

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

С.Ф. Дудник*, А.В. Сагалович, В.В. Сагалович

**Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, (Харьков)
Украина*

Поступила в редакцию 18.09.2003

В работе рассмотрены вопросы выбора коррозионностойких защитных металлических покрытий для сварных соединений из разнородных материалов, работающих в условиях контакта с проводящими средами (электролитами). Проведен анализ поведения различных покрытий по отношению к малолегированным углеродистым сталям. Обоснован выбор кандидатных материалов покрытий и методов их нанесения для защиты сварных соединений из малолегированных и нержавеющей сталей, работающих в условиях электрохимической коррозии.

ВВЕДЕНИЕ

При эксплуатации систем водяного охлаждения, в конструкции которых используются трубопроводы из различных материалов, в частности, из нержавеющей и черной стали, одной из проблем является ускоренная коррозия сварных соединений из разнородных материалов. Причиной этого являются процессы электрохимического растворения и окисления одного из металлов, обусловленные разностью их электрохимических потенциалов в проводящей среде (электролите), что принято называть «контактной коррозией» [1].

Общеизвестно, что надежную защиту от коррозии в таких условиях могут обеспечить беспористые покрытия из коррозионно-стойких материалов. Беспористые металлические покрытия можно получить при оптимальных условиях их формирования и при толщинах, как правило, более 20 – 50 мкм, при этом покрываемая поверхность не должна иметь грубых поверхностных дефектов (раковин, микротрещин, забоин и др.). Обеспечить подобное качество поверхности обычного сварного шва, даже при тщательной механической обработке – задача трудновыполнимая, что делает практически невозможным получение металлических покрытий без сквозной пористости при разумных толщинах.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ “ПОКРЫТИЕ-СТАЛЬ”

Защитные свойства покрытий, имеющих сквозные поры, при электрохимической коррозии определяются многими факторами (составом и концентрацией ионов в электролите, температурой, степенью обновляемости электролита, его аэрацией и др.). Покрытия, которые имеют более

отрицательный потенциал в контакте с металлом основы, при электрохимических процессах коррозии, будут служить анодом и тормозить коррозию защищаемого металла в местах его контакта с электролитом через поры или другие нарушения сплошности покрытия, т.е., в принципе, могут также обеспечивать достаточно высокую степень защиты и, наоборот, при обратной полярности в паре “покрытие-металл” будут ускоренно корродировать металл основы. Если рассматривать эту ситуацию применительно к сварному соединению нержавеющей стали и углеродистой черной стали, то для его защиты необходимо покрытие, которое было бы анодом по отношению к обоим материалам.

Стандартный электродный потенциал железа составляет 0,43 В. Его электродный потенциал в различных электролитах может “облагораживаться” (по данным работы [1] до 0,135 В), однако положительных значений не достигает. Сравнение данных по другим металлам [1– 3], показывает, что значительное количество обычно применяемых в практике металлов (в том числе нержавеющей стали) в контакте с железом (углеродистой сталью) в различных электролитах имеют более благородный потенциал, чем железо. Некоторые металлы, которые имеют по отношению к железу отрицательный стандартный потенциал (например, хром, титан), также могут вести себя как катодные покрытия. Даже классические цинковые покрытия, широко применяемые для защиты углеродистых сталей как анодные, при температурах выше 70° С могут приобрести потенциал более положительный, чем железо [4]. В общем случае подбор подходящего покрытия анодного типа для защиты того или иного металла может быть довольно сложным, поскольку тре-

бует проведения специальных исследований для определения характеристик коррозионной среды и поведения различных пар металлов в такой среде. Наличие покрытия анодного типа не снимает полностью вопроса о его пористости как таковой, и в любом случае нужно стремиться к тому, чтобы их количество и размер были минимально возможными, поскольку от этого в значительной степени зависит ресурс работы такого покрытия.

Если из рассмотрения возможных материалов покрытия исключить металлы, имеющие стандартные потенциалы в различных электролитах заведомо более положительные, чем у железа (медь и некоторые другие, в том числе, конечно, благородные металлы), а также те, которые хотя и имеют большие отрицательные потенциалы, но не отличаются сами достаточной коррозионной стойкостью в жестких и особо жестких условиях эксплуатации (бериллий, магний, марганец, кадмий, цинк, алюминий), то остается сравнительно небольшая группа более или менее широко практически используемых металлов (сплавов), которые имеют более отрицательный, чем у железа, стандартный потенциал (цирконий, титан, хром) или достаточно близкий (нержавеющие стали, никель, молибден и некоторые другие). Высокая коррозионная стойкость последней группы металлов обусловлена образованием плотных, плохо проводящих и устойчивых в водных средах пленок или адсорбированных слоев, которые тормозят процессы окисления.

В работе [1] приведены данные исследований электрохимического поведения образцов углеродистой стали с различными пористыми гальваническими покрытиями, в частности, с покрытиями из никеля и хрома в 0,1 % растворе NaCl в зависимости от их толщины, которая изменялась от 1 мкм до 50 мкм. Общим для всех покрытий является изменение потенциала образцов с изменением толщины покрытия от значения, близкого к значению непокрытого образца, до потенциала, близкого или равного потенциалу материала покрытия в случае практически полного отсутствия сквозных пор. Потенциал образцов с никелевыми покрытиями смещался в область более положительных значений по сравнению с потенциалом непокрытого образца, т.е. никелевое покрытие вело себя как типичное катодное покрытие при всех исследованных толщинах. Отмечается также временная зависимость потенциала покрытых образцов. Так, для тонких (до 10 мкм) никелевых покрытий потенциал образцов со временем

“разблагораживался”, а для более толстых – наоборот облагораживался, что свидетельствовало, соответственно, об ускорении и замедлении анодной реакции в порах. Электрохимическое поведение образцов с хромовыми покрытиями оказалось более сложным. Так, потенциал образцов со свежесажденными покрытиями был более отрицательным, чем образцов без покрытия. Изменение его значения от толщины покрытия носило не монотонный характер и имело максимальное отклонение от потенциала непокрытого образца при толщине покрытия 20 мкм, затем он снижался при толщине покрытия 30 мкм (примерно до значения потенциала при толщине покрытия 10 мкм) и при толщине покрытия 50 мкм снова увеличивался. В работе [1] предпринята попытка связать это аномальное поведение хромового покрытия с внутренним напряжением в нем и возможным наводораживанием. В результате низкотемпературного отжига покрытых образцов в воздушной атмосфере в течение 2 часов при 150 – 200° С потенциалы хромированных образцов сделались более положительными, чем исходных образцов, т.е. хромовое покрытие по отношению к защищаемому материалу стало вести себя как катод. Что же касается зависимости величины отклонения потенциала покрытых образцов от толщины покрытия, то ее общий характер не изменился, если не принимать во внимание, что теперь эти отклонения были в положительную сторону, и максимум отклонения наблюдался при толщине покрытия 10 мкм. В целом, абсолютные изменения потенциала покрытых образцов были много меньше разницы потенциалов непокрытого образца и чистого хрома, что, по мнению авторов, могло быть связано с высокой пористостью хромовых покрытий, которая действительно имела место. Аномальное поведение зависимости потенциала покрытых образцов от толщины покрытия могло быть вызвано растрескиванием хромовых покрытий (которые отличаются высокой хрупкостью) при достижении определенной толщины и накопления соответствующего уровня внутренних напряжений. Это приводило к резкому увеличению количества сквозных дефектов покрытия на фоне общей закономерности уменьшения сквозной пористости с ростом толщины покрытия и, соответственно, к провалу на кривой зависимости потенциала от толщины покрытия. Такое предположение может объяснить и смещение максимума отклонения потенциала в сторону уменьшения толщины покрытия после отжига образцов, поскольку при нагреве общая напряженность

покрытия возрастает из-за разницы коэффициентов термического расширения покрытия и основы, и критические значения напряжения, вызывающие растрескивание покрытия, достигаются при его меньшей толщине.

Изменение соотношения электродных потенциалов хромового покрытия и углеродистой стали после отжига образцов в атмосфере воздуха можно соотнести с наблюдавшейся тенденцией облагораживания со временем потенциала никелевых покрытий, а также медных, хромовых и других покрытий, что связывают [1] как с поляризационными процессами, так и с накоплением продуктов коррозии в порах. В этой связи окисление хрома и железа, неизбежно происходившее при отжиге, можно рассматривать как причину изменения соотношения потенциала хромового покрытия и углеродистой стали.

В работе [5] проводится сравнение защитной способности покрытий из некоторых материалов вышеупомянутой группы на стали 3, а именно: нержавеющей стали 06ХН28МДТ и 12Х18Н10Т, а также титана. Покрытия толщиной 6 – 10 мкм наносились вакуумно-плазменным методом на образцы, имеющие шероховатость $R_z = 40$ мкм и $R_z = 10$ мкм. Испытания защитной способности покрытий проводились путем погружения образцов в различные электролиты (5 % растворы серной и ортофосфорной, а также 10 % азотной кислот) при комнатной температуре.

Исследования показали, что на образцах с покрытиями из сталей 06ХН28МДТ и 12Х18Н10Т наблюдалось интенсивное растворение подложки во всех исследованных средах, при этом сами покрытия из стали 06ХН28МДТ полностью сохраняются, а покрытия из стали 12Х18Н10Т растрескиваются. У образцов с титановым покрытием в растворе азотной кислоты также наблюдалась быстрая локальная (в местах пор) коррозия стали с последующим распространением очага коррозии под покрытием при полном сохранении самой защитной пленки. В растворах же серной и ортофосфорной кислот наблюдалась, более равномерная коррозия стали по порам в титановом покрытии. Таким образом, все исследованные покрытия проявили себя как катодные по отношению к стали 3, причем, покрытия из стали 06ХН28МДТ приводили даже к ускорению общей скорости коррозии стали 3 (по потере веса) до 10 раз. Наличие покрытия из стали 12Х18Н10Т практически не изменило суммарную скорость коррозии стали 3 на базе 72 часов испытаний. Несмотря на то, что титановые покрытия не обеспечили подавление коррозионных процессов в

местах сквозной пористости как металл с более отрицательным стандартным потенциалом, чем железо, тем не менее, в целом, снизили коррозионные потери по весу образцов до 5 – 10 раз во всех исследованных растворах при продолжительности испытаний до 144 часов.

Сравнительные испытания покрытий на образцах с различной шероховатостью и полученных при различных углах к потоку наносимого материала покрытия подтвердили, что их защитная способность коррелирует с пористостью. Последняя увеличивается с ростом шероховатости поверхности и угла наклона образца по отношению к потоку напыляемого материала.

В работах [6,7] проведено исследование защитной способности ряда покрытий (W, Mo, Nb, Ta, Cr, Ti) на конструкционных сталях в коррозионных средах, представляющих собой смеси неорганических и органических кислот, других химических соединений. Наиболее высокую коррозионную стойкость в исследованных средах показали вольфрамовые, молибденовые и танталовые покрытия. Коррозионная стойкость хромовых и титановых покрытий была на несколько порядков ниже стойкости упомянутых выше металлов. Отчасти это связывалось с повышенной пористостью титановых и хромовых покрытий по сравнению с другими покрытиями, в целом же их стойкость коррелировала с величиной нормального электрохимического потенциала в исследованных средах. В табл. 1 приведены некоторые данные, полученные в работе [7].

Таблица 1

Нормальный электрохимический потенциал образцов из разных материалов

Образец подложка/покрытие	Ст. 3/ W	Ст.3/ Ta	Ст.3/ Mo	Ст. 45/ без покрытия	Ti/без покрытия
Потенциал в коррозионной среде	0,19	0,21	0,12	-0,215	0,07

Если все, что касалось выше покрытий, рассматривать с позиций выбора метода их нанесения, то метод должен обеспечивать получение прочносцепленных покрытий с минимально возможным количеством сквозных пор при минимально возможных толщинах. В этом отношении вакуумно-плазменные и плазмохимические методы нанесения покрытий не имеют себе равных, обеспечивая получение прочносцепленных, практически беспористых покрытий на соответственно подготовленных поверхностях, начиная с толщин 10 – 15 мкм (для газофазных плазмохимических – с толщин ~ 1 мкм) и, практически

из любых металлов, сплавов и соединений [8, 9]. Получение беспористых покрытий при минимально возможных толщинах не является самоцелью или диктуется экономическими соображениями из-за их стоимости, хотя последнее также немаловажно. Чем тоньше покрытие, тем легче обеспечить сочетание достаточной прочности и способности его деформироваться под нагрузкой без разрушения и отслаивания, что важно в случае работы материала с покрытием в условиях тепло-смен, динамических знакопеременных нагрузок и др.

Важным моментом, во многом определяющим не только адгезию, но и защитные свойства покрытий, является обработка поверхности защищаемого материала перед нанесением покрытия. В вакуумно-плазменных и плазмохимических методах нанесения покрытий финишная обработка поверхности осуществляется путем воздействия на нее ионами с энергиями от 5 – 10 эВ до нескольких кэВ. При этом, очистка поверхности может осуществляться как за счет протекания плазмохимических реакций с реакционно-способными газами, образующими летучие соединения с материалом подложки, так и за счет процессов физического распыления материала подложки при энергии ионов выше значения порога распыления ($> \sim 20$ эВ).

При использовании вакуумно-дугового метода, который получил наибольшее распространение в машиностроении при нанесении покрытий различного назначения, включая и защитные, обычно обработку поверхности перед нанесением покрытия ведут ионами металла, из которого потом формируют покрытие. Это позволяет не только обеспечить эффективную очистку поверхности от окисных пленок и загрязнений другого рода, но (при соответствующем выборе режима очистки) сформировать в поверхностном слое на глубину от единиц до десятков микрон переходной слой с изменяющейся концентрацией атомов металла покрытия от 0 до 100 %, так называемый псевдодиффузионный слой. Наличие такого переходного слоя делает возможным более плавно осуществить переход от материала основы к покрытию и снизить уровень напряжений на границе между основой и покрытием из-за различия в коэффициентах термического расширения последних. Есть еще один момент, касающийся возможности формирования такого переходного слоя, который, практически, не нашел в исследованиях еще отражения, но, по нашему мнению, достаточно важный. Это принципиальная возможность оказывать влияние на электрохимический потенциал поверх-

ности защищаемого материала, что с позиций надлежащего согласования электрохимических потенциалов на границе “покрытие – защищаемый металл”, как показано выше, является чрезвычайно важным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ поведения и свойств покрытий на углеродистой стали в различных электролитах не позволяет с определенностью выбрать оптимальный материал покрытия. Тем не менее, можно очертить круг металлов (с учетом их механических свойств, опробованности в качестве покрытий, доступности и др.), которые с достаточной вероятностью можно было бы рассматривать как наиболее оптимальные для решения задач коррозионной защиты сварных соединений из черной и нержавеющей сталей.

К числу таких материалов, по-видимому, можно отнести титан, цирконий, хром, молибден. Из этой группы металлов титан наиболее доступен, обладает хорошими механическими свойствами (при соответствующем уровне чистоты по примесям внедрения) и достаточно опробован в качестве покрытий различного назначения. От циркония, как более электроотрицательного по сравнению с титаном металла, можно ожидать более высоких защитных свойств в качестве покрытия анодного типа на рассматриваемых сталях, хотя он менее распространен, чем титан. Хром весьма широко используется как антикоррозийное покрытие на углеродистых сталях, однако он обладает высокой хрупкостью и склонностью к растрескиванию, особенно при повышенных толщинах. Молибден обладает высокой твердостью, достаточной прочностью, высокой стойкостью в особо агрессивных средах. Его применение в качестве покрытий менее изучено и распространено по сравнению с выше названными металлами, что можно связать с его меньшей доступностью и необходимостью использования современных методов нанесения покрытий, получивших развитие лишь в последние годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.Л. Розенфельд. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 448 с.
2. Е.А. Ульянин. Коррозионно-стойкие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1991. – 256 с.
3. ГОСТ 9.005-72. – 22 с.
4. П.С. Мельников. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1991. – 384 с.
5. Шуйко Я.В. Коррозионная стойкость вакуумных ионно-плазменных покрытий на малоуглеро-

- дистых сталях//Материалы XII конференции молодых ученых. – Львов:Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко АН УССР. – 1985.– С. 143 - 146
6. Дуднік С.Ф., Сагалович В.В. та ін.. Створення корозійно-стійкого малотонажного багатофункціонального обладнання для хіміко-фармацевтичних виробництв. ч. I Композиційні корозійно-стійкі матеріали для емкісного обладнання хіміко-фармацевтичних виробництв//Вісник фармації. – 1993. – № 1-2. – С. 39 - 44.
7. Дуднік С.Ф., Сагалович В.В. та ін.. Створення корозійно-стійкого малотонажного багатофункціонального обладнання для хіміко-фармацевтичних виробництв. ч. II Вивчення корозійної стійкості конструкційних сталей з металевими покриттями при синтезі лікарських засобів//Вісник фармації.– 1993. – № 3 - 4. – С. 53-59.
8. В.Е. Иванов, Е.П. Нечипоренко, В.М. Криворучко, В.В. Сагалович. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. – М.: Атомиздат, 1974.– 264 с.
9. М.М. Никитин. Технология и оборудование вакуумного напыления. – М.: Металлургия, 1992. – 110 с.

**ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ
ДЛЯ ЗАХИСТУ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ,
ЯКІ ПРАЦЮЮТЬ В УМОВАХ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ**

С.Ф. Дуднік, О.В. Сагалович, В.В. Сагалович

У роботі розглянуті питання вибору корозійно-стійких захисних металевих покриттів для зварних з'єднань із різномірних матеріалів, які працюють в умовах контакту із провідними середовищами (електролітами). Проведено аналіз поведінки різних покриттів стосовно малолегованих вуглецевих сталей. Обґрунтовано вибір кандидатних матеріалів покриттів і методів їхнього нанесення для захисту зварних з'єднань із малолегованих та нержавіючих сталей, що працюють в умовах електрохімічної корозії.

**APPLICATION OF METAL COATINGS
FOR PROTECTING WELDED JOINTS
PRONE TO ELECTRO-CHEMICAL
CORROSION**

S.F. Dudnik, A.V. Sagalovich, V.V. Sagalovich

The problems of selection of corrosion-resistant protective metallic coating for welded joints from heterogeneous materials working under conditions of a contact with conducting media (electrolytes) are considered. The analysis of behavior of different coatings in relation to dilute carbon steel is conducted. The selection of materials for coatings and methods of their deposition for protection of welded joints from dilute and stainless steel working under conditions of electro-chemical corrosion is justified.