

УДК 669:620.199

В.В. Семенычев¹, Т.Б. Смирнова¹**ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЗАЩИТНЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ ИЗМЕРИТЕЛЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-12-12

С помощью прибора марки P5035 дана оценка величины скорости коррозии, выраженной в токовых единицах (A/cm^2), различных защитных и функциональных покрытий, осажденных на сталь 12Х18Н9Т. Исследовали образцы с осажденными гальваническими никелевыми, никель-кобальтовыми, оловянными и цинковыми покрытиями. Измерение поляризационного сопротивления проводили в 3%-ном водном растворе NaCl с добавлением 1 мл HCl на 100 мл раствора. Определены поляризационные сопротивления пар образцов с одноименными покрытиями при прямом и обратном токе поляризации, составившие для никеля 800 Ом, для никель-кобальта 700 Ом, для олова 96 Ом, для цинка 6 Ом и для стали без покрытия 550 Ом. По значениям поляризационного сопротивления рассчитана величина скорости коррозии покрытий в токовых единицах и дано сопоставление полученных величин с потерей массы образцов с единицы поверхности. С помощью микроскопа «Olympus» дана оценка глубины образовавшихся на поверхности покрытий питтингов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.1 «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: скорость коррозии, поляризационное сопротивление, защитные и функциональные покрытия, глубина питтингов, наноразмерные частицы.

Using device R5035 the corrosion rate, expressed as current units (A/cm^2), of different protective and functional coatings, deposited on steel 12H18N9T was assessed. Samples with galvanic nickel, nickel-cobalt, tin and zinc coatings were investigated. Measurements of polarization resistance were carried out in a 3% aqueous solution of NaCl with the addition of 1 ml of HCl per 100 ml of solution. Polarization resistance of pairs of samples with similar coatings was defined for forward and reverse polarization current, amounting to 800 Ω for nickel, 700 Ω for nickel-cobalt, 96 Ω for tin, 6 Ω for zinc and 550 Ω for steel without coating. From the values of polarization resistance the corrosion rate of coatings in the current units was calculated and the comparison of obtained values with the sample mass loss per surface unit was given. Using «Olympus» microscope the depth of the pits formed on the surface of coatings was assessed.

Work is executed within implementation of the complex scientific direction 17.1 «Eco-friendly, plasma electrolytic coatings for light alloys» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: corrosion rate, polarization resistance, protective and functional coatings, depth of pits, nano particles.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В годы «холодной войны» стратегические интересы страны представляла оборонная промышленность, в настоящее время на такое же важнейшее стратегическое направление должна быть выдвинута отечественная наука [2]. Именно поэтому разработка новых технологических процессов, обеспечивающих получение функциональных и защитных покрытий с новым уровнем свойств, является важной материаловедческой задачей [1]. Сегодня мир стоит на пороге шестого технологического уклада, который характеризуется развитием нанотехнологий, микромеханики, фотоники и квантовых технологий [3]. В связи с этим все больший спрос и применение находят разработки технологий, позволяющих существенно повысить свойства или характеристики разного рода покрытий, благодаря интенсификации процесса их осаждения и изменению механизма формирования покрытий путем применения кластерных добавок [4–6].

Функциональные свойства покрытий, как правило, формируются на стадии их разработки путем применения различных способов осаждения [7, 8], большое внимание уделяется разработке покрытий на основе различных гальванических сплавов, так как именно покрытия из сплавов позволяют получать заранее заданные характеристики покрытий [9, 10]. Так, варьируя содержание кобальта или молибдена в хромовом покрытии, можно получить покрытия с необходимыми триботехническими свойствами [11–13], повышая концентрацию кобальта в никелевом покрытии, можно достичь значений свойств хромового покрытия [14, 15], а введение кобальта в цинковое покрытие повышает его микротвердость [16, 17] и открывает возможность использования в морском климате [18, 19].

К покрытиям катодного типа (а к ним относятся все износостойкие покрытия) предъявляют требования по беспористости, так как они защищают металл лишь механически и при наличии влаги и сквозных пор начнет интенсивно растворяться материал подложки за счет возникших токов коррозии между анодом и катодом [20], поэтому оценка пористости катодных покрытий каким бы то ни было способом обязательна [21]. К покрытиям анодного типа (цинк, кадмий) жестких требований по пористости не предъявляют, так как такие покрытия защищают материал подложки электрохимически [22–24]. Каким бы покрытие не было по своему назначению, защитным или функциональным, оно должно иметь достаточно высокую коррозионную стойкость, отсюда формулируется и цель работы, заключающаяся в оценке скорости коррозии различных покрытий, выраженной в токовых единицах.

Материалы и методы

Для оценки скорости коррозии покрытий из листа стали 12Х18Н9Т изготовлены образцы размером 60×10×0,5 мм, на лицевую сторону которых осаждали покрытие (табл. 1). Следует отметить, что для осаждения функциональных покрытий выбирали электролиты, содержащие наноразмерные частицы оксида алюминия [25, 26]. Такие электролиты названы кластерными, так как наноразмерные частицы с адсорбированными на них ионами осаждаемого металла образуют кластеры, сами же наночастицы являются дополнительным транспортным средством по доставке ионов осаждаемого металла к покрываемой поверхности.

Таблица 1

Примененные гальванические покрытия

Покрытие	Толщина, мкм
Кластерное никелевое	22–25
Кластерное никель-кобальтовое	22–25
Цинковое	6–9
Оловянное	6–9

Наночастицы оксида алюминия представляют собой сферические конгломераты размерами 5–100 нм, средний диаметр частиц составляет 40 нм, при этом удельная поверхность наночастиц достигает 32 м^2 в грамме вещества.

Образцы с одноименными покрытиями полностью (за исключением окошка с покрытием размером $20 \times 10 \text{ мм}$) изолировали лаком КЧ и собирали попарно в кассеты лицевыми сторонами друг к другу, расстояние между образцами составляло 5 мм, которое обеспечивалось конструкцией кассеты. Для измерения поляризационного сопротивления ($R_{\text{п}}$) одноименных пар образцов использовали измеритель коррозии марки Р5035, причем измерения проводили при прямом и обратном токе, т. е. полярность образцов меняли на противоположную. В качестве коррозионно-активной среды выбран 3%-ный водный раствор хлористого натрия ($\text{pH}=6$), в который на 100 мл добавляли 1 мл соляной кислоты с целью подкисления электролита до $\text{pH}=2,5$. Перед проведением испытаний образцы взвешивали на аналитических весах Shinko VIBRA HTR-220 CE с точностью до четвертого знака после запятой, после измерения поляризационного сопротивления образцы промывали спиртом, выдерживали в эксикаторе в течение 1 сут и снова взвешивали. Расчет коррозионных потерь после повторного взвешивания проводили по потере массы образца после испытаний, отнесенной к площади поверхности покрытия, контактирующего с электролитом.

После поляризации характер коррозионных поражений оценивали с помощью металлографического микроскопа «Olympus», глубину образовавшихся питтингов измеряли по резкости. Для каждого типа покрытия использовали не менее трех пар образцов. Расчет скорости коррозии в токовых единицах (J_{T}) осуществляли по методике, приведенной в технологическом описании и инструкции по эксплуатации к измерителю скорости коррозии марки Р5035, алгоритм которой заключался в последовательности измерения и вычисления следующих характеристик:

– измерение поляризационного сопротивления $R_{\text{п}}$, Ом;

– определение токового показателя коррозии

$$i_{\text{T}} = M \cdot N \cdot 26,8 / S \cdot t \cdot A \quad [\text{A}/\text{см}^2], \quad (1)$$

где M – убыль массы электродов, г; N – валентность металла; 26,8 – число Фарадея, А·ч; S – площадь электродов, см^2 ; t – длительность испытаний, ч; A – атомная масса металла;

– определение токового коэффициента

$$K_{\text{T}} = i_{\text{T}} \cdot R_{\text{п}}; \quad (2)$$

– определение скорости коррозии в токовых единицах

$$J_{\text{T}} = 2K_{\text{T}} / R_{\text{п}} \cdot S \quad [\text{A}/\text{см}^2]. \quad (3)$$

Потери массы на единицу площади поверхности (ΔM) вычисляли по формуле

$$\Delta M = M / S \quad [\text{г}/\text{см}^2]. \quad (4)$$

Результаты и обсуждение

В табл. 2 приведены измеренные значения поляризационного сопротивления для каждого вида покрытия, рассчитанные значения токовых коэффициентов и показателей коррозии.

Результаты измерений поляризационных сопротивлений и вычисленных токовых показателей и токовых коэффициентов необходимы для расчета скорости коррозии в токовых единицах по приведенным выше формулам. Значения скорости коррозии стали и различных покрытий, рассчитанные по данным, представленным в табл. 2, а также коррозионных потерь исследованных образцов представлены в табл. 3.

Таблица 2

**Измеренные поляризационные сопротивления
и расчетные токовые показатели и коэффициенты**

Покрытие	Поляризационное сопротивление, Ом	Токовый показатель коррозии, А/см ²	Токовый коэффициент
Без покрытия	550	$18 \cdot 10^{-4}$	0,9
Кластерное никелевое	800	$24,7 \cdot 10^{-4}$	1,9
Кластерное никель-кобальтовое	700	$3,4 \cdot 10^{-4}$	0,095
Цинковое	6	$91,3 \cdot 10^{-4}$	0,05
Оловянное	96	$20,4 \cdot 10^{-4}$	0,19

Таблица 3

Скорость коррозии, коррозионные потери и глубина питтингов

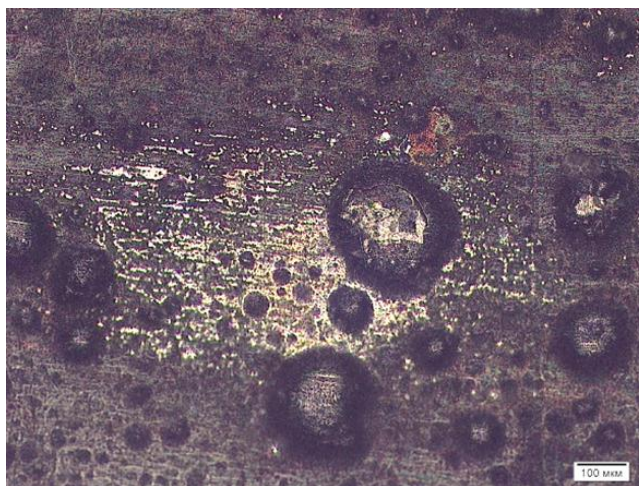
Покрытие	Скорость коррозии, А/см ²	Коррозионные потери, г/см ²	Глубина питтингов, мкм
Без покрытия	$16 \cdot 10^{-4}$	$20 \cdot 10^{-5}$	3,3
Кластерное никелевое	$24 \cdot 10^{-4}$	$22 \cdot 10^{-5}$	3,4
Кластерное никель-кобальтовое	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	2,4
Цинковое	$83 \cdot 10^{-4}$	$92 \cdot 10^{-5}$	4,8
Оловянное	$20 \cdot 10^{-4}$	$19 \cdot 10^{-5}$	2,9

Анализ результатов, приведенных в табл. 3, свидетельствует о том, что максимальной скорости коррозии в токовых единицах соответствуют и максимальные измеренные коррозионные потери с единицы поверхности. Так, для цинкового покрытия расчетное значение скорости коррозии в токовых единицах составило $83 \cdot 10^{-4}$ А/см², а коррозионные потери составили $92 \cdot 10^{-5}$ г/см². Следует отметить, что на образцах с этим покрытием получено минимальное значение поляризационного сопротивления. Наоборот, наименьшей скорости коррозии, измеренной в токовых единицах, соответствуют минимальные коррозионные потери с единицы поверхности, что видно на примере никель-кобальтового покрытия.

Следует также отметить, что минимальной коррозионной стойкостью из исследованных образцов обладает цинковое покрытие, которое не является стойким в кислых средах, а максимальной коррозионной стойкостью обладает никель-кобальтовое покрытие, которому соответствуют минимальная скорость коррозии и наименьшие коррозионные потери. Остальные испытанные образцы с никелевым и оловянным покрытием, а также исходные образцы из стали 12Х18Н9Т по своей коррозионной стойкости хотя и уступают никель-кобальтовому покрытию, но значительно превосходят цинковое покрытие.

В табл. 3 даны результаты измерений глубины питтингов, образовавшихся вследствие поляризации образцов. Видно, что наименьшая глубина питтингов свойственна образцам с никель-кобальтовым покрытием, а максимальная – с цинковым покрытием, глубина питтингов на остальных образцах имеет промежуточное значение. Измеренные значения глубины питтингов не изменяют общей картины коррозионной стойкости образцов, представленной в табл. 3. Однако следует отметить и аномально высокие скорость коррозии и коррозионные потери цинкового покрытия, при глубине питтингов всего в 1,5–2 раза превышающей глубину питтингов на других образцах.

На рисунке показан внешний вид образца с цинковым покрытием.



Образец с цинковым покрытием

Микроскопический анализ поверхности покрытия показал, что при толщине покрытия 6–9 мкм и глубине питтингов до 4,8 мкм четко просматривается материал подложки (см. рисунок). Этот факт свидетельствует о том, что вместе с процессом питтингообразования одновременно протекает и процесс травления цинка по всей поверхности, именно это и является объяснением высоких значений его коррозионных потерь.

Заключение

В результате проведенных исследований показана применимость измерителя скорости коррозии марки P5035 для образцов из стали 12X18H9T с различными видами покрытий, в том числе и покрытий, полученных в электролитах, содержащих наноразмерные частицы оксида алюминия. Установлено, что подкисленный соляной кислотой 3%-ный раствор NaCl до pH=2,5 является соответствующей средой для использования измерителя коррозии, который предназначен только для определения скорости электрохимической коррозии в кислых средах. Покрытия, расставленные в порядке повышения или снижения скорости коррозии, рассчитанные по поляризационному сопротивлению скорости коррозии покрытий и материала подложки, совпадают с такой же последовательностью роста или снижения с измеренной потерей массы.

Применение измерителя коррозии для оценки коррозионной стойкости разрабатываемых покрытий позволяет получить дополнительно количественные характеристики, расширяющие сведения о покрытии, при этом данный метод является экспресс-методом и реализуется буквально в считанные минуты в отличие от любых ускоренных методов коррозионных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. С. 10–27.
3. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
4. Долматов В.Ю., Фуджимура Т., Буркат Г.К., Орлова Е.А. Получение износостойких хромовых покрытий с применением наноалмазов различной природы // Сверхтвердые материалы. 2002. №6. С. 16–21.

5. Винокуров Е.Г., Арсенкин А.М., Григорович К.В., Бондарь В.В. Электроосаждение модифицированных дисперсными частицами хромовых покрытий и их физико-механические свойства // Защита металлов. 2006. Т. 42. №3. С. 312–316.
6. Тюриков Е.В. Свойства хромовых покрытий, полученных в электролитах, содержащих нанопорошок оксида алюминия // Коррозия: материалы, защита. 2007. №11. С. 33–37.
7. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 17–20.
8. Азаровский Е.Н., Мубояджян С.А. Модифицирование поверхности деталей из конструкционных сталей в вакуумно-дуговой плазме титана // Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 20–25.
9. Шапник М.С. Гальванические покрытия сплавами // Соросовский образовательный журнал. 2001. Том 7. №6. С. 42–47.
10. Нагаева Л.В., Нагаев В.В., Семенычев В.В. Гальванические покрытия на основе цинка, полученные из электролитов, содержащих соли никеля или кобальта и нанопорошки оксидов и карбидов // Авиационные материалы и технологии. 2009. №1. С. 3–6.
11. Спиридонов Б.А., Фаличева А.И., Шалимов Ю.Н. Электроосаждение сплава хром-кобальт в серноокислом электролите // Защита металлов. 1982. Т. 18. №5. С. 782–784.
12. Спиридонов Б.А. Электроосаждение покрытий сплавом хром-кобальт из сульфатных растворов // Защита металлов. 2005. Т. 41. №3. С. 273–277.
13. Шлугер М.А., Поздеева Ю.В., Ток Л.Д. Защитные свойства электролитических хромомолибденовых покрытий // Защита металлов. 1981. Т. 22. №4. С. 468–470.
14. Нагаева Л.В. Применение нанопорошков в электролитах никелирования как способ получения никелевых покрытий, по свойствам не уступающим хромовым покрытиям // Коррозия: материалы, защита. 2007. №9. С. 32–36.
15. Салахова Р.К., Семенычев В.В., Тюриков Е.В., Тихообразов А.Б. Исследование внутренних (остаточных) напряжений в композиционно-кластерных хромовых и никелевых покрытиях // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S3. С. 42–46.
16. Семенычев В.В., Нагаев В.В. Гальванические покрытия на основе цинка, полученные из электролитов, содержащих соли никеля или кобальта и нанопорошки оксидов и карбидов // Известия Самарского научного центра РАН. Специализированный выпуск. 2008. Т. 1. С. 29–32.
17. Семенычев В.В., Салахова Р.К., Тюриков Е.В., Ильин В.А. Защитные и функциональные гальванические покрытия, получаемые с применением наноразмерных частиц // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 335–342.
18. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // Коррозия: материалы, защита. 2013. №12. С. 6–18.
19. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87.
20. Семенычев В.В., Салахова Р.К., Смирнова Т.Б. Оценка токов коррозии различных пар материалов методом прямого измерения // Практика противокоррозионной защиты. 2015. №2 (76). С. 44–50.
21. Семенычев В.В., Смирнова Т.Б. О возможности оценки пористости покрытий потенциостатическими методами // Авиационные материалы и технологии. 2009. №2. С. 7–10.
22. Вульф Б.К., Ромадин К.П. Авиационное материаловедение. М.: Машиностроение, 1967. 391 с.
23. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1969. 448 с.
24. Электролит никелирования: пат. 2293803 Рос. Федерация; заявл. 01.08.05; опубл. 20.02.07. Бюл. №5.
25. Электролит никелирования: пат. 2449063 Рос. Федерация; заявл. 05.04.11; опубл. 27.04.12. Бюл. №12.
26. Электролит хромирования: пат. 2409707 Рос. Федерация; заявл. 28.10.09; опубл. 20.01.11. Бюл. №2.