

Козик Е.С., Кошелев С.И., Кушнарченко Е.В., Шейнин Б.М.,
Правдин В.С., Солосина Е.В.

Оренбургский государственный университет
E-mail: ele57670823@yandex.ru

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ С ГАЛЬВАНИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Рассмотрены вопросы повышения коррозионной стойкости низкоуглеродистых сталей с гальваническими покрытиями. Установлено, что для стальных образцов диаметром 2–3 мм из электродов УОНИ 13/55, МР-3, ОЗЛ-8 с гальваническими покрытиями хрома, никеля и кадмия после проведения сероводородных испытаний в среде NACE в течение 96 часов с последующими испытаниями на гиб-перегиб коррозионная стойкость осталась прежней.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, гальванические покрытия, цинкование, кадмирование, хромирование, коррозионные испытания, испытания на гиб-перегиб в среде NACE.

В настоящее время существует большое количество способов повышения коррозионной стойкости металлов, которые отличаются величиной материальных затрат и способом формирования поверхностного защитного слоя. Тот или иной способ имеет свои преимущества и недостатки применительно к определенным эксплуатационным условиям с учетом состава, температуры и давления рабочей среды.

Исходными материалами для образцов в исследовании служили электроды (обмазка удалена) МР-3, ОЗЛ-8, УОНИ 13/55, а также сталь 30ХМА.

Для эксперимента были подготовлены образцы из стали 30ХМА, термообработанной по технологии предприятия «ГазпромДобыча Оренбург» (нагрев под закалку 40 мин. при температуре 880 °С, закалка в масло И20 и высокий отпуск 600 °С или 80 °С с выдержкой 15 часов в окислительной воздушной среде), а также электродов УОНИ 13/55, МР-3, ОЗЛ-8. Состав и механические свойства указанных материалов приведены в таблице 1, внешний вид образцов представлен на рисунке 1.

Гальванические покрытия наносились на образцы в ООО ПО «Стрела» г. Оренбурга по режимам таблицы 2. Продолжительность электролиза (ч.) определяли по формуле:

$$T = \frac{1000 \cdot \gamma \cdot h}{D_k \cdot C \cdot \eta},$$

где γ – плотность осаждаемого металла, г/см³;

h – заданная толщина покрытия, см;

D_k – катодная плотность тока, а/дм²;

C – электрохимический эквивалент, г/а·ч;

η – выход по току.



Рисунок 1. Образцы для нанесения покрытий, сверху вниз: УОНИ 13/55, МР-3, ОЗЛ-8, 30ХМА (термообработанная по технологии ГДО)

Таблица 1. Химический состав (%) и механические свойства электродов

Материал	Элемент							
	С	Mn	Si	Cr	Ni	σ_b , Н/мм ²	δ , %	$a_n \cdot 10^5$ Дж/м ²
УОНИ 13/55	0,09	0,83	0,42	–	–	540	29	13
МР-3	0,08	0,4	0,3	–	–	510	26	24
ОЗЛ-8	0,08	1,3	0,75	20,3	9,2	610	41	22

На образцах производили измерение микротвердости покрытия и определяли скорость коррозии образцов.

Коррозионные испытания были проведены в лабораторных условиях.

Метод заключается в ускорении коррозионного процесса чередованием погружения образцов в электролит и высушивания на воздухе.

Реактивы и растворы для коррозионных испытаний:

– серная кислота, по ГОСТ 4204-75 плотностью 1,83 г/см³;

– хлористый натрий по ГОСТ 4233-77;

– дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

К 1000 см³ дистиллированной воды добавляют хлористый натрий и небольшими порциями серную кислоту.

В установке образцы закрепляют вертикально и периодически погружают в электролит. Продолжительность пребывания образцов на воздухе – 50 мин. Во время вынужденных перерывов в испытаниях образцы должны находиться на воздухе. Следует отметить, что образцы при пребывании на воздухе не

Таблица 2. Режимы нанесения покрытий

Вид покрытия	Состав	Режимы нанесения покрытия			Время выдержки, мин.	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость Н _μ МПа 10	Скорость коррозии, г/(м ² ч)
		Напряжение U, В	Плотность тока i _{кв} , а/дм ²	Температура t, °С				
Финковое	Едкий натр NaOH 120–150 г/л, оксид цинка ZnO 10–15 г/л, тиомочевина 0,8–1 г/л, полиэтилен полиамид 2–3 г/л, экамед 3–4 г/л	2,5	0,5–1,5	20	40	9–12	58	0,3444
Кадмиевое	Сернокислый кадмий CdSO ₄ 40–60 г/л, сернокислый аммоний (NH ₄) ₂ SO ₄ 240–260 г/л, уротропин 15–20 г/л, борная кислота – 20 г/л, столярный клей 0,7–1,2 г/л, диспергатор 50–100 г/л	2,5	0,5–2	18	50	9–12	48	0,1086
Хромовое	Хромовый ангидрид 125–250 г/л, серная кислота H ₂ SO ₄ 1,25–2,5 г/л	10	45–55	60	20	9–12	828	0,1195
Оксидирование	Едкий натр NaOH 550–700 г/л, натрий азотистокислый NaNO ₂ 200–250 г/л, натрий азотнокислый NaNO ₃ 50–100 г/л	–	–	136–140	40	1–2	484	0,2140

протираются и не обдуваются воздухом, а находятся в подвешенном состоянии. Объем электролита в ванне устанавливают в зависимости от площади поверхности.

При проведении испытаний образцы взвешивались через определенные промежутки времени: 2, 4, 8, 16, 32 ч. Взвешивание образцов проводилось на весах ВЛР-200, с точностью до 0,00001 г.

По окончании эксперимента, при визуальном способе оценки степени коррозии известно, что меньше всего коррозии подвергаются образцы с оксидным покрытием, полученным при следующем режиме: нагрев до температуры $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержке $t=45$ мин. Наименьшая

коррозионная стойкость проявляется у образцов с покрытием, полученным при температуре нагрева $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой $t=30$ мин. Для анализа величины коррозионного поражения образцов с защитным покрытием возможно сравнение с исходными образцами.

Показатель степени коррозии можно охарактеризовать изменением массы образцов в процессе проведения испытаний. На основании данных об изменении массы образцов из различных материалов построен график изменения массы в зависимости от продолжительности проведения испытаний.

На рисунке 2 показано изменение массы образцов из материала электрода МР-3. Образцы из материалов 30ХГС, УОНИ 13/55, ОЗЛ-8 имеют одинаковый характер изменения массы с разбросом 3-5%, поэтому не приводятся.

В продолжение работ образцы с защитным покрытием были переданы в лабораторию «Надежность» Оренбургского государственного университета (ОГУ) для проведения испытаний на гиб-перегиб после выдержки в среде NACE в течение 96 часов в соответствии с методиками NACE TM 0177-96 и МСКР-01-85.

Целью испытаний является определение стойкости образцов против сероводородного растрескивания путем насыщения образцов сероводородом (сероводородного охрупчивания) и дальнейшего механического воздействия.

Далее испытания проводились по следующей схеме:

а) перед испытанием образцы с покрытием подвергаются химическому обезжириванию, с использованием этилового спирта или ацетона. Данный этап проводится для обеспечения лучшего проникновения сероводорода в основной металл [1];

б) образцы погружаются в специальные ячейки с сероводородсодержащей средой на 96 часов в соответствии со стандартом NACE Standard TM02-84.

Ячейки должны быть изготовлены из коррозионно-стойкого неэлек-

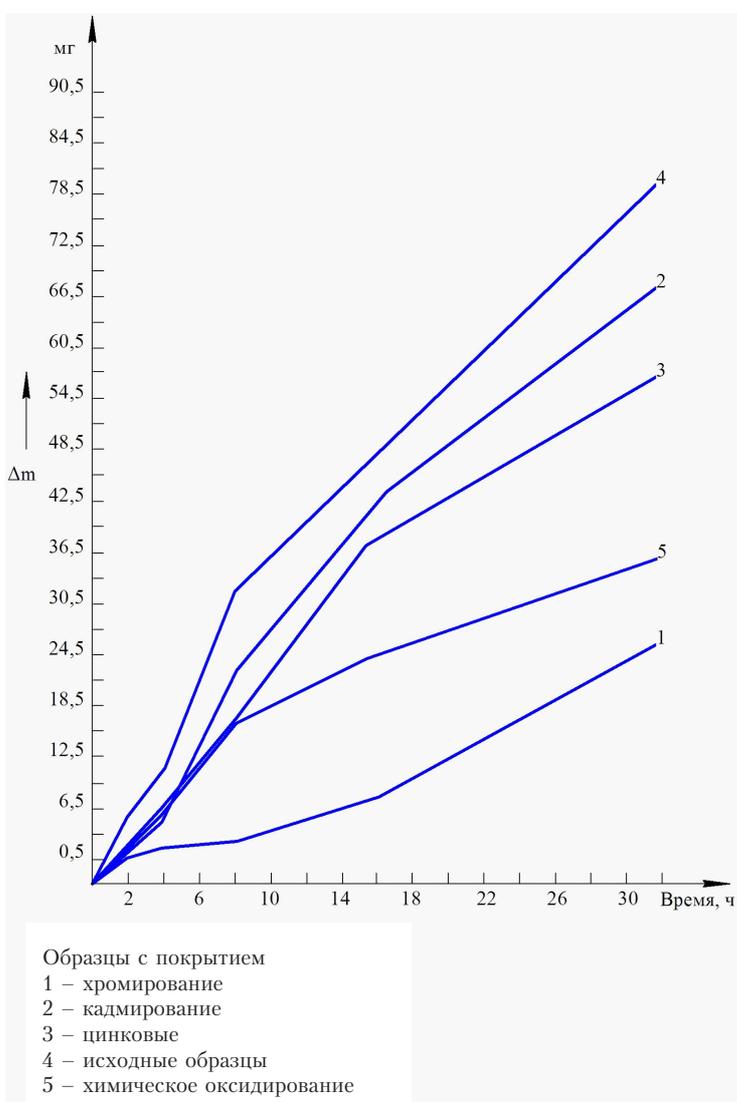


Рисунок 2. График изменения массы образцов из материала электрода МР-3 в зависимости от длительности коррозионных испытаний

тропроводного материала (фторопласт или стекло), обеспечивать погружение в испытательный раствор всей рабочей поверхности образца, исключать утечку жидкости и газа, а также пропуск воздуха из атмосферы внутрь ячейки [2]. Объем ячейки должен быть достаточным для размещения такого количества раствора, при котором концентрация и рН раствора будут находиться в установленных пределах. Он не может быть меньше 50 см³ на 1 см² поверхности образца или 750 см³ для образца диаметром 6 мм и 400 см³ для образца диаметром 3,81 мм.

В качестве коррозионной среды применяют насыщенный сероводородом водный раствор: 5% раствор хлористого натрия в дистиллированной воде с добавлением 0,5% ледяной уксусной кислоты, т. е. 50 г хлористого натрия и 5 г (4,8 мл) ледяной уксусной кислоты растворяются в 945 г дистиллированной воды, рН основного раствора равен 2,9–3,1. Концентрация сероводорода в испытательной среде не менее 2400 мг/л, при рН в процессе всего периода испытания 3–4. Для приготовления коррозионной среды используются дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72 с рН = 5,4–6,6; хлористый натрий по ГОСТ 4233-77 и ледяная уксусная кислота по ГОСТ 61-75 марки ХЧ; газообразный азот не ниже 1 сорта и сероводород, содержащий примесей не более 0,5% [2];

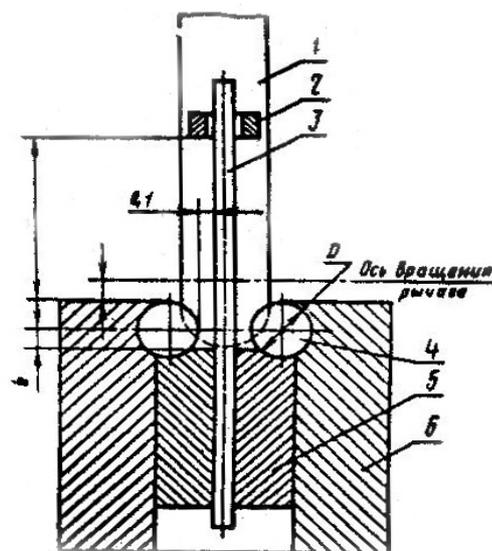
в) после необходимой выдержки образцы переносятся на испытательную установку для перегиба, которая представлена на рисунке 3.

На перегиб испытания проводятся в соответствии с ГОСТ 1579-80 для образцов с диаметром от 0,5 до 10,0 мм при температуре 20±1,5 °С. Использовались образцы диаметром 3 мм и длиной 100 мм.

Примечание: испытания проводили немедленно после изъятия образцов из ячеек с сероводородсодержащей средой, для предотвращения выхода сероводорода из металла [3].

После окончания испытаний были получены результаты стойкости образцов с защитным покрытием, полученным при различных режимах.

Анализируя показатели стойкости образцов против сероводородного растрескивания, очевидно, что наилучшими свойствами обладают образцы с цинковым покрытием материала ОЗЛ-8. Среднее число гибов данных образцов после насыщения сероводородом – 9. Такие показатели являются высокими по сравнению с другими режимами нанесения покрытия [4]. Такое сравнение позволяет предположить, что образцы с защитным покрытием по режимам, предложенным кафедрой материаловедения и технологии материалов (МТМ) ОГУ, покажут высокие показатели коррозионной стойкости в эксплуатационных условиях Оренбургского газоконденсатного месторождения. Результаты испытаний образцов сведены в таблицу 3.



1 – изгибающий рычаг; 2 – привод; 3 – образец; 4 – валик; 5 – зажимная губка; 6 – тиски

Рисунок 3. Схема установки для проведения испытаний на перегиб

Таблица 3. Результаты испытаний образцов стали УОНИ 13/55, МР-3 и ОЗЛ-8 на гиб-перегиб

Марка стали	Исходные	Без выдержки в среде NACE			После выдержки в среде NACE		
		кадмирование	цинкование	хромирование	кадмирование	цинкование	хромирование
		Число гибов-перегибов			Число гибов-перегибов		
УОНИ 13/55	2,5	11	10	10	3	3	3
МР-3	2,5	9	8	9	3	2	2
ОЗЛ-8	2,5	11	10	10	7	9	8

В результате эксперимента стало возможным провести сравнительную оценку коррозионной стойкости различных образцов. Необходимо отметить тот факт, что один и тот же материал при различных режимах неодинаково подвергается коррозионному изнашиванию, что говорит о влиянии каждого режима на конечные результаты эксперимента.

В результате проведенной работы установлено, что исходные образцы УОНИ 13/55, МР-3 и ОЗЛ-8, с учетом гальванических покрытий, произведенных на ООО ПО «Стрела», показали коррозионную стойкость на гиб-перегиб после выдержки в среде NACE в течение 96 часов. Показатели коррозионной стойкости определяются исходя из влияния материала образцов и режимов нанесения защитных покрытий, а также их совместного влияния. Поэтому, если оценивать стойкость материалов к коррозии, то

наилучшей коррозионной стойкостью обладает электрод УОНИ 13/55 с хромовым покрытием. Наименьшую стойкость имеет электрод МР-3 с кадмиевым покрытием.

Исходя из выше перечисленных экспериментальных данных, анализируя показатели стойкости образцов, можно сделать вывод, что без выдержки в среде NACE электроды УОНИ 13/55, МР-3 и ОЗЛ-8 с нанесенными покрытиями имеют число перегибов от 9 до 10, после выдержки в среде NACE для электродов УОНИ 13/55 и МР-3 число перегибов сократилось в 3 раза. Число перегибов у электродов ОЗЛ-8 после выдержки в среде NACE в течение 96 часов стало равно 9 (с цинковым покрытием). Нержавеющая сталь имеет более высокие показатели гиб-перегиба после выдержки в среде NACE. Для защиты от коррозии хромированные покрытия применять целесообразно, как наиболее дешевые.

20.11.2012

Список литературы:

1. Гальванические покрытия в машиностроении / Под ред. М. А. Шлугера. – М., 2000. – Т. 1. – 240 с.
2. Гинберг, А. М. Гальванотехника / А. М. Гинберг. – Л.: Машиностроение, 1999. – 188 с.
3. Ямпольский, А. М. Краткий справочник гальванотехники / А. М. Ямпольский, В. А. Ильин. – Л.: Машиностроение, 2000. – 269 с.
4. Порошковая гальванотехника / Под ред. И. Н. Бородина. – М.: Машиностроение, 2000. – 240 с.

Сведения об авторах:

- Козик Елена Станиславовна**, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов Оренбургского государственного университета, кандидат технических наук, доцент
Кошелев Сергей Иванович, ведущий инженер лаборатории «Надежность», Технопарк Оренбургского государственного университета
Кушнаренко Елена Владимировна, зав. лабораторией коррозии «Надежность», Технопарк Оренбургского государственного университета
Шейнин Борис Михайлович, старший преподаватель кафедры материаловедения и технологии материалов Оренбургского государственного университета
Правдин Владимир Сергеевич, инженер кафедры материаловедения и технологии материалов Оренбургского государственного университета
Солосина Екатерина Валерьевна, студент Оренбургского государственного университета 460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел. (3532) 372511, e-mail: ele57670823@yandex.ru

UDC 620.193

Kozik E.S., Koshelev S.I., Kushnarenko E.V., Scheinin B.M., Pravdin V.S., Solosin E.V.
Orenburg state university, e-mail: ele57670823@yandex.ru

THE CORROSION RESISTANCE OF LOW-CARBON STEEL WITH GALVANIZED STEEL

The problems increase the corrosion resistance nizkougler-carbon steel with galvanized steel. Found that for steel specimens diameter of 2–3 mm of the electrodes SSSI 13/55, MP-3, RLA-8 galvanically chrome-plated, nickel and cadmium after hydrogen sulfide native NACE test environment for 96 hours, followed by test notes on flexible bend corrosion resistance remained unchanged.

Key words: Mild steel, electroplating, galvanizing, cadmium-tion, chrome plating, corrosion testing, testing on flexible bend among NACE.

Bibliography:

1. Electroplating in engineering / Ed. M. A. Shluger. – Moscow, 2000. – Vol. 1. – 240 p.
2. Ginberg, A. M. Electroplating / A. M. Ginberg. – L.: Mechanical Engineering, 1999. – 188 p.
3. Yampolskiy A. M., Ilin V. A. Quick Reference electroplating / A. M. Yampolskiy, V. A. Ilin. – L.: Mechanical Engineering, 2000. – 269 p.
4. Powder electroplating / Ed. I. N. Borodina. – Moscow: Machine-Building, 2000. – 240 p.