

М.С. АГЄЄВ

Херсонська державна морська академія

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ВИМІРУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ В ЧАСІ ПРИ ПІДВИЩЕННІ КОРОЗИЙНОЇ СТІЙКОСТІ ДЕТАЛЕЙ

Шляхом проведення порівняльного аналізу результатів можливо прогнозувати, який із розглянутих матеріалів і способів їх нанесення забезпечить найкращу протекцію відновлюємії поверхні. В залежності від характеру зміни потенціалу електроду, в часі, можна передбачати, який із процесів (розчин або пасивація) має місце. Активація поверхневих іонообмінних процесів супроводжується зниженням електродного потенціалу, що приводить до збільшення термодинамічної ймовірності анодного процесу розчину матеріалу.

Ключові слова: корозія, електрохімічний потенціал, захисне покриття, агресивне середовище, щільність струму, корозія

M. AHIEIEV

Kherson State Maritime Academy, Ship Power Plant Operation, c. Kherson, Ukraine

STUDY OF KINETICS OF MEASUREMENT OF ELECTROCHEMICAL POTENTIAL IN TIME WITH INCREASING CORROSION RESISTANCE OF PARTS

Durability and reliability of parts depend on the characteristics of the former and the working environment. The efficiency of the use of parts of vehicles is significantly affected by the degree of their protection against co-corrosion. Currently, various methods of corrosion protection by coating have been developed, among which are widely used methods of gas-thermal spraying, namely: plasma, electric arc, gas-flame, detonation and their combinations with modification methods (chemical-thermal treatment, surface-plastic deformation, laser treatment, etc.). However, the method of electric arc spraying has found wider application for corrosion protection.

By conducting a comparative analysis of the results, it is possible to predict which of the considered materials and methods of their application will provide the best protection of the restored surface. Depending on the nature of the change in the potential of the electrode, over time, you can predict which of the processes (solution or passivation) takes place.

The kinetics of the change of potential allows to monitor the activation or passivation of the recoverable surface with a coating during the development of electromagnetic processes on it. However, the value of the potential can not be judged on quantitative electrochemical parameters, such as the rate of dissolution of the surface, the mass loss of surface material. The potentiodynamic method was used to estimate the semi-oxidative criterion of the surface dissolution intensity.

Activation of surface ion-exchange processes is accompanied by a decrease in the electrode potential, which leads to an increase in the thermodynamic probability of the anode process of the material solution. To chose the materials and its application method with the best surface properties it is suggested to conduct comparative analysis of test results of electrode potential for corrosion resistant coatings on the components for food industry. It is established that when applying the coating on the interface of the coating-renewable surface there is a decrease in the electrochemical potential by 3-5 times;

Keywords: corrosion, electrochemical potential, protective coating, aggressive environment, current density, corrosion

Вступ. Довговічність і надійність деталей залежать від характеристик навколишнього та робочого середовища. На ефективність використання деталей засобів транспорту істотно впливає ступінь їх захищеності від корозії.

В даний час розроблені різні методи захисту від корозії шляхом нанесення покриттів, серед яких широке застосування знайшли способи газотермічного напильнення, саме: плазмовий, електродуговий, газополуменевий, детонаційний та їх комбінації з методами модифікації (хіміко-термічною обробкою, поверхнево-пластичним деформуванням, лазерною обробкою та інш.). Однак більш широке застосування для захисту від корозії знайшов метод електродугового напильнення.

Метою роботи є оцінка захисних властивостей відновлюємих поверхонь деталей засобів транспорту із сталі 45 із електродуговими покриттями зі сталі 40X13 і X18H10T.

Як об'єкт дослідження була вибрана система покриття-відновлюєма поверхня деталі. В якості матеріалу покриття використовували сталь 40X13 і X18H10T. Покриття наносили методом електродугового напильнення.

В роботі були виконані потенціодинамічні дослідження, розглянута кінетика зміни потенціалу в часі.

Загальновідомим є факт, що електрохімічним потенціалом є термодинамічна функція активності поверхні, яка дозволяє проводити порівняльний аналіз [1,2,3,4,5]. Кінетика зміни потенціалу дозволяє стежити за активацією або пасивацією відновлюємої поверхні з покриттям в ході розвитку на ній електрохімічних процесів. Однак за значенням потенціалу не можна судити про кількісні електрохімічні показники, таких як швидкість розчинення поверхні, масові втрати матеріалу поверхні. Для оцінки полукісного критерію інтенсивності розчинення поверхні користувалися потенціодинамічним методом.

Алгоритм дослідження включає наступні етапи:

- виділення робочої області на поверхні випробуваного зразків з фіксованою площею;
- створення середовища для випробувань;
- зняття хронограми потенціалу зразка в даному середовищі.

- потенціодинамічні дослідження.
- обробка даних і побудова хронограм і потенціодинамічних кривих;
- розрахунок щільності струму розчинення поверхні

Об'єкти і методи дослідження

Як було згадано вище, в якості об'єктів дослідження виступали сталеві зразки з покриттям зі сталі 40X13 і X18H10T, яке було отримано комбінованим методом електродугового напилення з обробкою іонним азотуванням в імпульсному режимі. Підготовка зразків передбачала наступні операції: припаювання провідника до зразка, нанесення шару суміші парафіну з каніфоллю на поверхню за виключенням робочого фрагменту.

Методика проведення лабораторних випробувань

Було створено агресивне середовище наступного складу: 100 г води, 3 г куховарської солі, 45 г борошна, 0,5 г дріжджів. Суть методу хронограм потенціалів полягає в наступному:

- збирається електричний ланцюг, що складається з електроду порівняння і випробуваного зразка. У нашій ситуації в якості електроду порівняння використовувався насичений хлорсеребряний електрод.

- попередньо підготовлений зразок (підготовлені зразки) разом з електродом занурюються в агресивне середовище;

- в момент занурення, і через деякі проміжки часу фіксуються значення ЕРС ланцюга. В якості індикаційного приладу використовувався потенціостат ПП-50.1, що працює в режимі мілівольметра;

- за отриманими даними будувалися графіки залежності потенціалів зразків від часу.

В залежності від характеру зміни електродного потенціалу, в часі, можна пропустити який з процесів (розчинення і пасивація) має місце. Активізація поверхневих іонообмінних процесів супроводжується зниженням електродного потенціалу, що призводить до збільшення термодинамічної ймовірності анодного процесу розчинення матеріалу. Шляхом проведення порівняльного аналізу результатів можна прогнозувати, який з розглянутих матеріалів і способів їх нанесення забезпечить найкращу протекцію поверхні. Це основна причина, по якій був обраний метод хронограм (кінетика електродного потенціалу).

Обговорення результатів дослідження

Були представлені результати вимірювання усереднених значень потенціалів зразків з покриттями, протягом години після певного періоду попереднього перебування в середовищі. Результати математичної обробки даних не наводяться - в цьому немає гострої необхідності. Крім усереднених даних значень потенціалів, наведені значення для кожного із зразків (рис.1).

Отримані дані дозволяють судити про більш високу дисперсію значень потенціалів (щодо середнього) в момент занурення і перший, невеликий проміжок часу після занурення. На наш погляд, це пов'язано з неоднорідністю покриття. В перший період часу, як правило, корозійні процеси найбільш інтенсивні і найменш рівнозначні, що пов'язано з постійною зміною співвідношення площ катодних і анодних ділянок металевого матеріалу. Ми припускаємо, що в перший двадцятихвилинний проміжок часу найбільші пори покриття заповнюються агресивним середовищем і корозійні процеси протікають переважно в них. Потім накопичується певна кількість продуктів корозії в порах, і встановлюється деяка корозійна рівновага, що здатно пояснити менше розсіювання значень потенціалів в інтервалі варіювання, в порівнянні з першим проміжком часу. З рисунку 1 видно, що у всіх випадках за винятком випадку №7 значення потенціалів зменшуються.

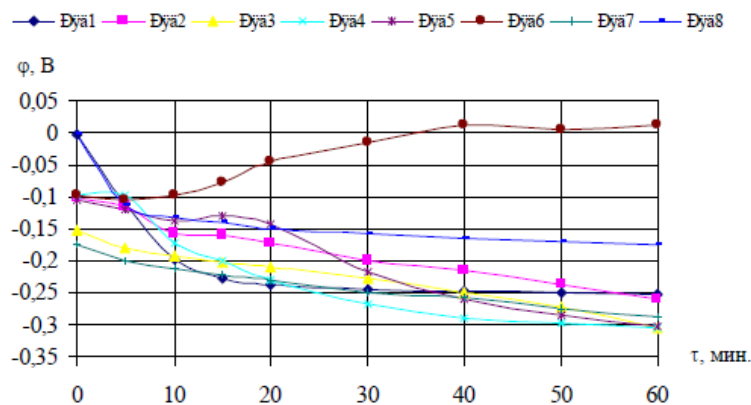


Рис. 1. Значення потенціалів зразків з покриттями по відношенню до насиченого хлорсеребряного електроду: 1 - з моменту занурення (ряд 1); 2 - через годину після занурення (ряд 2); 3 - через чотири години після занурення (ряд 3); 4 - через добу після занурення (ряд 4); 5 - через 4 доби після занурення (ряд 5); 6 - через тиждень після занурення (ряд 6); 7 - через 2 тижні після занурення (ряд 7); 8 - через місяць після занурення (ряд 8).

Цей факт пояснюється інтенсифікацією корозійних процесів, що відбуваються під покриттям. Підвищення потенціалу в разі зразків №7 може бути пов'язано з накопиченням продуктів корозії в порах покриття, що перешкоджає подальшому проникненню середовища. Цей факт може бути пов'язаний з поняттям лімітуючого радіусу пори в покритті. Кореляція результатів електрохімічних досліджень всіх зразків з середнім, в аналогічні проміжки часу, для інших покриттів схожа з першим.

Після оцінювання середнього інтегрального значення електрохімічного потенціалу поверхні проводили потенціодинамічні дослідження (рис. 2). Аналізуючи результати досліджень можна помітити, що при збільшенні часу попереднього перебування в середовищі значення щільності струму обміну зменшується.

Для випадку 1 і 8 різниця становить 2 порядки. Тобто кількість заряджених іонів в подвійному електричному шарі зменшується. Можемо припустити, що це пов'язано з накопиченням продуктів корозії на поверхні зразка. Зрозуміло, що це перешкоджає подальшому розчиненню матеріалу відновлюєної поверхні в дефектах покриття. Після місячного перебування зразка в середовищі під покриттям може утворитися досить товстий шар, що складається з продуктів розчину матеріалу відновлюєної поверхні. Імовірно гідроксиду заліза (3+). Цей шар перешкоджає подальшому контакту матеріалу зразка з агресивним середовищем.

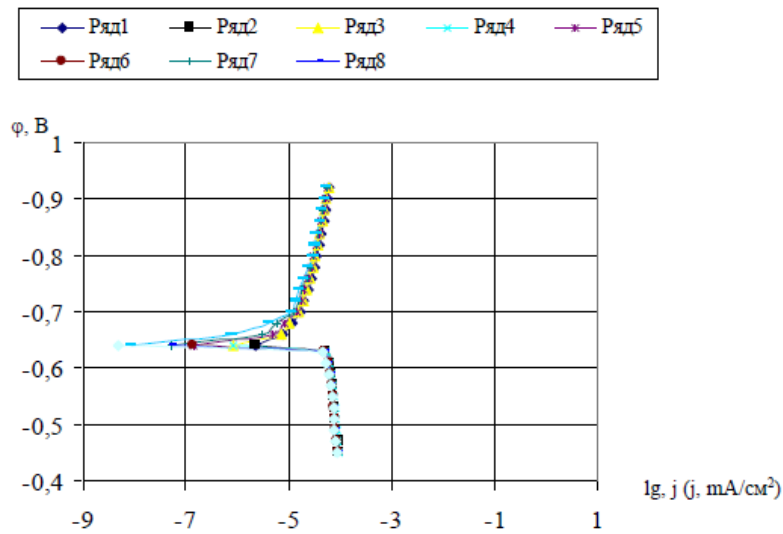


Рис. 2. Результати потенціодинамічних досліджень:
 1 - з моменту занурення (ряд 1); 2 через годину після занурення (ряд 2); 3-через чотири години після занурення (ряд 3); 4 - через добу після занурення (ряд 4); 5-через 4 доби після занурення (ряд 5); 6-через тиждень після занурення (ряд 6); 7-через 2 тижні після занурення (ряд 7); 8-через місяць після занурення (ряд 8).

У таблицю 1 зведені, розрахованих за рівнянням Стерна-Гірі (Вагнера-Трауда).

Таблиця 1

Значення щільності струмів корозії	
Час після занурення	Щільність струму розчинення, mA/cm^2
1 ч	$2 \cdot 10^{-4}$
2 ч	$1,2 \cdot 10^{-4}$
4 ч	$0,8 \cdot 10^{-4}$
24 ч	$0,6 \cdot 10^{-4}$
4 доби	$0,54 \cdot 10^{-4}$
Тиждень	$0,52 \cdot 10^{-4}$
2 тижні	$0,5 \cdot 10^{-4}$
Місяць	$0,49 \cdot 10^{-4}$

Видно, що після місячного перебування зразка в середовищі значення щільності струму зменшується. Цей факт збільшує ступінь об'єктивності припущення на предмет накопичення продуктів корозії під покриттям. Візуальна оцінка стану поверхні оцінювалася за трьома критеріями:

- а) наявність продуктів корозії на поверхні після висушування поверхні випробуваного зразка;
- б) приблизне співвідношення площ зі слідами іржі і без них;
- в) роздутості покриттів після випробувань

Результати візуальних спостережень зведені в таблицю 2.

Результати візуальної оцінки стану поверхні зразків з покриттями після випробувань

№ зразку	Кількість зразків, випробуваних індивідуально		Кількість зразків, випробуваних сумісно		Наявність продуктів корозії		Наявність роздутості покриття		Кількість зразків, з продуктами корозії на поверхні		Кількість зразків, з роздутостю покриття		Приблизне співвідношення площини з іржею / без іржі	
	Індивідуально	Сумісно	Індивідуально	Сумісно	Індивідуально	Сумісно	Індивідуально	Сумісно	Індивідуально	Сумісно	Індивідуально	Сумісно	Індивідуально	Сумісно
1	4	4	+	+	-	-	4	4	0	0	1/2	1/2		
2	4	4	+	+	+	+	4	4	4	4	1/5,5	1/6		
3	4	4	+	+	-	-	4	4	0	0	4/1	4/1		
4	4	4	+	+	-	-	4	4	0	0	6/1	6/1		
5	4	4	+	+	-	-	4	4	0	0	1/1	1/1		
6	4	4	+	+	+	+	4	4	4	4	1/1,4	1/1,4		
7	4	4	-	-	-	-	0	0	0	0	1/1,4	1/1,4		
8	4	4	+	+	-	-	4	4	0	0	4/1	4/1		

Практичне використання

Випробуванню підлягав вал Н13.550.51.150 вихрового консольного ступеневого насосу ВКС2/26 виготовлений із сталі 95Х18 з нанесеним покриттям зі сталі Х18Н10Т по зовнішній поверхні методом електродугового наплення (рис. 3). Вихровий консольний ступеневий насос ВКС2/26 призначений для перекачування води та інших рідин, що мають подібні з водою властивості по в'язкості - до $36 \cdot 10^{-6}$ м²/с і хімічної активності, з вмістом твердих включень по масі не більше 0,01% і розміром не більше 0,05 мм, в яких матеріали проточної частини не допускають лінійну швидкість суцільної корозії більше 0,1 мм/год.

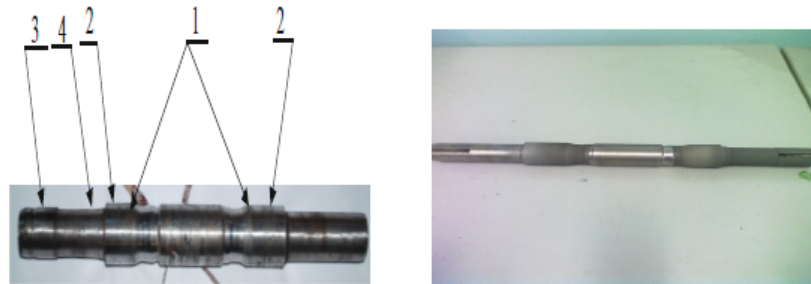


Рис. 3. Поверхні валу Н13.550.51.150 вихрового консольного ступеневого насосу ВКС2/26, що підлягають відновленню (а) і напленням покриттям із сталі Х18Н10Т (б); 1 - від підшипник; 2 - під ушільнення кришки підшипника; під робоче колесо; під ушільнення сальника.

Висновки

В результаті випробувань зроблені наступні висновки:

- сенсорний аналіз стану поверхні зразків після випробувань дозволяє припускати, що через місяць після контакту з покриттям співвідношення поверхні з іржею в чотири рази більше поверхні без іржі. Встановлено, що при нанесенні покриття на поверхні розділу покриття-відновлюєма поверхня відбувається зниження електрохімічного потенціалу на в 3-5 рази;
- використання технології нанесення покриттів електродуговим напленням дозволяє зменшити вартість виготовлення валів Н13.550.51.150 вихрового консольного ступеневого насосу ВКС2/26 більше ніж у два рази за рахунок використання більш дешевих матеріалів (сталь 95Х18 при виготовленні замінили на сталь 45 з покриттям зі сталі Х18Н10Т).

Література

1. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов. Академия наук союза ССР. – М.: Издательство Акад. Наук СССР, 1945. – 388 с.

2. Улиг Г. Р. Ревь, Ф. Уинстон Коррозия и борьба с ней: Введ. в корроз. науку и технику. Перевод с англ. А.М. Сухотина и др. Л.: Химия, 1989. 454 с.
3. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов: Учебник для студ. металлург. спец. вузов. М.: Металлургия, 1968. 407 с.
4. Кеше Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
5. Сеттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 209 с.

Referenses

1. Akimov G.V. Teoriya i metody issledovaniya korrozii metallov. Akademiya nauk soyuza SSR. M.: Izdatel'stvo Akad. Nauk SSSR, 1945. 388 s.
2. Ulig G. Korroziya i bor'ba s nej: Vved. v korroz. nauku i tekhniku / G. Ulig, R. Revi, F. Uinston. Perevod s angl. A.M. Suhotina i dr. L.: Himiya, 1989. 454 s.
3. Zhuk N.P. Kurs korrozii i zashchity metal lov: Uchebnik dlya stud. metalurg. spec. vuzov. M.: Metallurgiya, 1968. 407 s.
4. Keshe G. Korroziya metallov. M.: Metallurgiya, 1984. 400 s.
5. Setter K. Elektrohimiicheskaya kinetika. M.: Himiya, 1967. 209 s.

Рецензія/Peer review : 17.11.2019 р.

Надрукована/Printed : 02.01.2020