

ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

БАЙРАЧНИЙ Володимир Борисович

*РОЗРОБКА ДИФУЗІЙНОЛЕГОВАНИХ
ПОКРИТТІВ З МІКРОДОБАВКОЮ
КАРБІДУ НІОБІЮ ДЛЯ
СУЛЬФАТНИХ ТА СУЛЬФАТНО -
ХЛОРИДНИХ СЕРЕДОВИЩ*

05. 17. 14 - хімічний опір матеріалів та захист
від корозії

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 1994

06.9.019
20.19
6.018



00376338 (U)

Робота виконана в Харківському політехнічному інституті

Наукові керівники: - доктор технічних наук, професор
Ткач Григорій Анатолійович;
- кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
Зець Іна Ісааківна.

Офіційні опоненти:

1. доктор технічних наук, професор
Бабушкін Володимир Іванович
2. доктор технічних наук, професор
Тищенко Генадій Петрович

Провідна установа - Український науково-дослідний інститут
хімічного машинобудування, (м.Харків)

Захист відбудеться "10" березня 1994 р. о 11⁰⁰ годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 068.39.03
Харківського політехнічного інституту за адресою: 310002,
м.Харків, вул.Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Харківського
політехнічного інституту.

Автореферат розісланий "27" січня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Якименко Г.Я.

Загальна характеристика роботи

Актуальність проблеми. Науково-технічний прогрес в хімічному машинобудуванні головним чином залежить від зниження матеріалоемкості, раціонального використання устаткування. В виробництві сульфатів натрію, магнію, їх сумішів з хлоридами, які використовуються в хімічній, целюлозно-паперовій, харчовій промисловості та медицині, значне місце приділяється зниженню корозійно-механічного руйнування деталей устаткування, контактуючого з зазначеними розчинами.

На Україні сульфат натрію та солі магнію виготовляються в малій кількості, але попит на них дуже великий. Запаси цих сполук в водних басейнах Чорного моря, Сакському озері та Сиваші теж дуже великі. Разом з тим корозійна поведінка вуглецевих, нержавіючих сталей та металевих покриттів в сульфатно-хлоридних розчинах недосить вивчена.

Одним із ефективних покриттів вуглецевих сталей від корозійного руйнування в агресивних середовищах є високотемпературне дифузійне хромування з легуючими мікродомішками. Ці покриття дозволяють підвищити корозійну стійкість вуглецевих сталей до рівня таких металів як хром, нікель, титан та хімічно стійких нержавіючих сталей. Робота виконувалась в відповідності з рішенням ГКНТ України по напрямку "Екологічно чисті та ресурсозберігаючі технології" № 5.43.10/0012-92.

Мета роботи - вивчення корозійної стійкості та корозійно-механічного зносу дифузійних карбідних хромових покриттів з мікродомішками карбіду ніобію в розчинах сульфатів натрію, магнію, а також їх сумішів з хлористим натрієм, яке включало:

- вивчення умов формування дифузійних карбідних хромових покриттів на вуглецевій сталі (Ст.45), охоплюючих вплив часу, температури, кількісного складу суміші хромування та мікродомішки карбіду ніобію;
- дослідження структури та фазового складу покриття по його глибині;
- дослідження кінетики та механізму корозійних реакцій в сульфатах натрію, магнію та їх сульфатно-хлоридних сумішах близьких по складу промисловим розчинам в виробництві сульфатів та хлоридів;
- розрахунок струму корозії карбідних хромових покриттів на Ст.45 та залежності їх потенціалів від густини струму, часу поляризації та концентрації компонентів в сульфатах натрію, магнію та їх сумішах з хлористим натрієм;
- вивчення впливу імпульсних струмових навантажень, емітуючих

блукуючий струм на швидкість корозійного руйнування дифузійних покриттів на Ст.45 в сульфатних розчинах:

- дослідження кінетики корозійного процесу в умовах дії на покриття механічного руйнування при контакті з досліджуваними розчинами, а також без них;
- розробка методів захисту дифузійними хромовими карбідними покриттями деталей устаткування від механічного та корозійного зносу в деяких хімічних виробництвах.

Наукова новизна. Теоретично і експериментально доведено запобігання корозійного та механічного руйнування деталей з вуглецевої сталі шляхом захисту їх дифузійним карбідним хромовим покриттям з легуючою мікродомішкою карбіду ніобію, які працюють в сульфатно-хлоридних соляних сумішах.

Установлені основні закономірності формування дифузійних карбідних хромових покриттів з мікродомішкою карбіду ніобію на вуглецевих сталях, які мають високу корозійну стійкість і опір зносу в сульфатно-хлоридних розчинах. Виявлений склад структури та розподілення компонентів по глибині покриття. Досліджені головні кінетичні закономірності та механізм реалізації корозійного процесу на дифузійних покриттях в сульфатних та сульфатно-хлоридних розчинах. За допомогою ЕОМ розраховано струм корозії та методом оптимізації одержані емпіричні залежності з метою прогнозування умов проходження корозійного процесу. Бивчені особливості протікання корозії в статичних та динамічних умовах при накладанні блукаючого струму, а також дії на покриття суспензії абразиву з досліджуваними розчинами.

Практична цінність роботи. Розроблено спосіб отримання дифузійних хромових карбідних покриттів на вуглецевих та нержавіючих сталях з підвищеною стійкістю до корозійного руйнування в сульфатно-хлоридних сумішах, а також зносостійкістю, як при наявності розчину, так і без нього. Запропоновано метод прогнозування корозії, яка має місце на покриттях в сульфатно-хлоридних сумішах на основі емпіричних співвідношень між потенціалом, густиною струму, складом розчину, температурою та часом контакту покриттів з корозійним середовищем.

Розроблена суміш для захисту від корозійного руйнування деталей устаткування в умовах контакту з сульфатними та сульфатно-хлоридними розчинами шляхом одержання на їх поверхні покриттів карбіду хрому з мікродомішками NbC. Запропоновану суміш захищено авторським

свідомством на винахід. Вона успішно пройшла дослідно-промислові випробування на Первомайському ВО "Хімпром". Розроблено та випробувано на ВО "Краситель" м.Рубіжне спосіб захисту лопаток дріблення сухих фарбників, шляхом формування на поверхні нержавіючої сталі дифузійних покриттів, які зменшують знос в 3-5 раз. Очікуваний економічний ефект від цих розробок складає 10 млн. крб. на кінець 1993 р.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на міжнародній конференції по електрохімії марганцю, Тбілісі 1990; Науково-практичній конференції "Коррозия и защита металлоконструкций", Липецьк, 1990; Міжнародному конгресі по корозії "Защита-92", Москва, 1992; Конференції по електрохімічній екології, Київ, 1992; а також науково-технічних конференціях викладачів, аспірантів та співробітників Харківського політехнічного інституту в 1990-1993 р.

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено в 7 друкованих працях, які включають авторське свідомство на винахід.

Об'єм роботи. Дисертація включає вступ, 5 глав, висновків, списку використаної літератури 114 найменувань та додатків. Загальний об'єм складає 140 сторінок, в тому числі 43 рисунків та 19 таблиць.

Основний зміст роботи

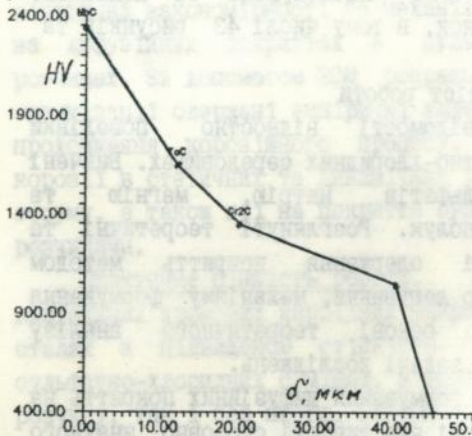
В першій главі узагальнені відомості відносно поведінки конструкційних матеріалів в сульфатно-хлоридних середовищах. Вивчені фізико-хімічні властивості сульфатів натрію, магнію та сульфатно-хлоридних розчинів цих сполук. Розглянуті теоретичні та прикладні дослідження в області одержання покриттів методом дифузійного карбідного поверхневого легування, механізму формування і фазового складу покриттів. На основі теоретичного аналізу приведених даних викладені цілі та задачі досліджень.

В другій главі розглядається формування дифузійних покриттів на вуглецевих сталях, які отримують нові властивості стосовно значного підвищення корозійної та корозійно-ерозійної стійкості.

В приведених дослідженнях захист сталі від корозії по методу дифузійного карбідного легування проводили в шихті, масова доля компонентів якої складає: (55-60)% Cr, (3-4)% NH_4Cl , (0,5-1,5)% Ta, (2-4)% NbC, решта Al_2O_3 . Перевага розробленого складу шихти полягає в значному підвищенні зносостійкості дифузійного слою, який складається з мілкодисперсних карбідів хрому, твердого розчину

хрому в залізі та карбиду ніобію. Якщо ввести NbC в кількості (2-4)%, то внаслідок зміни структури дифузійного слою значно змінюються показники міцності поверхні покриття. Зносостійкість та мікротвердість одержаних покриттів досліджувалась по вивченню густини енергії дряпин, які включали: абразивні випробування шляхом вимірювання густини енергії дряпин при 4* різних навантаженнях: аналізу на оптичному мікроскопі НЕОФОТ-2 морфології дряпин (виду 1 чистоті мікротріщин): рівномірності ширини дряпин і знаходження мікроруїнувань: вимірювання мікротвердості. Дифузійні покриття з мікродомішкою NbC займають по густині енергії дряпин (45-57 I/мм³) вище положення в групі абразивостійких матеріалів (таких як газоплазменні PVD і катодні CVD). Вони мають значно меншу хрупкість, що проявляється в відсутності викришування поверхневого слою.

Мікроструктура та глибина дифузійного шару виявлялася шляхом травлення в 0,65M розчині HNO₃ з допомогою оптичного мікроскопу НЕОФОТ-2 з мікроприставкою, фазовий склад дифузійного слою визначався рентгеноспектральним аналізом на дифрактометрі ДРОН-3М, рентгенофазовому аналізаторі HZG-4 (Німеччина). Фазовий склад покриття показано на рис.1.



В дифузійному шарі підтверджена присутність NbC (2350 HV), TaC (1650 HV), найбільш компактного карбиду хрому Cr₂C (1350 HV), а також карбідів хрому Cr₃C₂, Cr₂₃C₆, Cr₇C₃. В структурі покриття максимальна концентрація хрому в шарі досягає 95% при концентрації вуглецю 11%. Із значення подальшого розподілу концентрацій по глибині дифузійного слою можливо зробити висновок, що фазовий склад по-

криття з мікродомішкою карбиду ніобію включає сполуки: NbC, TaC, Cr₂C, Cr₃C₂, Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, α-тв. розчин та ферити Fe. Механізм утворення дифузійного шару включає початкове утворення карбідів хрому за рахунок вуглецю основи з подальшою реалізацією вільних вакансій більше компактным NbC мікротвердістю 2350 одиниць HV.

Третя глава присвячена дослідженню механізму та кінетики корозійних процесів на дифузійних хромових карбідних покриттях в

сульфатних та сульфатно-хлоридних середовищах.

Вказані закономірності вивчені з використанням потенціо-статичних, гальваностатичних, гальвано- та потенціодинамічних методів на сталі Ст.45 (Ст.45) електродах, хромованих електролітичним та термодифузійним способами: сталі 20Х13 та чистому хромі.

Дослідження проводились при використанні потенціостатів П5848, ПИ-50-1.1, програматора ПР-8, вольтметричної системи СВА-16-М з обертаючимся дисковим електродом. Експерименти проводилися в розчинах сульфатів натрію та магнію, а також сумішах цих солей з хлоридом натрію, склад яких визначався необхідністю одержання даних про корозійну поведінку покриттів в середовищах, що використовуються у виробництві сульфату натрію та магнію, очищенню та переробці промислових розсолів, що містять ці солі.

Математична обробка даних здійснювалася чисельними методами комп'ютерами ІВМ РС-АТ. Аналіз поляризаційних залежностей в сульфатних та сульфатно-хлоридних розчинах показує, що корозійна поведінка матеріалів в них різна (рис.2). Так, в найбільш агресивному розчині - суміші сульфату натрію, хлоридів магнію та натрію при анодній поляризації Ст.45 при незначному зміщенні потенціалу в анодну область (80-100 мВ) різко зростає струм і електрод розчиняється. Електроди з Ст.45 покритої електролітичним хромом та Ст.20Х13 (криві 2 та 3) більш стійкі.

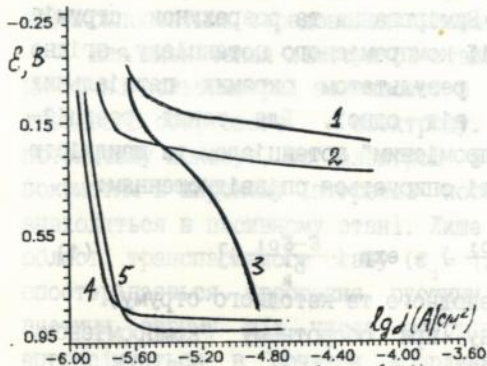


Рис.2. Анодні поляризаційні залежності в суміші 0,2М Na_2SO_4 , 0,4М MgCl_2 , 3М NaCl при $t=298^\circ\text{K}$. Криві: 1 - Ст.45; 2 - Ст.20Х13; 3 - Ст.45 з покриттям електролітичного хромування; 4 - Ст.45 з покриттям дифузійного хромування та мікродомішкою NbC; 5 - чистий Cr.

При анодній поляризації такі електроди з пасивного стану починають розчинятися при зміщенні потенціалів на 200-300 мВ. На гальванічному покритті хромом проявляється пітінг в місцях локалізації пор, на хромістій сталі пітінг проявляється меншою мірою.

Електроди з карбідним хромовим покриттям (крива 4) при анодній поляризації в широкому інтервалі потенціалів знаходяться в пасивному

стані, що свідчить про їх високу корозійну стійкість, яка наближається до стійкості хрому (крива 5). Для таких покриттів відсутнє пітінгоутворювання, а розчинення покриття проявляється при спільному виділенні кисню. В розчинах сульфатів натрію та магнію корозійна стійкість досліджуваних матеріалів значно вища у порівнянні з сульфатно-хлоридними сумішами. На основі поляризаційних вимірів встановлені величини стаціонарних потенціалів пітінгоутворювання та транспасивного стану ряду матеріалів в сульфатах натрію, магнію та їх сумішах з хлоридом натрію.

В розчинах сульфату магнію як з додатками NaCl, так і без нього область пасивного стану дифузійних хромових покриттів на 200-300 мВ більше ніж в розчинах Na_2SO_4 , що свідчить про гальмування корозійного процесу. Вказане гальмування зумовлене блокуванням поверхні електродів сполуками магнію в результаті їх гідратації на окремих енергетично неоднорідних ділянках покриттів. При цьому в стаціонарному стані утворюється $\text{Mg}(\text{OH})_2$, для розчинення якого необхідне підвищення кислотності, яке реалізується при анодній поляризації. Більш висока активація дифузійних покриттів в присутності хлоридів пояснюється депасивуючими якостями іонів хлору. Крім того в умовах анодної поляризації кислотність прианодного шару збільшується.

Швидкість корозійного процесу визначається струмом корозії, що є важливим кінетичним параметром. Вимірювання та розрахунок струмів корозії проведені на основі теорії компромісного потенціалу, згідно якої загальна корозійна реакція є результатом окремих парціальних реакцій, які не залежать одна від одної. Для таких реакцій співвідношення між оборотним "компромісним" потенціалом та швидкістю (силою струму) в загальному вигляді описується співвідношенням:

$$j = j_a + j_k = j_{o_1} \cdot \left[\exp \left(\frac{\xi - \xi_{o_1}}{b'_a} \right) - \exp \left(\frac{\xi - \xi_{o_1}}{b'_k} \right) \right] \quad (1)$$

де j_a та j_k - парціальна густина анодного та катодного струму,

j_{o_1} - густина струму обміну при оборотному "компромісному" потенціалі ξ_{o_1} ,

b'_a та b'_k - постійні коефіцієнти.

За даними поляризаційних залежностей та за розробленою програмою для ЕОМ були обчислені величини струму корозії для досліджених покриттів в сульфатних та сульфатно-хлоридних середовищах, які приведені в табл.1.

Таблиця 1.

Обчислені значення струму корозії

Розчин	Концентрація, М	рН	Струм корозії, А/см ²	
			диф. покр. Fe-Cr	диф. покр. Fe-Cr-NbC
Na ₂ SO ₄	0,25	4,8	7,86 · 10 ⁻⁷	3,56 · 10 ⁻⁷
MgSO ₄	0,5	5,9	6,138 · 10 ⁻⁷	5,24 · 10 ⁻⁷
Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,25+1	4,5	1,73 · 10 ⁻⁵	7,49 · 10 ⁻⁶
MgSO ₄ + NaCl	0,5+1	5,4	1,07 · 10 ⁻⁵	1,06 · 10 ⁻⁵
Na ₂ SO ₄ MgSO ₄ NaCl	0,2 0,4 0,3	5,1	5,45 · 10 ⁻⁵	6,67 · 10 ⁻⁵

Приведені дані свідчать про високу корозійну стійкість дифузійних хромових покриттів в сульфатних розчинах, яка трохи знижується в двухкомпонентних середовищах сульфатів з хлоридом натрію.

Для визначення лімітуючої стадії корозійних реакцій були зняті циклічні вольтамперні залежності в 0,25М Na₂SO₄ при використанні дискового обертового електроду. Пряма та зворотна розгортка потенціалу показує, що електрод з дифузійним хромовим карбідним покриттям в широкому інтервалі потенціалів ($\epsilon_1 = -0,4-1,2\text{В}$) знаходиться в пасивному стані. Лише при зворотному ході кривих в області транспасивного стану ($\epsilon_1 = 1,5-1,8\text{В}$) з ростом числа обертів спостерігається зростання густини струму. Залежність граничної густини струму від числа обертів має лінійний характер та апроксимується в початок координат, що свідчить про дифузійну природу корозійної реакції, яка лімітується відведенням її продуктів від поверхні електроду.

Аналіз анодних гальваностатичних кривих "потенціал-час", знятих на дифузійних хромових покриттях з мікродомішкою NbC, дав змогу з'ясувати особливості механізму корозійного процесу у вивчаємих розчинах. На поляризаційних кривих в інтервалі густин струму $1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-2}$ А/см² на кривих $\epsilon - \lg j$ спостерігається 1-2 зломи, що

свідчать про вплив додаткових факторів на механізм анодних реакцій, які мають місце при розчиненні покриття в сульфаті натрію. При дії на покриття поляризуючого струму, температури та розчину реалізується корозійний процес. Обробка ϵ - t кривих численням методом дає змогу зробити висновок, що вони описуються поліномом степені n загального вигляду

$$\epsilon_{(+)} = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots + a_n t^n, \quad (2)$$

де a_0 відповідає $\epsilon(t_0)$, в на графіках ϵ - t (t, x).

Розрахунок коефіцієнтів в рівнянні (2) для заданих густин струму анодної поляризації дифузійних покриттів в $0,25M Na_2SO_4$, виконаний на ЕОМ, приведений в табл.2.

Таблиця 2.

Емпіричні рівняння для потенціалів
карбідних хромових покриттів

N	$j, A/cm^2$	Рівняння
1	$1 \cdot 10^{-5}$	$\epsilon_i = -0,25 + 0,33t - 0,34t^2 + 0,13t^3 - 5,38t^4 + \dots$
2	$3 \cdot 10^{-5}$	$\epsilon_i = 0,05 - 0,54t + 3,12t^2 - 5,52t^3 + 5t^4 + \dots$
3	$1 \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_i = 0,1 - 1,2t + 6,24t^2 - 10,35t^3 + 8,6t^4 + \dots$
4	$1 \cdot 10^{-2}$	$\epsilon_i = 0,44 - 2,07t + 1,08t^2 - 1,09t^3 + 0,39t^4 + \dots$

З таблиці видно, що для заданої густини струму певне значення має початкова величина потенціалу покриття у досліджуваному розчині. Співставлення емпіричних залежностей для $j = 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2} A/cm^2$ за рівнянням (2) та $\epsilon(t_0) - \lg j$ дало змогу розрахувати потенціал дифузійного покриття з врахуванням густини струму та часу поляризації за рівняннями:

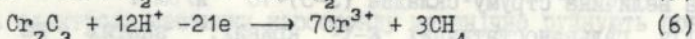
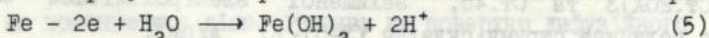
$$\epsilon(j, t) = \epsilon_{t_0} + \sum_{k=1}^n a_k t^k \quad (3)$$

Приведені співвідношення дають змогу по величині потенціалу покриття прогнозувати корозійну поведінку дифузійних карбідних хромових покриттів вуглецевих сталей в сульфатних та сульфатно-хлоридних розчинах.

Вивчення корозійних процесів електрохімічними методами показує, що дифузійні карбідні покриття мають високу корозійну

стійкість в вивчаємих розчинах, мають широку область потенціалів пасивного стану $\xi = 1-1,5$ В. В цій області швидкість анодних реакцій, яка визначається струмом корозії, складає в сульфатних розчинах не більше як $(5-8) \cdot 10^{-7}$ А/см², та сульфатно-хлоридних $1,7 \cdot 10^{-7}$ А/см². Розчинення покриттів у вказаних середовищах наступає при значному змищенні потенціалів в позитивну область ($\xi_1 > 1,5$ В).

Виходячи з приведених даних та результатів вивчення складу продуктів реакцій дифузійних хромових карбідних покриттів корозійний процес визначається декількома стадіями. При контакті покриттів з розчином електроліту реагують металеві включення та метастабільні карбіди, які присутні в покритті в незначній кількості за реакціями:



При значному змищенні потенціалу покриття в позитивну область ($\xi_1 1,5$ В) протікають процеси розчинення покриттів з утворенням газоподібних продуктів реакцій.

Четверта глава присвячена вивченню корозійних властивостей розроблених дифузійних покриттів. Корозійна поведінка поверхневого шару, зрівнюючи зі Ст.45, Ст20Х13 вивчалась за допомогою дослідів в статичних умовах при кімнатній (18°С) та підвищеній (60°С) температурах в сульфатах натрію, магнію з додатками хлориду натрію по значенням швидкості корозії, визначеній по гравітометричному методу. В чистому сульфаті магнію вона складає 0,006 г/м².год, в чистому сульфаті натрію - 0,0076 г/м².год. Дещо більшу корозійну стійкість в розчині MgSO₄ можна пояснити слабким інгібіруючим ефектом іонів Mg²⁺, а також більш високим значенням рН. При введенні в розчин іонів Cl⁻ швидкість корозійного процесу збільшується в 1,5-2 рази. В трьохкомпонентному розчині Na₂SO₄, MgSO₄, NaCl, який за своїми властивостями наближається до складу розсолів в виробництві мірабіліту та магнієвих солей, швидкість корозії при кімнатній температурі складає 0,0097 г/м².год.

Таким чином, приведені дані по значенням швидкості корозії в сульфатних та сульфатно-хлоридних середовищах дифузійнолегованих покриттів відносять за десятибальною шкалою корозійної стійкості до цілковито та вельми стійких матеріалів, які відповідають 1-2 класу. Значення швидкості корозії Ст.45, Ст.45, захищеної електрохімічним хромом, хромистої сталі 20Х13, значно більші та відрізняються в 100-1000 раз, що відносить їх до нестійких матеріалів в досліджуємих розчинах.

Корозійна поведінка дифузійного шару в умовах імпульсних електричних режимів, зв'язаних з виникненням блукаючих струмів, поляризованих його в місцях контакту з розчином, вивчалась виходячи із стану поверхні та структури шару, що має карбідну основу та відрізняється значенням провідності в катодній та анодній області, зв'язаний з виявом вентильного ефекту, який змінює величину та форму електричних імпульсів. Оцінка стану дифузійного покриття досліджувалася по електрохімічним параметрам при накладенні синусоїдних імпульсів промислової частоти, а також прямокутних імпульсів 20с в анодному та 5с в катодному періодах, порівнюючи зі Ст.45, Ст.20Х13 та Ст.45, захищеної електрохімічним хромом. Ефективна величина струму складає $(3-5) \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$.

Аналіз гальваностатичних $\epsilon-t$ кривих, знятих на різних матеріалах в 0,25М Na_2SO_4 при поляризації змінним струмом промислової частоти, показує, що початковий потенціал Ст.45 зміщується на 0,2-0,3В та встановлюється на рівні величин 0,1-0,15В з деякою осциляцією, на сталі Ст.20Х13 зміщення в позитивну область досягає 0,35-0,38В. Дифузійне карбідне покриття з мікродомішкою NbC знаходиться в пасивному стані. Через декілька хвилин потенціал електроду зміщується в позитивну область до значення, що наближається до чистого Ст. Така поведінка пояснюється утворенням пасивних плівок. Через блокуючий ефект зміщення потенціалу в негативну область за період проходження імпульсу струму уповільнюється. При цьому ефективно значення потенціалу зміщується в позитивну область. Аналогічну поведінку досліджувані покриття проявляють в інших середовищах, які описані в роботі. Якщо зрівнювати ці дані з даними по величинам потенціалів при накладенні постійним струмом, то вони дещо змінені в негативну область, що вказує на деяке підвищення швидкості корозії на Ст.45 на 25-30% та 5-10% на сталі дифузійно-легованої з мікродомішкою NbC.

При поляризації прямокутними імпульсами потенціал електроду через 2-5с зміщується в область позитивних значень до величин $\epsilon_1=0,75-0,85\text{В}$, при зміні поляризації в негативну область потенціал зміщується до величини $\epsilon_1=0-0,1\text{В}$ з зміною заряду поверхні електроду. Потім йде анодна поляризація і потенціал електроду знову зміщується в позитивну область. Осцилограми наочно показують, що дифузійне покриття знаходиться в пасивному стані при імпульсах, що не перевищують 20с, а під час зміни полярності його потенціал зміщується до $-0,1\text{В}$ не досягаючи стаціонарного потенціалу.

Аналогічна поведінка спостерігається і в інших досліджуваних середовищах.

Корозійномеханічний опір зносу дифузійних покриттів з мікродомішкою NbC оцінювався шляхом поляризаційних вимірювань в суспензії, що містить розчин Na_2SO_4 та 0,5% мас. карборунду з розмірами частинок 5-20 мкм. Суспензія рухалась по поверхні досліджуваного електроду із швидкістю 0,25 м/с.

За характером зміни потенціалів при заданій густині струму ці криві схожі з аналогічними кривими одержаними в досліджуваних розчинах без абразиву. Разом з тим вони відрізняються тим, що на кривих проявляються осциляції потенціалів в область негативних значень, що пояснюються дією абразиву на поверхню дифузійного шару. Торкаючись електроду частинки карборунду механічно руйнують поверхню шару на невелику глибину 1-2 мкм, що приводить до стрибку потенціалів в негативну область на 10-20 мВ. В умовах анодної поляризації потенціал прямує в позитивну область і його значення відновлюється.

Співставлення величин потенціалів пасивного стану досліджуваних покриттів в розчині з абразивом і без нього показує, що при дії абразиву потенціал зміщується в негативну область на 50-100 мВ, що свідчить про зниження корозійного опору покриттів на 10-15%.

В п'ятій главі дисертації розглянуті методи нанесення дифузійних карбідних хромових покриттів з мікродомішками NbC, їх дослідно-промислові випробування в сульфатно-хлоридних середовищах та механічний знос покриттів при роздрібленні сухих речовин. Для дослідно-промислових випробувань хіміко-термічна обробка вуглецевих сталей методом дифузійного карбідного легування з мікродомішкою карбиду ніобію проводилась в суміші: 51% Cr, 3% NH_4Cl , 4,5% Ta, 4% NbC, 34,5% Al_2O_3 . Покриття наносилось в контейнері з герметизацією реакційного середовища в печах СНОЛ. Технологічний процес дифузійного хромування включав операції: механічну обробку, очистку від твердих часток та оксидів, знежирення, перемішування шихти, упаковку деталей з шихтою в контейнер, їх нагрівання та остигання після хромування. Контроль якості дифузійного слою проводився по зовнішньому виду, мікротвердості, загальній глибині дифузійного слою, суцільності зовнішнього слою хімічним травленням, а також механічними властивостями покриття.

Дифузійні карбідні покриття з мікродомішкою NbC пройшли дослідно-промислові випробування на корозійний і механічний знос.

При випробуваннях на корозію робочими розчинами були сирій та очищений розсіл виробництва хлору та каустичної соди електролізом, що використовується на Первомайському ВО "Хімпром". Склад сирого розсолу: NaCl - 310г/л (5,3М), SO_4^{2-} - 5г/л (0,05М), Mg^{2+} - 0,2г/л ($8 \cdot 10^{-3}$ М), Ca^{2+} - 0,4г/л ($1 \cdot 10^{-3}$ М). Очищений розсіл NaCl і SO_4^{2-} має таку ж кількість, а магнію та кальцію 0,001-0,005г/л. Корозійним випробуванням підлягали деталі та макетні зразки обладнання по переробці та транспортуванню сирого та очищеного розсолів. Методика випробувань відповідала ГОСТ 9.905-82 та ГОСТ 9.040-74. В результаті випробувань встановлено, що дифузійні карбідні покриття в розсолах мають високу корозійну стійкість. Розраховані величини швидкості корозії складають для деталей, досліджуваних в сирому розсолі, 0,0035-0,004 г/м²·год, а для деталей, що досліджувались в очищеному розсолі 0,004-0,005 г/м²·год, що по шкалі корозійної стійкості слід віднести до стійких матеріалів.

Випробуванням на знос були піддані лопатки роторних млинів для роздріблення сухих фарбників. Ці лопатки виготовляють шляхом пресування та спікання карбідів хрому, нікелю і вольфраму. Ресурс праці серійних імпортованих лопаток не більше 900 годин. На Україні таке устаткування не виробляється. На ВО "Краситель" лопатки виготовляють із нержавіючої сталі, ресурс експлуатації яких не перевищує 150 годин. Для зменшення поверхні лопаток наносилось дифузійне карбідне покриття по технології відпрацьованій в дисертації. Мікротвердість поверхні лопаток до покриття складала 183 НВ, після хромування 1769 НВ. Проведені випробування лопаток показали, що ресурс роботи млинів збільшився в 3-4 рази головним чином із-за зниження зносу лопаток. Бачікувана економічна ефективність від заходів по запровадженню дифузійних карбідних хромових покриттів, що стосується підвищення корозійної та механічної стійкості деталей устаткування складає майже 10 млн.крб в цінах 1993 року.

Висновки

1. Вивчена корозійна поведінка дифузійних карбідних хромових покриттів вуглецевих та нержавіючих сталей в сульфатах натрію, магнію та сумішах їх з хлоридом натрію в широкому інтервалі концентрацій, включаючи природні розчини виробництва сульфатів та хлоридів.
2. Встановлена ефективність уповільнення корозійного процесу та зносостійкості мікродомішкою карбиду ніобію в дифузійному карбідному

хромовому покритті в сульфатно-хлоридних розчинах. Ступінь зносу деталей в розчинах з абразивною суспензією знижується в 2-3 рази на покриттях вуглецевих сталей, механічна зносостійкість покриття нержавіючих сталей зростає в 10 раз.

3. Досліджені кінетичні закономірності корозійного процесу, що протікає на карбідних хромових покриттях в сульфатних та сульфатно-хлоридних розчинах. Виявлена причина уповільнення швидкості корозії в сульфаті магнію, яка зумовлена гідратацією та інгібуванням активних центрів поверхні.

4. На основі експериментальних даних розраховано струм корозії на дифузійних покриттях з мікродомшкою карбиду ніобію в широкому інтервалі концентрацій та температур в соляних сульфатних та сульфатно-хлоридних сумішах. Їх значення підтверджує висновок про стійкий пасивний стан покриття в досліджених розчинах.

5. Вивчено механізм реакцій, що приймають участь в корозійному процесі на дифузійних карбідних покриттях. Основними реакціями є взаємодія електроліту з метастабільними карбідами та металічними включеннями в покриттях. Лімітуючою стадією електродних реакцій є дифузійні обмеження відводу продуктів реакцій з дифузійного шару.

6. Гравітометричним методом встановлено, що швидкість корозійного процесу на дифузійних карбідних покриттях в сульфатних розчинах не перевищує $0,001 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$, а в сульфатно-хлоридних сумішах $0,005 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$. За існуючою класифікацією ці покриття в сульфатних розчинах належать до корозійно стійких матеріалів.

7. Вивчена корозійна поведінка дифузійних карбідних покриття в умовах впливу суспензії електроліту з карборундом. При цьому швидкість корозії підвищується внаслідок механічного руйнування покриття.

8. Досліджена корозійна поведінка дифузійних покриття в умовах накладення блукаючого струму. При цьому потенціал покриття зміщується в область негативних значень на 100-150 мВ при поляризації струмом промислової частоти.

9. Проведені досліднопромислові випробування дифузійних карбідних покриття в промислових розсолах, які містять сульфат натрію та хлорид натрію. Корозійна стійкість вуглецевих сталей з карбідними покриттями не поступається корозійній стійкості хрому та нержавіючої сталі 20Х13.

10. В промислових умовах випробувані дифузійні карбідні хромові покриття на нержавіючій сталі Х18Н10Т на механічне зношування в

лопатках млинів помолу твердих фарбників. Стійкість покриття до зношування в 10-15 раз вище нержавіючої сталі та наближається до стійкості лопаток виконаних із суміші карбиду хрому та нікелю.

Основний зміст, положення і висновки дисертації опубліковані в таких роботах:

1. А.с. N1797292. МКИ С23С10/54.1990. /Заец І.І., Ткач Г.А., Байрачний В.Б./
2. Ткач Г.А., Байрачний В.Б., Заец І.І. Коррозионные свойства функциональных покрытий на основе хрома в сульфатных средах. Межвузовский сборник научных статей. Прикладная электрохимия. Казань. 1990. с.18-23.
3. Байрачний В.Б., Заец І.І., Ткач Г.А. Поверхностное диффузионное легирование как метод противокоррозионной защиты. "Коррозия и защита металлоконструкций". Тезисы докладов научно-практической конференции. Липецк. 1990. с.11.
4. Ткач Г.А., Байрачний В.Б. Электрохимические свойства диффузионных и электролитических хромсодержащих покрытий в солевых средах. Украинский хим. журнал, Киев, "Наукова думка", т.57, №8, 1991. с.839-842.
5. Заец І.І., Байрачний В.Б., Ткач Г.А. Безотходные технологии нанесения хромовых покрытий методом ДЖП. Межреспубликанская научная конференция "Экологические проблемы в гальванотехнике". Тезисы докладов. Киев. 1991. с.31-32.
6. Liashok L.V., Kravtsov Y.V., Bairachny V.B. Electrosynthesis and properties of the system metals (Nb, Ta, Ti, Ni) - manganese dioxide electronic engineering and electroplating, First Agladse international symposium an electrochemistry of manganese. Short Abstracts, Tbilise. 1991. p.51.
7. Заец І.І., Байрачний В.Б., Ткач Г.А. Коррозионные свойства диффузионных и электрохимических хромсодержащих покрытий в солевых средах. Конгресс "Защита-92". Тезисы докладов, Москва, Т.1. Ч.2. с.350-351

Підписано до друку 18.01.94

Зам. № 148

Тираж 100 прим.

БРА УкрДіхіммашу, м. Харків, вул.Маршала Конєва,21

HE 29.059

AB 29.059