

Корозійна стійкість комплексних титаноалітованих та хромотитаноалітованих покриттів на сталі У8А

І. С. Погребова, кандидат хімічних наук, професор

Т. В. Лоскутова, кандидат технічних наук, доцент, LoskTV1@bigmir.net

В. Г. Хижняк, доктор технічних наук, професор

Р. М. Редько

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ

Досліджено вплив титаноалітованих і хромотитаноалітованих покриттів та інгібіторів корозії на корозійну стійкість сталі У8А, які рекомендовані для використання в різних агресивних середовищах.

Ключові слова: *корозія, захисні покриття, фазовий склад, захисні плівки, інгібітори, дифузія.*

Підвищення експлуатаційних характеристик виробів зі сталей можливо при їх хіміко-термічній обробці, що зумовлено зміною фазового, хімічного складу, структури та властивостей поверхневих шарів [1 – 4]. Значний інтерес викликають при цьому комплексні дифузійні шари і, особливо, титаноалітовані та хромотитаноалітовані покриття.

Метою роботи є отримання на поверхні сталі У8А комплексних багат шарових покриттів за участю титану, хрому та алюмінію; дослідження їх фазового, хімічного складу, структури, мікротвердості та корозійної стійкості.

Титаноалітування сталі У8А проводили в спеціальному контейнері, протягом 2 год, з насичуючої порошкової суміші складу (мас, %): Al – 10, Ti – 60, Al₂O₃ (інертна речовина) – 26, NH₄Cl (активатор) – 4. Хромотитаноалітування здійснювали шляхом титаноалітування попередньо хромованої сталі У8А. Хромування проводили газовим способом в закритому реакційному просторі, при зниженому тиску активної газової фази, температурі 1050 °С, протягом 4 годин. В якості вихідних реагентів використовували порошок хрому та чотирихлористий вуглець. Наступне титаноалітування здійснювали за режимом, який наведений вище.

Фазовий, хімічний склад та будову покриттів досліджували металографічним, рентгенофазовим, мікрорентгеноспектральним та дюрOMETричним методами аналізу. Корозійне випробування проводили масOMETричним методом за стандартною методикою при температурі 25 °С

Структура і фізико-механічні властивості

в агресивних середовищах: технічній воді, 3 % NaCl, 10 % CH_3COOH , 5 % H_2SO_4 та 5 % H_2SO_4 з органічними та неорганічними інгібіторами корозії. Корозійну стійкість сталі та покриттів оцінювали масометричним показником корозії K_m , ($\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$), захисну дію покриттів та інгібіторів – коефіцієнтом гальмування корозії (γ) та ступеню їх захисту (Z) [5]. Електрохімічну поведінку сталі і сталі з покриттями досліджували методом зняття поляризаційних кривих на потенціостаті ПИ-50-1.1 в потенціодинамічному режимі з використанням програматора ПР-8.

Результати досліджень фазового, хімічного складу, товщини та мікротвердості покриттів, які були отримані в дійсній роботі, наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Фазовий, хімічний склад та властивості покриттів на сталі У8А

Вид обробки, температура, °С; час насичення, год	Фазовий склад	Періоди гратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа	Хімічний склад, мас. %
Титаноалітування, 1050, 4	$\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$	a:1,1290	15,0-19,0	9,0-10,0	Al : 9,5; Ti : 68,9; Fe : 21,3
	TiC	a:0,4320- 0,4322	10,5-12,0	32,0-33,0	Al : 0-0,6; Ti : 76,0-74,3; Fe : 2,4-4,6
	$\text{Fe}\alpha(\text{Al})$	a:0,2871	40-45	3,0-2,5	Al : 7,2-7,1; Ti : -; Fe : 89,9-90,7
Хромування 1050, 4 з наступним титаноалітуванням 1050, 4	Ti_3Al	a:0,5650 b:0,5650 c:0,4576	11,0-12,5	5,8-10,0	Al: 10,9-8,98; Ti: 47,01-44,9; Cr: 28,74-32,9; Fe: 13,35-13,22
	Cr_2Ti	a:0,6948			Al : 5,73; Cr: 66,04; Fe : 3,89; Ti: 24,34
	TiC	a: 0,4328	5,5-6,0	30,0-34,0	Al: 0,16-0,12; Ti : 79,83-80,0; Cr : 0,26; Fe : 0
	Cr_{23}C_6	a: 1,0665	13,0-14,0	22	Al : 0,12-0,03; Cr : 80,04-0,98; Fe : 19,77-8,88
	Cr_7C_3	a: 0,689 b: 1,2421 c: 0,4532		14	

Структура і фізико-механічні властивості

Порівняння даних корозійних випробувань показують (табл. 2), що корозійна стійкість сталі У8А і сталі з дослідженими покриттями залежить від типу дифузійних шарів, природи агресивного середовища та часу досліджень. Так, швидкість корозії сталі У8А і сталі з покриттями зростає при переході від технічної води та 3 % NaCl до 10 % CH₃COOH і, особливо, 5 % H₂SO₄. Титаноалітовані і хромотитаноалітовані покриття приблизно однаково гальмують швидкість корозії сталі в технічній воді (значення γ відповідно складають 4,8 і 5,89) і в 3 % NaCl (γ відповідно дорівнюють 2,41 і 2,9). У 5 % H₂SO₄ захисна дія хромотитаноалітованого покриття декілька менша, ніж титаноалітованого, але це покриття виявляє значно більшу захисну дію, ніж титаноалітоване у 10 % CH₃COOH і забезпечує ступінь захисту від корозії сталі 98 %. Зі збільшенням часу корозійних досліджень (з 48 до 386 год) швидкість корозії сталі і сталі з покриттями в технічній воді, 3 % NaCl та 10 % CH₃COOH зменшується, а у 5 % H₂SO₄ –

Таблиця 2

Корозійна стійкість сталі У8А та сталі з титаноалітованим та хромотитаноалітованим покриттями в різних агресивних середовищах при 25 °С

Розчин	Сталь У8А	Ti - Al		Cr - Ti - Al	
	K _m , (г/м ² ·год)	K _m , (г/м ² ·год)	γ	K _m , (г/м ² ·год)	γ
Технічна вода	0,073 (I)	0,0110 (II)	4,8	0,018 (I)	4,06
	0,053 (II)			0,009 (II)	5,89
	0,052 (IV)			0,005 (IV)	10,4
3% NaCl	0,1296 (II)	0,054 (II)	2,41	0,044 (II)	2,9
10% CH ₃ COOH	11,501 (I)	1,09 (I)	10,53	0,297 (I)	38,72
	9,29 (III)	1,05 (II)	8,82	0,167 (III)	55,63
	9,25 (IV)			0,533 (IV)	17,355
5% H ₂ SO ₄	129 (I)	4,78 (I)	26,98	12,600 (I)	10,238
	197,38 (II)	27,04 (II)	7,3	32,250 (II)	6,12
5% H ₂ SO ₄ + катапін	3,184 (II)	-	-	2,284 (I)	56,479*
				3,98 (II)	49,49*
5% H ₂ SO ₄ + тіосечовина	1,205 (II)	-	-	2,747 (I)	46,96*
				1,636 (II)	120,65*
5% H ₂ SO ₄ + ДПХ	0,519 (II)	-	-	1,36 (I)	94,85*
				1,45 (II)	136,12*

Примітки: 1. Тривалість досліду (год): 48 (I), 93 (II), 144 (III), 386 (IV).

2. Концентрація інгібіторів становить 3 г·л⁻¹.

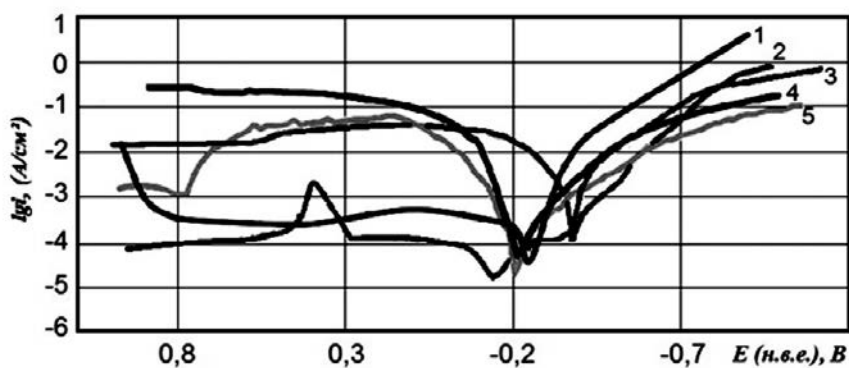
3. Значення γ відповідають захисній дії покриття у неінгібованих розчинах, значення γ^* – комбінованому захисту сталі покриттями та інгібіторами.

ДПХ – високоефективний комбінований інгібітор (захист в односольових системах)

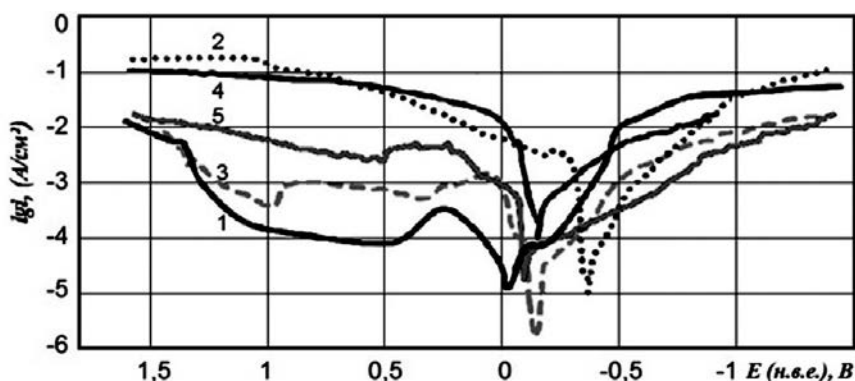
Структура і фізико-механічні властивості

зростає. Такий вплив часу на швидкість корозійного руйнування пояснюється самогальмуванням корозійних процесів в технічній воді та розчинах 3 % NaCl і 10 % CH_3COOH важкорозчинними продуктами корозії, а в 5 % H_2SO_4 – розвиненням з часом площі поверхні зразків та утворенням гальванічної пари «залізо основи – покриття»

Із аналізу електрохімічних досліджень витікає, що корозія сталі і сталі з отриманими покриттями у 3 % NaCl протікає з кисневою деполаризацією, у 5 % H_2SO_4 – з водневою, а в 10 % CH_3COOH спряженими катодними реакціями корозійного процесу є відновлення кисню та виділення водню. Нанесення на поверхню сталі покриттів призводить до зміни поляризації катодних і анодних реакцій цих корозійних процесів (рисунок), що зумовлено впливом на їх протікання утворених захисних плівок або компонентів дифузійних шарів покриттів.



а



б

Поляризаційні криві сталі У8А, титаноалітованої та хромотитаноалітованої покриттів на сталі У8А в розчині 5 % H_2SO_4 (а) і 10 % CH_3COOH (б).

Титаноалітовані та хромоалітовані покриття збільшують поляризацію катодної реакції корозії сталі у 10 % CH_3COOH , і вплив їх на швидкість цієї реакції підвищується при переході від титаноалітованих до хромотитаноалітованих. Це пов'язано утворенням на поверхні покриттів захисної плівки з оксиду алюмінію, яка є бар'єром для протікання процесу відновлення кисню, лімітованого його дифузією. Але у 5 % H_2SO_4 вплив

цих покриттів на катодний процес корозії різний: титаноалітовані покриття підвищують перенапругу виділення водню на сталі, хромотитаноалітовані – знижують її. Така поведінка покриттів обумовлена різним впливом їх складових на протікання водневої реакції на сталі: зменшенням її швидкості завдяки наявності алюмінію, який має більш високу, ніж сталь, перенапругу водню, та збільшенням – за рахунок карбідів перехідних металів, на яких перенапруга водню зменшується при переході від карбідів титану до карбідів хрому [2].

Поряд з цим досліджені титаноалітовані та хромоалітовані покриття зменшують швидкість анодного розчинення сталі в цих розчинах як у їх активному стані, так і в області пасивації. Вплив хромотитаноалітованих покриттів на анодне розчинення сталі в 10 % CH_3COOH виявляється при цьому значно більшим, ніж титаноалітованих, що знаходиться у відповідності з корозійними випробуваннями (табл. 2). Останнє пояснюється більш високою хімічною стійкістю карбідів хрому, які є основними складовими хромотитаноалітованих покриттів.

Подальше підвищення корозійної стійкості сталі з досліджуваними покриттями в 5 % H_2SO_4 досягається шляхом введення в цей розчин інгібіторів корозії. Інгібітори – окисники, наприклад, KBrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, підвищують їх корозійну стійкість в 2,5 – 3,0 рази. Значно більшу захисну дію при корозії сталі і сталі з покриттями виявляють органічні інгібітори корозії, такі як катапін, тіосечовина, ДПХ (табл. 2). В комбінації хромотитаноалітованих покриттів з цими інгібіторами швидкість корозії сталі У8А в 5 % H_2SO_4 зменшується у 46,96 – 136,12 разів, ступень захисту їх від корозії досягає 97,90 – 99,27 %. Захисна дія досліджених органічних інгібіторів у відповідності з науковими підходами, запропонованими у роботах [1, 5], обумовлена їх адсорбцією на поверхні включень заліза, які є в поверхневих шарах покриттів, «заліковувань» їх дефектів і пор, вплив адсорбованих сполук на кінетику часткових реакцій процесу корозії.

Таким чином, використання титаноалітованих і хромотитаноалітованих дифузійних покриттів та їх комбінацій з інгібіторами корозії дає змогу підвищити корозійну стійкість вуглецевої сталі У8А у ряді агресивних середовищах: технічній воді, розчинах хлориду натрію, оцтової та сульфатної кислот. Встановлені антикорозійні властивості досліджених покриттів та їх комбінацій з інгібіторами корозії, значна товщина та висока мікротвердість отриманих дифузійних шарів дозволяє рекомендувати їх для використання в умовах одночасної дії агресивних розчинів та питомих навантажень.

Література

1. Лоскутова В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Горбатюк Р.М., Бочар І.Й. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. – Тернопіль: Лілея, 1998. – 144 с.
2. Хіміко-термічна обробка металів і сплавів. Довідник. Борисенко Г. В., Васильєв Л. А., Ворошнін Л. Г. та ін. М.: Металургія, 1981. – 424 с.
3. Земсков Г.В., Коган Р.Л. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 208 с.

4. Fox-Rabinovich G.S., Wilkinson D.S., Veldhuis S.C., Dosbaeva G.K., Weatherly G.C. Oxidation resistant Ti-Al-Cr alloy for protective coating applications // *Intermetallics*. – 2006. – № 14. – P. 189 – 197.
5. Погребова І.С. Інгібітори корозії металів: навчальний посібник. – К.: «Хай-Тек Прес», 2012. – 296 с.
6. Косолапова Т.Я. Карбиды. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.

References

1. Loskutova V.F., Hizhnyak V.G., Pogrebova I.S., Gorbatyuk R.M., Bochar I.Y. *Karbidni pokryttya na stalyah i tverdih splavah* (Carbide coatings for steels and solid alloys), Ternopil: Lileya, 1998, 144 p. [in Ukrainian].
2. Borisenok G. V., VasilEv L. A., Voroshnin L. G. *Himiko-termichna obrobka metaliv i splaviv* (Chemical and thermal treatment of metals and alloys). Moskva: Metallurgiya, 198, 424 p. [in Ukrainian].
3. Zemskov G.V., Kogan R.L. *Mnogokomponentnoe diffuzionnoe насыsichenie metallov i splavov* (Multicomponent diffusion saturation of metals and alloys). – Moskva: Metallurgiya, 1978, 208 p. [in Russian].
4. Fox-Rabinovich G.S., Wilkinson D.S., Veldhuis S.C., Dosbaeva G.K., Weatherly G.C., *Intermetallics*, 2006, No 14, pp. 189 – 197 [in English].
5. Pohrebova I.S. *Inhibitory korozii metaliv* (Inhibitors of corrosion of metals), Kyiv: Khai-Tek Pres, 2012, 296 p. [in Ukrainian].
6. Kosolapova T.Ya. *Karbidyi* (Carbides), Moskva: Metallurgiya, 1968, 300 p. [in Russian].

Одержано 23.01.19

И. С. Погребова, Т. В. Лоскутова, В. Г. Хижняк, Р. М. Редько

Коррозионная стойкость комплексных титаноалитованных и хромотитаноалитованных покрытий на стали У8А

Резюме

Исследовано влияние титаноалитованных и хромотитановоалитованных покрытий и ингибиторов коррозии на коррозионную стойкость стали У8А, которые рекомендованы для использования в различных агрессивных средах.

Ключевые слова: коррозия, защитные покрытия, фазовый состав, защитные пленки, ингибиторы, диффузия.

I. S. Pogrebova, T. V. Loskutova, V. G. Hizhnyak, R. M. Redko

Corrosion resistance of complex titanium-aluminized and chromotitanium-aluminized coatings on У8А steel

Summary

The effect of titanium-aluminized and and chromotitanium-aluminized coatings and corrosion inhibitors on the corrosion resistance of У8А steel, which are recommended for use in various corrosive environments, has been investigated.

Keywords: corrosion, protective coatings, phase composition, protective films, inhibitors, diffusion.