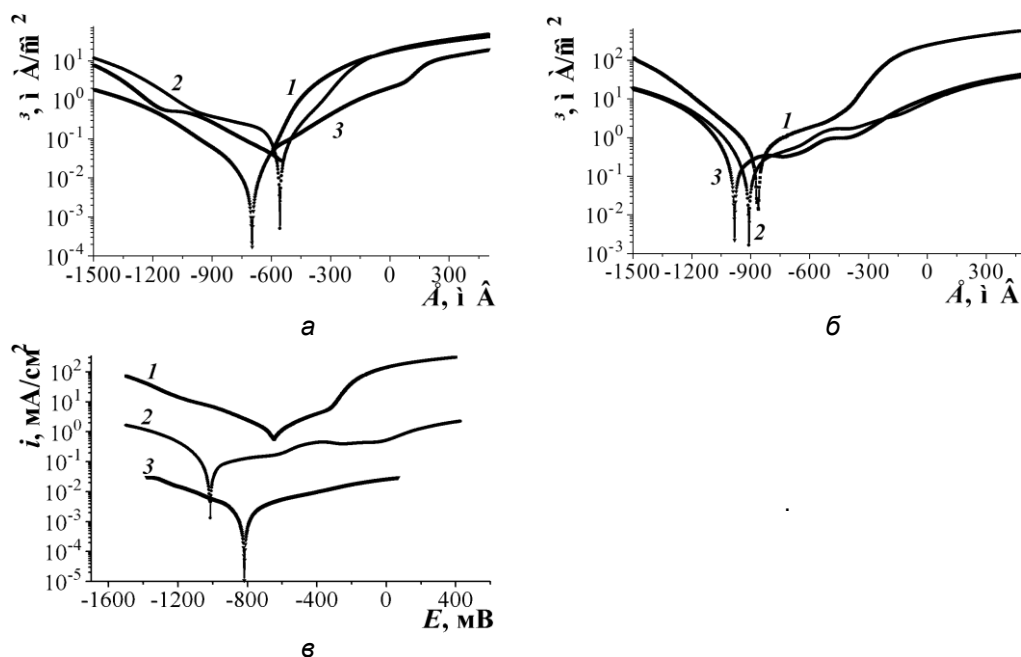


Рис. 6. Поляризаційні криві вуглецевої сталі Ст3 (1) і покриттів 140Х17Н4 (2) і 140Х14Н2Т2Ю (3), зняті після 1 год (а), 24 год (б) і 192 год (в) витримки у 3 %-му розчині NaCl.

Корозійна тривкість покриття 140Х17Н4 у початковий момент також є нижчою, як і для покриттів на нержавній сталі, і залишилась такою практично протягом усього часу випробувань. Покриття 140Х14Н2Т2Ю2 кородує повільніше (рис. 6).

Підсумовуючи результати випробувань покриттів, напилених на вуглецеву сталь Ст3, можна сказати, покриття незначно зсувають стаціонарні електродні потенціали у додатну область проти сталі Ст3, але суттєво підвищують опір до корозійного руйнування.

Деяко відмінну поведінку досліджуваних покриттів на нержавній і вуглецевій сталях можна пояснити, очевидно, тим, що внаслідок нерівномірного хімічного складу та поруватості покриттів корозивне середовище поступово

проникає через покриття та утворює гальванопари з елементами покриттів і нерозчинними продуктами корозії, які мають різною провідністю і тому по-різному забивають пори у покриттях, стаючи бар'єром між металом і середовищем і зменшуючи швидкість корозії металу основи або, за їх неоднорідності, сприяючи локалізації корозійних процесів. Також не всюди дотримуються необхідні умови корозійнотривких покриттів щодо оптимального хімічного складу [2-3]. У деяких точках поверхні покриття 140X14H2T2Ю2 на нержавній сталі є підвищений вміст титану за рахунок основи.

Таким чином, запропоновані нами покриття з підвищеним вмістом хрому можна застосовувати для протикорозійного захисту та одночасно, як показали виконані у ФМІ випробування, для підвищення зносотривкості сталей.

Висновок

Електродугові покриття 140X17H4 і 140X14H2T2Ю з підвищеним вмістом хрому майже на порядок знижують густину струмів корозії вуглецевої сталі, є приблизно сумірні за корозійною тривкістю з нержавною сталлю 08X18H10T і придатні для захисту штоків запірної арматури парових котлів, які експлуатуються за умов підвищених температур і абразивного зношування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Порошковая металлургия и напыленные покрытия : учеб. для вузов / В. Н. Анциферов, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин [и др.]. – М. : Металлургия, 1987. – 792 с.
2. Електродугові відновні та захисні покриття / В. І. Похмурський, М. М. Студент, В. М. Довгунік [та ін.] ; Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка. – Л., 2005. – 192 с.
3. Хома М. Корозійно-електрохімічні властивості та витривалість поверхнево-зміцнених алюмінієвих сплавів / М. Хома, В. Винар, А. Наконечни // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. – 2006. – № 5, т. 1. – С. 48-54.
4. Хома М. Вплив пошкоджень на мікроелектрохімічну гетерогенність металів / М. Хома, М. Чучман, Г. Олійник // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. – 2006. – № 5, т. 1. – С. 55-58.
5. Засади створення корозійнотривких електродугових покриттів із порошкових дротів / В. Похмурський, М. Студент, Т. Ступницький, Н. Червінська, А. Кондир // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. – 2012. – № 9, т. 2. – С. 600-605.