COMBINED PROTECTION OF CARBON STEELS BY DIFFUSION COATINGS WITH Ti, Cr, Al AND CORROSION INHIBITORS

Pogrebova I.S, Loskutova T.V, Khyzhnyak V.G, Bobina M.M, Yaresko A.R

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine

The effect of diffusion coatings based on Ti, Al and Cr, Ti, Al produced by the proposed technology on the corrosion resistance of U8A steel (GOST 2283) at 20 ^{0}C in a solution of sulfuric, octopic, citric, formic and lactic acid has been researched. The relationship between corrosion resistance and protective properties of coatings with the chemical, phase composition of diffusion layers and the conditions of corrosion processes has been revealed. Using electrochemical methods, the mechanism of protective effects of coatings has been researched. The possibility of increasing their protective properties by inhibitors of corrosion has been demonstrated.

КОМБІНОВАНИЙ ЗАХИСТ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ ДИФУЗІЙНИМИ ПОКРИТТЯМИ ЗА УЧАСТЮ Ti, Cr, Al ТА ІНГІБИТОРАМИ КОРОЗІЇ

Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Бобіна М.М., Яресько А.Р.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, пр.Перемоги, 37, корп.№9, 01056

Сучасний стан науки і промисловості, розробка нових і модернізація існуючих технологій пред’являють високі вимоги до конструкційних матеріалів і, насамперед, до сталей [1-5]. Нанесення на поверхню сталевих виробів дифузійних покриттів дає можливість придати їм високий комплекс фізико-хімічних властивостей, що дозволяє підвищити надійність та довговічність металевого обладнання і забезпечити економію матеріальних та енергетичних ресурсів [1-5].

Останні десятиріччя в Україні і за її межами у ряді науково-дослідних центрів проводяться інтенсивні дослідження, присвяченні розробці нових прогресивних дифузійних покриттів, спроможних виявити високі захисні властивості у різних умовах експлуатації металевих виробів. Дослідженнями, проведеними багатьма авторами, встановлено, що багатокомпонентні покриття за участю карбідів, нітридів, оксидів, інтерметалідів перехідних металів та алюмінію за низкою фізико-хімічних властивостей перевищують покриття за участю одного карбідоутворюючого елемента. Змінюючи хімічний, фазовий склад і структуру дифузійних покриттів, можна значно підвищити хімічний опір сталевих виробів агресивному середовищу, а також механічним навантаженням, які виникають в різних умовах їх експлуатації.

До вельми простих, ефективних та економічно доцільних методів антикорозійного захисту металів відноситься також застосування інгібіторів корозії. На сьогодні в Україні існує досить велика кількість інгібіторів корозії і протикорозійних засобів захисту металів на їх основі. Сумісне використання дифузійних покриттів та інгібіторів корозії, розроблених для того чи іншого агресивного середовища, дозволяє в ряді випадків значно підвищити ефективність антикорозійного захисту сталей і забезпечити надійність їх використання у різних умовах перебігу корозійних процесів.

У дійсній роботі досліджували вплив дифузійних покриттів за участю титану, хрому та алюмінію та їх комбінації з інгібіторами корозії на корозійну стійкість вуглецевих сталей в водних агресивних середовищах.

1.Експериментальна частина

Покриття наносили на вуглецеву сталь У8А (вміст вуглецю 0,85 % мас.), яку можно використовувати як в якості інструментального матеріалу, так і конструкційного матеріалу в парах тертя в агресивних середовищах [6]. Комплексне титаноалітування проводили порошковим методом в контейнерах з плавким затвором в наступній суміші: порошків Ti (40%), Al (15%), NH_4Cl (5%), Al_2O_3 (40%) при температурі 1050ºС на протязі 4 годин. Частину зразків

перед титаноалітуванням піддавали газовому хромуванню за методикою [1]. Рентгенофазовий аналіз проводили на установці ДРОН УМ1 у мідному монохроматизованому випромінюванні. Дифрактограми обробляли за допомогою програми Powder Cell 2.2. Хімічний склад покриттів визначили на скануючому електронному мікроскопі Jeol JSM – 6490LV зі спектрометром. Мікроструктурні дослідження проводились на оптичному мікроскопі Neophot 7. Товщину і мікротвердість покриттів визначили на приладі ПМТ – 3.

Корозійні випробування проводили масометричним методом за стандартною методикою при температурі 25 ^{0}C у розчинах оцтової, мурашиної, лимонної кислот, адипінової та сульфатної кислот. В якості інгібіторів корозії досліджували Нітрогенвмісні органічні сполуки: N-децил-3-оксіпіридиній хлорид (інгібітор КПИ-1), тетраетиламоній йодид, N-ацилметилпіридиній галогеніди та суміші на їх основі, промислові інгібітори катапін, бензотриазол – поверхневоактивні речовини (ПАР) катіонного типу: монометилолтіосечовину (КПІ-2) - ПАР аніонного типу, неорганічні сполуки: KJO_3, $KBrO_3$, $(NH_4)_2MoO_4$, які широко використовують в якості інгібіторів- пасиваторів, та суміші на їх основі. Електрохімічну поведінку сталі і сталі з покриттям досліджували методом вольтамперометрії на потенціостаті ПИ-50-І в потенціодинамічному режимі з використання програматора ПР-8.

2. Результати досліджень та їх обговорення

Встановлено, що на поверхні зразків, отриманих при комплексному насиченні титаном та алюмінієм, утворюється структура, яка складається з трьох шарів. На поверхні розташовано шар на основі сполуки типа Ti_4Fe_2O, безпосередньо під ним шар на основі карбіда титана TiC, між яким і основою – стовбчасті кристали шару на основі α-Fe(Al). Загальна товщина титаноалітованого покриття складає 25,5-31,0 мкм, товщина перехідної зони – 40,0-45,0 мкм. При хромуванні сталі У8А формується покриття з участю карбідів Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$ та σ-фази. Титаноалітувння попередньо хромованої сталі призводить до формування на зовнішній стороні покриття шару на основі

сполук Ti_3Al, Cr_2Ti. Під ним розташовано шари карбіда титана TiC та карбідів хрома $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3. Загальна товщина покриття попередньо хромованої титаноалітованої сталі У8А складає 29,5-32,5 мкм.

Мікрорентгеноспектральним аналізом досліджено хімічний склад покриттів отриманих титаналітуванням та хромуванням з наступним титаноалітуванням (хромотитаноалітуванням). Визначено, що кількість алюмінію в поверхневих шарах в обох покриттях приблизно однаковий і складає 9,5; 10,9-8,98%мас, відповідно. Проте, значно відрізняються за вмістом заліза, що становить 21,3%мас; 13,35%мас., відповідно. Вміст титану в покриттях становить - 68,9; 47,01-44,9, відповідно. Окрім того, покриття за участю хрому містять в поверхневому шарі 28,74-32,9%мас. хрому. Мікротвердість поверхневих шарів в обох покриттях досить висока і становить 5,8-10,0ГПа.

Аналіз даних корозійних та електрохімічних досліджень, проведених у дійсній роботі і отриманих також в роботах [7, 8], показує, що корозійна стійкість досліджуваних дифузійних покриттів залежить як від хімічного, фазового складу та будови дифузійних шарів, так й від природи і концентрації кислоти, часу корозійних випробувань та наявність в розчинах інгібіторів. Так, корозійна стійкість сталі У8А значно зменшується при переході від 5% H_2SO_4 до 20% розчину лимонної кислоти, 10 % розчині мурашиної та оцтової кислоти і, особливо, до 10% розчину молочної кислоти та 1,5% розчину адипінової кислоти (табл.). В аналогічному напрямку (за винятком молочної кислоти) змінюється у розчинах кислот корозійна стійкість досліджуваних покриттів.

Така селективність корозійної стійкості як необробленої сталі, так і сталі з нанесеним на її поверхню покриттям пов’язана із різним характером деполяризації корозійних процесів у розчинах цих кислот та вибірковим впливом їхніх аніонів та швидкістю анодного розчинення матеріалів. У розчинах H_2SO_4 корозія сталі і сталі з покриттям протікає з водневою деполяризацією, у розчинах лимонної (pH 1), мурашиної та молочної кислот

(pH 2) – із змішаною воднево-кисневою, у розчині оцтової та адипінової кислоти (pH 4) – з переважно кисневою деполяризацією. Природа аніона кислоти також суттєво впливає на швидкість анодного розчинення сталі і сталі з покриттям в їх активному та пасивному стані. Так, при переході від розчину сульфатної кислоти до розчинів досліджуваних органічних кислот спостерігається значне зменшення анодного струму розчинення хромотитаноалітованого покриття в активній області та в області пасивного стану. Схильність покриттів до пасивації у розчинах органічних кислот підвищується при переході від лимонної до молочної, мурашиної та оцтової кислот, що корелює з їхньою корозійною стійкістю у цих кислотах. З підвищенням часу корозійних випробувань швидкість корозії сталі у розчині H_2SO_4 сильно збільшується, що обумовлено помітним розвиненням поверхонь кородуючих зразків. Для сталі у розчині оцтової кислоти і сталі з покриттями в розчинах оцтової та адипінової кислот приблизно після 150 годин випробувань спостерігається деяке гальмування корозійного процесу продуктами корозії. Але після більш тривалих корозійних випробувань (більше 600 годин) швидкість корозії дифузійних покриттів різко зростає і відбувається часткове відшаровування покриття, що обумовлено утворенням гальванічної пари «залізо основи - покриття».

Нанесення на поверхню сталі дифузійних покриттів за участю титану і алюмінію або титану, хрому та алюмінію у більшості випадків призводить до підвищення її корозійної стійкості у розчинах кислот. У розчинах органічних кислот позитивний вплив покриттів на швидкість корозії сталі в декілька разів підвищується при переході від титаноалітованих до хромотитаналітованих. Останнє пояснюється утворенням на поверхні покриттів бар'єрного шару з карбідів хрому, що забезпечує меншу кількість заліза, яке інтенсивно розчиняється у кислотах, в приповерхневому шарі покриття. Встановлені захисні властивості хромотитаналітованих покриттів у розчинах органічних

кислот поступово зростають від 11,18 до 95 % при переході від молочної до лимонної, оцтової та мурашиної та особливо адипінової кислоти.

Підвищення корозійної стійкості сталі з досліджуваними покриттями у перший час корозійних випробувань пов'язано з на наявністю у їх поверхневих шарах сполук типа Fe_2Ti_4O (титаноалітоване покриття), або сполуки Ti_3Al (хромотитаноалітоване покриття) алюмінію, який виявляє високу корозійну стійкість у багатьох органічних кислот [9]. З підвищенням часу корозійних випробувань (від 48 до 406 годин) захисна дія хрототитаноалітованого покриття спочатку підвищується (γ зростає з 39 до 65), а потім поступово зменшується (γ=9,3), в той час, як у розчині адипінової кислоти, весь час поступово зростає (γ= 38,5). Це обумовлено поступовим розчиненням поверхневих шарів покриттів і різною хімічною стійкістю їх карбідних шарів у цих кислотах. Вплив хромотитаноалітованих покриттів на анодне розчинення сталі при цьому виявляється більшим, ніж титаноалітованих, що знаходиться у відповідності з даними корозійних випробувань.

У 5% розчині H_2SO_4 хромотитаноалітовані покриття також більш, ніж тітаноалітовані гальмують анодне розчинення сталі в активній області і в області їх пасивного стану, але в меншому ступені (завдяки наявності карбідів хрому) гальмують катодну реакцію виділення водню. З підвищенням часу корозійних випробувань (з 24 до 93 годин) захисна дія досліджуваних покриттів в сульфатній кислоті значно зменшується, що обумовлено утворенням гальванічної пари «залізо - покриття».

Подальше підвищення захисної дії титаноалітованих і хромотитаноалітованих покриттів досягається шляхом введення у розчин кислот органічних і неорганічних інгібіторів корозії та деяких їх сумішей. Досліджені інгібітори-окисники $KBrO_3$, $(NH_4)_2MoO_4$ (у концентрації 4 $г \cdot л^{-1}$) практично не впливають на корозію сталі у 5% H_2SO_4 і лише у 1,5-2,5 разів підвищують корозійну стійкість титаноалітованих покриттів. Найбільшу ефективність серед сполук цього типу виявляє комбінація 2 $г \cdot л^{-1}$ бензотриазолу

і 3 г·л$^{-1}$ KIO_3, в присутності якої коефіцієнт гальмування корозії хромотитаноалітованого покриття у 5% H_2SO_4 складає 62,86, а ступінь комбінованого захисту цим покриттям та інгібітором досягає 98,41%.

Значну захисну дію при кислотній корозії сталі і сталі з покриттям у 5% H_2SO_4 виявляють, насамперед, Нітрогенвмісні органічні сполуки (КПИ-1, катапін, деякі N-ацилметилпіридиній галогеніди, тетраетіламоній йодид) та суміші на їх основі. Дія таких органічних інгібіторів корозії, як було показано нами [10], обумовлена їх адсорбцією на поверхні включень, що є у поверхневих шарах покриттів, «заліковуванням» утворених в них дефектів і пор, впливом адсорбованих частинок на реакції корозійних процесів. Аналіз ефективних зарядів атомів таких інгібіторів показує, що найбільш ймовірним центром їх адсорбції є гетерокільце, яке забезпечує їх адсорбцію за рахунок π-електронних зв'язків гетероатому з адсорбатом і електростатичної взаємодії позитивно зарядженого атому Нітрогену, що з поверхнею метала негативно заряджена. Такі сполуки відносяться до інгібіторів корозії енергетичного типу, які виявляють найбільшу захисну дію при корозії з водневою деполяризацією за рахунок виникнення при їх адсорбції позитивного адсорбційного стрибка потенціала. На першому етапі корозійних випробувань вони здатні адсорбуватись на поверхні включень в поверхневих шарах покриття на частинках заліза та алюмінію, які мають негативний заряд в шкалі Антропова [10]. На останніх етапах протікання корозії досліджені інгібітори адсорбуються також на поверхні заліза основи, що дозволяє їм загальмовувати роботу гальванічної пари «залізо основи- покриття».

В розчинах органічних кислот, наприклад, 10% оцтової, корозія протікає з переважно кисневою деполяризацією, тому найбільшу ефективність виявляють інгібітори корозії блокувального типу (тіосечовина, КПИ-2), адсорбція яких на залізі протікає завдяки взаємодії неподіленої пари електронів Сульфуру з d-орбіталями атомів заліза. Однак, оскільки такі сполуки відносяться до ПАР аніонного типу, вони погано адсорбуються на поверхневих шарах покриття, яке

містить сполуки за участю алюмінію, й виявляють більш високу захисну дію після їх часткового розчинення - в розчинах кислот при більш довготривалих корозійних дослідженнях.

Таблиця. Корозійна стійкість вихідної сталі У8А та сталі з титаналітованим та хромотитаноалітованим покриттями в різних агресивних середовищах при 25 °С

Розчин	Сталь У8А	Ti-Al		Cr -Ti –Al	
	K_m,(г/м²·год)	K_m,(г/м²·год)	γ	K_m, (г/м²·год)	Г
10% оцтова кислота	11,501 (I) 9,29 (III) 9,25 (IV)	1,09 (I) 1,05 (II)	10,53 8,82	0,297 (I) 0,167 (III) 0,533 (IV)	38,72 (I) 55,63(III) 17,355
5% H_2SO_4	129 (I) 197,38 (II)	4,78 (I) 27,04 (II)	26,98 7,3	12,600 (I) 32,250 (II)	10,238(I) 6,12(II)
5% H_2SO_4 + Катапіна	2,320(I) 3,184 (II)	3,13(I) 3,13(II)	53,4(I) 53,4(II)	2,284 (I) 3,98 (II)	56,479*(I) 49,49*(II)
5% H_2SO_4 + КПИ-2	1,007(I) 1,205 (II)	3,362(I) 2,176(II)	27(I) 74(II)	2,747 (I) 1,245 (II)	46,96*(I) 130,67*(II)
5% H_2SO_4 + КПИ-1	0,55(I) 0,519 (II)	1,310(I) 1,40(II)	6,95(I) 133,74(II)	1,36 (I) 1,45 (II)	94,85*(I) 136,12*(II)
5% H_2SO_4 +ТЕАі	0,087(I) 0,112(II)	1,635(I) 1,185(II)	55,67(I) 160,2(II)	1,431(I) 1,055(II)	90,17(I) 187,1(II)
10%оцтова кислота	1,675(V)	-	-	0,289(V)	5,97(V)
10%молочна кислота	0,495(V)	-	-	0,439(V)	1,56(V)
10% мурашина кислота	3,644(V)	-	-	0,342(V)	10,21(V)
10%лимонна кислота	2,253(V)	-	-	0,904(V)	2,21(V)

Примітки: 1.Тривалість досліду (год): 48 (I), 93 (II), 144 (III), 386 (IV), 600(V).

2. Концентрація інгібіторів становить 3 г·л$^{-1}$, ТЕАі- тетраетіламоній іодид.

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

3. Висновки

Використання титаноалітованих і хромотитаноалітованих дифузійних покриттів та їх комбінацій з інгібіторами корозії дає змогу підвищити корозійну стійкість вуглецевої сталі У8А у сульфатній та ряді органічних 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] Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Горбатюк Р.М., Бочар І.Й. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. Тернопіль : Лілея, 1998. 144с.

[2] Хіміко-термічна обробка металів і сплавів. Довідник. Борисенок Г. В., Васильєв Л. А., Ворошнін Л. Г. та ін. М .: Металургія, 1981. -424 с.

[3] Britchi J.M., Olteanu M., Ene Niculae and Nita P. Diffusion layers with Ti and Ti+Al formed on 316L austenitic steel by a pack cementation procedure. Defect and diffusion forum vols. 2011.-P.13-19

[4] Fox-Rabinovich Wilkinson D.S., Veldhuis S.C., Dosbaeva G.K., Weatherly G.C. Oxidation resistance Ti – Al – Cr alloy for protective coating application Intermetallics. – 2006. – 14. – p.189 – 197.

[5]Харченко Н.А., Хижняк В.Г., Сігова В.І., Ультрадисперсні дифузійні карбонітридні покриття на сталях та твердих сплавах.Суми:СОУППО,2011.-112 с.

[6] М.И.Гольдштейн, С.В.Грачев, Ю.Г.Векслер Специальные стали.— М.: Металлургия, 1985. — 408 с.

[7] Лоскутова Т.В. Будова і захисні властивості комплексних хромотитаноалітованих дифузійних покриттів на сталі У8А. Наукові вісті "НТУУ"КПІ", №6,2015, С.38-46

[8] Погребова І.С., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г., Редько Р.М. Корозійна стійкість комплексних титаноалітованих та хромотитаноалітованих покриттів//МОМ.2019.-№1, с.16-21

[9] Жук Н. П. Курс теорії корозії та питаннями захисту металів / Н. П. Жук. – М.: Металургія, 1976, – 476 с.

[10] Погребова І.С. Інгібітори корозії металів: Навчальний посібник.-К.:»Хай-Тек Прес», 2012. – 296с.