

*Михайло СТУДЕНТ¹, Іван ЗІНЬ¹, Галина ВЕСЕЛІВСЬКА¹, Мар'яна ТИМУСЬ¹,
Тарас СТУПНИЦЬКИЙ¹, Олена КАРПЕНКО²*

**КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ПРОСОЧЕНОГО
ЕЛЕКТРОДУГОВОГО ПОКРИТТЯ 75X18P3C2 У СЕРЕДОВИЩАХ
РІЗНОЇ АГРЕСИВНОСТІ**

¹*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: okhota@ipm.lviv.ua*

²*Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79053*

*Mykhaylo STUDENT¹, Ivan ZIN¹, Halyna VESELIVSKA¹, Mariana TYMUS¹,
Taras STUPNYTSKYI¹, Olena KARPENKO²*

**CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF IMPREGNATED
ARC SPRAYED 75X18P3C2 COATING IN ENVIRONMENTS OF
DIFFERENT AGGRESSIVENESS**

¹*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: okhota@ipm.lviv.ua*

²*Department of Physics and Chemistry of Fossil Fuels
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine
3a, Naukova Str., Lviv, 79053, Ukraine*

ABSTRACT

The influences of impregnation of arc sprayed coating from cored wire Cr720 FeSi130 B₄C150 on his resistance to corrosion in slightly acidic medium and 3 % aqua solution of NaCl have been investigated. It was shown, that adding a small amount, such as 5 g/l, such inhibitors like Na₄P₂O₇·10H₂O and a new environmentally friendly surfactant SKR increases the degree of protection from 10 (for not inhibited Soluble) to 86 and 84%, respectively, in the presence 3% NaCl solution environment. It was found that the surface-active products biosynthesis (SKR) is able to inhibit corrosion of arc sprayed coating in 3% NaCl solution at the level of the known inorganic inhibitors.

KEY WORDS: *arc sprayed coating cored wire, emulsion with emulsols, inhibitors corrosio, degree of protection, corrosion resistance.*

Труби зі сталі марки 12Х1МФ часто застосовують у промисловості, зокрема для теплових станцій та в шахтному обладнанні (штоки гідроциліндрів). Для забезпечення високої зносостійкості поверхні виробів на них напилюють електродугові покриття. Проте цим покриттям властива висока хімічна гетерогенність та відкрита поруватість, яка дозволяє безперешкодно проникати агресивному середовищу та спричиняти корозію сталі під покриттям, що суттєво знижує довговічність деталей через небезпеку їх відшарування. Отож, підбір інгібіторів для підвищення корозійної тривкості поруватих електродугових покриттів на основі дешевих феросплавів шляхом їх просочування є перспективним і необхідним напрямком досліджень.

МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Покриття напиляли на трубу зі сталі 12Х1МФ діаметром 40 мм, яку попередньо піддали абразивно-струминній обробці корундом до шорсткості поверхні – R_z 40...45.

Для напилення покриття використовували порошок електродний дріт (ПД) 75X18P3C2 (Cr720 FeSi130 B₄C150) діаметром 2,2 мм. Оболонка наведених дротів виготовлена з низьковуглецевої сталі 0,8 кп із товщиною стінки 0,4 мм. Напилення здійснювали електрометалізатором ЭМ 17 за наступних параметрів: напруга на дузі – 32 В, сила струму – 130...150 А, з дистанції напилення – 200 мм. Для розпилу використовували повітря під тиском – 0,6 МПа. Вихідна товщина покриття після напилення становила 1,5 мм, а після шліфування – 1 мм.

Корозійно-електрохімічні властивості сталей досліджували у 3%-ій водній емульсії з емульсолу. Стандартний склад емульсолу, який використовують як робочу рідину у важко-навантажених гідроциліндрах різного призначення – 15...20 % аміни (триетаноламін); 25...35% жирні кислоти (олеїнова кислота); 10...20 % оксиетильовані жирні кислоти; 30...40 % олива мінеральна. Для поліпшення протикорозійних характеристик емульсолу в його склад вводили різні інгібітори корозії. Дослідження проводили в інгібованому емульсолі за наявності хлорид-вмісного середовища (3%-ий водний розчин NaCl) та синтетичного слабокислого дощу за температури $20 \pm 0,2$ °C у співвідношенні 1:1.

Серію досліджень ефективності органічних (натрій бензойнокислий (НБ) C₆H₅COONa), неорганічних (натрій кремнієвокислий (НБ) Na₂SiO₃·9H₂O, натрій фосфорнокислий (НФК) Na₄P₂O₇·10H₂O) інгібіторів корозії та поверхнево-активних речовин біологічного походження (біоПАР) (супернатант культуральної рідини (СКР)), проводили за їх концентрації 5 г/л. Додатково досліджували синергічні композиції біоПАР з фосфат цинком (Actirox) за його концентрації 0,6 г/л.

Характеристики корозійних процесів досліджували у потенціодинамічному режимі з використанням вольтамперометричної системи СВА-1Б-М. Швидкість зміни потенціалу складала 2 мВ/с. Вимірювання здійснювали за триелектродною схемою: робочий електрод – покриття на сталі 12Х1МФ, електрод порівняння – хлоридсрібний, допоміжний – платиновий. Швидкість корозії визначали, екстраполюючи лінійні ділянки поляризаційних кривих на потенціал корозії.

Ступінь ефективності інгібіторного захисту характеризували коефіцієнтом Z:

$$Z = [(i_1 - i_2)/i_1] \cdot 100$$

де i_1 , i_2 – густина струму в неінгібованому та інгібованому середовищах відповідно (мА/см²).

Робочу частину поверхні зразка виокремлювали циліндричними комірками площею 2 см².

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Проведено серію потенціодинамічних досліджень труби з напиленням із порошкового дроту (ПД) 75X1833C2 покриттям після його просочування 3%-ю емульсією з емульсолу в поєднанні з інгібіторами за присутності слабокислого середовища після експозиції 1 та 7 діб (рис. 1). Після 1 доби експозиції (рис. 1 а) виявлено зміщення електродного потенціалу і в катодну (за просочування 3%-ю емульсією з емульсолу в поєднанні з НС та НФК), і в анодну (в поєднанні зі СКР та НБ) зону. Так, у випадку НС та НФК зміщення електродного потенціалу в область негативніших значень пов'язане з руйнуванням оксидної плівки металу з подальшою активною дією на його поверхні корозійно активних компонентів середовища. Зсув в область позитивніших значень у випадку НБ та СКР є показником пасивації поверхні труби під покриттям. Тобто інгібування відбувається внаслідок формування певних захисних пасивних плівок.

За експозиції 7 діб характерним є зміщення електродного потенціалу в анодну зону в усіх досліджуваних інгібованих композиціях (рис. 1 б). Це свідчить про повну пасивацію поверхні труби під покриттям за просочення інгібованою емульсією у присутності слабокислого середовища. Тобто захисний механізм відбувається через закупорення бензоат-іонами поверхні з подальшим блокуванням її та утворенням шару захисної плівки у випадку натрію бензоату [1, 3]. Силікат, завдяки негативно зарядженим аніонам SiO₃²⁻ мігрує в анодні ділянки, де в достатній кількості іонізованих катіонів заліза, реагує з ними, утворюючи пасивні адсорбційні плівки. За великої кількості силікат-іонів плівки мають здатність поширюватись і на катодні ділянки [2, 3]. Окрім того, важливим позитивним фактором натрію силікату є те, що захисна плівка на сталі утворюється тільки за присутності на її поверхні оксидів заліза Fe₂O₃. Тобто, якщо система труба – напилене покриття – слабокисле середовище і прокородувала, силікат здатний утворити захисну плівку та запобігти подальшому руйнуванню сталі.

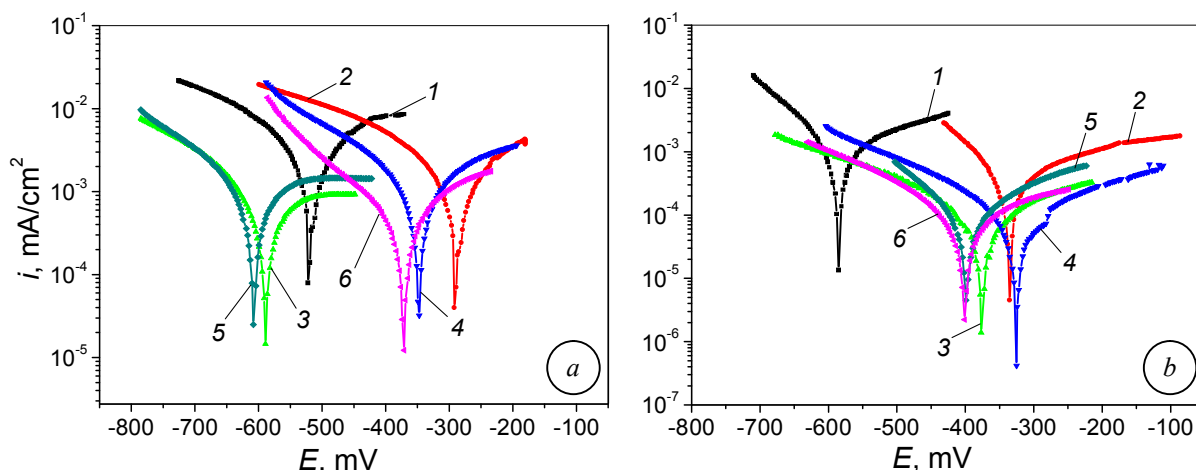


Рис. 1. Потенціодинамічні криві просоченого електродугового покриття у слабокислому дощі (I), експозиція 1 доба (а) та 7 діб (б): 2 – дощ + 3%-а емульсія з емульсолу; 3 – дощ + емульсія + НС; 4 – дощ + емульсія + НБ; 5 – дощ + емульсія + НФК; 6 – дощ + емульсія + СКР.

Fig. 1. Potentiodynamic curves of impregnated arc sprayed coating in a slightly acidic rain (I), immersion 1 days (a) and 7 days (b): 2 – rain + 3% emulsion with emulsols; 3 – rain + emulsion + SS; 4 – rain + emulsion + SB; 5 – rain + emulsion + SPD; 6 – rain + emulsion + CLS.

У склад захисної плівки входять відповідно заліза силікат FeSiO_3 , заліза гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який діє як бар'єр для проникнення кисню до поверхні.

Механізм захисної дії НФК та СКР полягає в їх адсорбції на поверхні металу з утворенням захисних плівок. У результаті доброї розчинності НФК у водних розчинах утворюються практично нерозчинні комплекси фосфату з залізом, які запобігають проникненню до поверхні труби під покриттям корозійно активних компонентів середовища.

Біодеградабельні поверхнево-активні речовини (біоПАР) є малорозчинними активними сполуками, які за донорно-акцепторним механізмом вступають у взаємодію з іонізованим металом. В результаті цього утворюються комплекси заліза з молекулою монорамноліпиду СКР. Окрім цього, функціональні групи біоПАР взаємодіють з катіоном заліза за хімічними властивостями карбонових кислот з утворенням сполуки – $(\text{RCOO})_3\text{Fe}$.

Часові експозиції (табл. 1) засвідчують ефективність інгібування 3%-ої емульсії з емульсолу досліджуваними інгібіторами за просочування та подальшому витримуванні в слабокислому середовищі.

Таблиця 1. Корозійна тривкість просоченого покриття за різного часу його експозиції у слабокислому середовищі

Table 1. Corrosion resistance of impregnated coating at different times its immersion in the environment exposure in a slightly acidic medium

τ , h	$i \cdot 10^{-4}$, mA/cm ²					
	дощ	дощ + емульсія	дощ + емульсія + інгібітор корозії			
			НС	НБ	НФК	СКР
3	9,1	4,5	7,2	3,99	1,23	3,2
24	8,2	3,63	1,65	1,91	1,01	2,18
144	10,1	2,9	1,3	1,7	0,98	0,75

За нетривалої витримки (3 год) вже прослідковується ефект інгібування. За більш тривалої експозиції найменші струми корозії характерні для інгібованих емульсій, які містили у своєму складі СКР. Тут струми корозії нижчі в 4 рази.

Оскільки вище наведені інгібітори добре зарекомендували себе в слабокислому середовищі, тому вони були досліджені в агресивнішому середовищі – 3%-му розчині NaCl. Адже відомо, що хлорид-іони виступають депасиваторами та провокують точкову корозію.

За експозиції 7 діб в 3%-му розчині NaCl після просочування інгібованим емульсолем електродні потенціали зміщені в анодну зону, що засвідчує формування на поверхні труби під покриттям пасивних плівок і блокуванні доступу хлорид-іонів до поверхні металу (рис. 2).

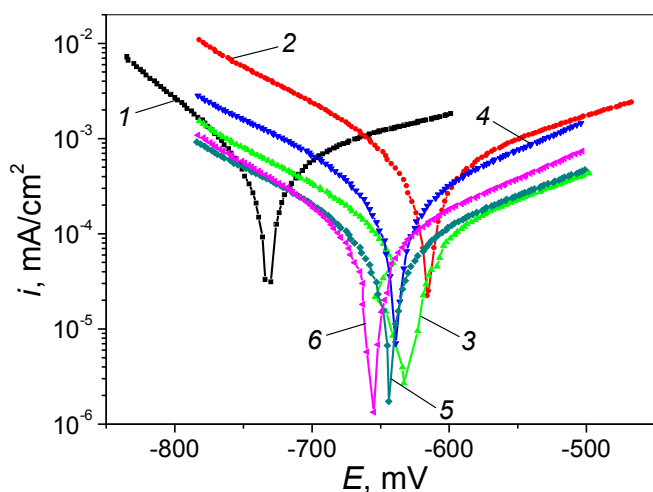


Рис. 2. Потенціодинамічні криві просоченого електродугового покриття у 3%-му розчині NaCl (1), експозиція 7 діб:

- 2 – NaCl + 3%-а емульсія з емульсолу;
- 3 – NaCl + емульсія + НС;
- 4 – NaCl + емульсія + НБ;
- 5 – NaCl + емульсія + НФК;
- 6 – NaCl + емульсія + СКР.

Fig. 2. Potentiodynamic curves of impregnated arc sprayed coating in 3% NaCl solution (1), immersion 7 days:

- 2 – NaCl + 3% emulsion with emulsols;
- 3 – NaCl + emulsion + SS;
- 4 – NaCl + emulsion + SB;
- 5 – NaCl + emulsion + SPD;
- 6 – NaCl + emulsion + CLS.

Доказом ефективності інгібування є визначені струми корозії (рис. 3) та розраховані на їх основі ступені захисту.

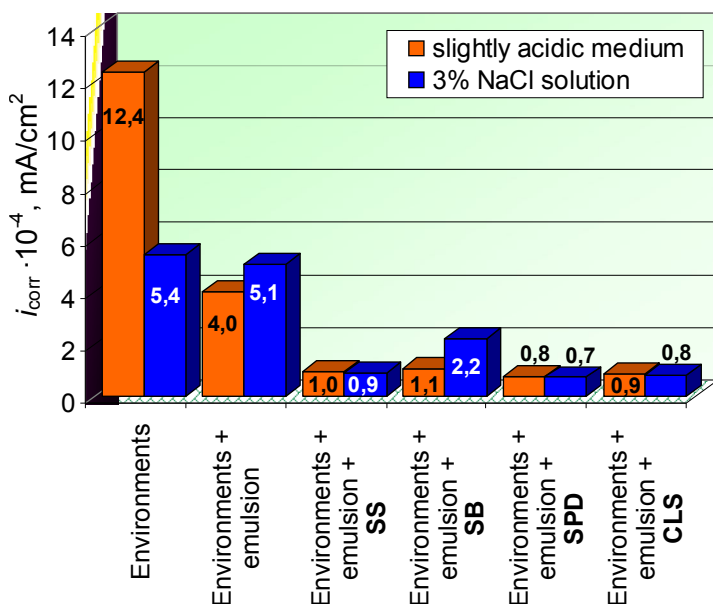


Рис. 3. Корозійна тривкість просоченого покриття у середовищах різної агресивності.

Fig. 3. Corrosion resistance of the impregnated coating in environments of different aggressiveness.

За просочування інгібованою емульсією з емульсолу та подальшій експозиції в хлорид-вмісному середовищі ступінь захисту високий за наявності СКР (84 %), НС (82 %) та НФК (92%) (рис. 3). Тобто формується певна адсорбційна плівка, яка запобігає проникненню хлорид-іонів і блокує іонізацію заліза та вихід на поверхню його катіонів.

Відомо, що катіони цинку є активними компонентами, що запобігають корозії, особливо, коли мова йде про сталь. Окрім цього, цинк є активнішим металом, ніж залізо. Тому ідея була створити синергічну композицію з інгібуючою речовиною, де струм корозії у процесі досліджень є найменший. Враховуючи результати досліджень у кислому дощі (табл. 1), для досліджень у 3%-му розчині натрію хлориду створено композицію, яка, крім СКР, містила б цинковмісний інгібітор (Actirox) (табл. 2).

Таблиця 2. Вплив біоПАР та їх синергічних композицій на корозійну тривкість покриття 75X18P3C2 в 3 %-ій емульсії з емульсолу з 3%-им розчином NaCl (експозиція 7 діб)

Table 2. The influence bioSAS and their synergistic composition on the corrosion resistance of 75X18P3C2 coating in 3% emulsion with emulsols with 3% NaCl solution (immersion 7 days)

Показник корозії	СКР (5 g/l)	СКР(5 g/l) + Actirox (0,06 g/l)
$i \cdot 10^{-4}$, mA/cm ²	0,8	0,43

Як і очікувалось, відбувається явище синергізму за поєднання в 3 %-ій емульсії з емульсолу СКР з Actirox за просочування та подальшому дослідженні в хлоридвмісному середовищі. Струм корозії зменшується за синергічної композиції в ~2 рази.

ВИСНОВКИ

1. Виявлено, що введення 5 г/л, таких інгібіторів як НФК та нової екологічно безпечної біодеградабельної поверхнево-активної речовини СКР сприяє збільшенню ступеня захисту від 10 (для неінгібованого емульсолу) до 86 та 84 % відповідно за присутності хлоридвмісного середовища.
2. Встановлено, що в результаті хорошої розчинності НФК у водних розчинах, зокрема 3%-му розчині NaCl, утворюються практично нерозчинні комплекси фосфату заліза, які запобігають проникненню через пори покриття до поверхні труби корозійно активних компонентів середовища, що забезпечує високий ступінь захисту основи від корозії.
3. Виявлено, що поверхнево-активні продукти біосинтезу (СКР) здатні інгібувати корозію електродугових покриттів на сталі 12X1МФ у 3%-му розчині NaCl на рівні з відомими неорганічними інгібіторами. Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул біоПАР під покриттями з утворенням бар'єрної плівки.
4. Створено синергічну композицію – біоПАР у поєднанні з цинковмісним інгібітором, яка сприяє підвищенню ступеня захисту за присутності корозійно активних компонентів. За синергічної композиції струм корозії зменшується в 2 рази порівняно з сумішшю, яка не містила цинковмісного інгібітору.

ЛІТЕРАТУРА

1. Armstrong R.D., Zhou S. // Corrosion Sci. – 1988. – 28. – P. 1177.
2. Corrosion prevention with sodium silicate1 / Nausha Asrar, Anees U. Malik, Shahreer Ahmed / Research And Development Center Saline Water Conversion Corporation P. O. Box # 8328, Al-Jubail 31951, Kingdom of Saudi Arabia Issued as Technical Report N0.TR3804/EVP95013 in July 1998.
3. Armstrong R.D., Peggs L., Walsh A. Behaviour of sodium silicate and sodium phosphate (tribasic) as corrosion inhibitors of iron // Journal of applied electrochemistry. – 1994. – 24. – P. 1244-1248.