

КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРОШКІВ З ІНТЕРМЕТАЛІДОМ FeAl

Н.В. Вігілянська¹, О.П. Грищенко¹, К.В. Янцевич¹, З.Г. Іпатова¹, Ц. Сендеровскі²

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

²Варшавський політехнічний університет. 00661, м. Варшава, пл. Політехніки, 1, Польща.

E-mail: cezary.senderowski@uwm.edu.pl

Досліджено корозійну тривкість плазмових покриттів з композиційних порошків на основі інтерметаліду FeAl у різних агресивних середовищах. Для нанесення покриттів були використані порошки на основі інтерметаліду FeAl, які було отримано механохімічним синтезом з введенням до їх складу додатково легуючих елементів титану та магнію. Електрохімічні випробування плазмових покриттів проводили потенціостатичним методом у 3%-му розчині NaCl та у 10 %-му розчині H₂SO₄. Встановлено, що швидкість корозійного процесу плазмових покриттів системи FeAl залежить від природи електроліту та від механізму електрохімічного процесу. Проведені електрохімічні дослідження плазмових покриттів системи FeAl показали, що корозійна тривкість у 3%-му розчині NaCl на порядок вища, ніж у 10%-му розчині H₂SO₄. Виявлено, що введення до складу композиційного покриття на основі інтерметаліду FeAl легуючого елементу титану призводить до підвищення корозійної тривкості покриттів у 10%-му розчині H₂SO₄ у 2–5 разів. Показано, що плазмові покриття на основі інтерметаліду FeAl за шкалою корозійної тривкості у 3%-му розчині NaCl відносяться до групи «стійких». Електрохімічні дослідження показали можливість експлуатувати дані захисні покриття у сольових нейтральних розчинах. Бібліогр. 18, табл. 3, рис. 2.

Ключові слова: інтерметаліди, залізо, алюміній, композиційний порошок, плазмові покриття, корозійна тривкість

Вступ. Алюмініди заліза відносяться до найбільш досліджених та використовуваних в промисловості інтерметалідів завдяки їх властивостям, таким як низька питома вага, висока зносостійкість, корозійна стійкість та ін. [1]. Останні роки інтерметаліди заліза FeAl широко використовуються в якості матеріалів захисних покриттів завдяки високій жаростійкості (до 600...700 °C) та корозійній стійкості в різних агресивних середовищах. Основною перевагою даних покриттів є, насамперед, можливість заміни дорогих жароміцних та жаростійких покриттів на основі алюмініду нікелю [2].

Дослідження в області газотермічного напилення інтерметалідних FeAl-покриттів були розглянуті у роботах [3–8]. Більшість робіт направлено на дослідження процесів, що протікають в композиційних порошках, отриманих методом механічного легування або механохімічного синтезу (МХС).

В роботах [9–11] відмічено, що покриття на основі Fe–Al значно підвищують корозійну тривкість сталевих виробів при тривалих випробуваннях у розчинах сульфатної кислоти та морської води. Додатково підвищити корозійну тривкість інтерметалідів на основі FeAl можливо за рахунок введення до їх складу легуючих елементів, таких як хром, мідь, тощо [12, 13]. Так, додаткове введення

хрому до інтерметаліду FeAl знижує струм корозії, пришвидшує початок пасивації у 3,5%-му розчині NaCl. Введення 3...5 мас. % міді до складу FeAl-покриттів призводить до утворення щільної пасивної плівки на поверхні електрода, яка дозволяє підвищити корозійну тривкість при тривалих випробуваннях у розчині сульфатної кислоти у 2...3 рази.

В ІЕЗ ім. Є.О. Патона для газотермічного напилення захисних покриттів на основі інтерметалідів FeAl були розроблені композиційні порошки (КП) та відпрацьована технологія плазмового напилення захисних покриттів [14, 15].

Метою даної роботи було дослідження корозійної тривкості плазмових покриттів на основі інтерметаліду FeAl, впливу легуючих елементів на корозійну тривкість покриттів у різних агресивних середовищах.

Об'єкти досліджень та методика експерименту. В якості вихідних матеріалів для плазмового напилення були використані композиційні порошки на основі інтерметаліду FeAl, які були отримані методом механохімічного синтезу [14] (табл. 1).

Покриття товщиною 500±50 мкм наносили на зразки зі Ст3 на установці УПУ-8М з використанням наступних режимів: $I = 600$ А, $U = 40$ В, $Q_{Ar+N_2} = 50$ л/хв, дистанція напилення – 80 мм.

Дослідження електрохімічних властивостей плазмових покриттів проводили потенціос-

Вігілянська Н.В. – <https://orcid.org/0000-0001-8576-2095>, Грищенко О.П. – <https://orcid.org/0000-0003-2640-8656>,

Янцевич К.В. – <https://orcid.org/0000-0002-3975-7727>, Іпатова З.Г. – <https://orcid.org/0000-0003-2209-408X>,

Сендеровскі Ц. – <https://orcid.org/0000-0002-0331-3702>

Н.В. Вігілянська, О.П. Грищенко, К.В. Янцевич, З.Г. Іпатова, Ц. Сендеровскі, 2022

Таблиця 1. Характеристика МХС-порошків на основі інтерметаліду FeAl

Система	Склад, мас. %	Фазовий склад	Розмір частинок		
			D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	D_{90} , мкм
Fe ₃ Al	86Fe+14Al	Fe ₃ Al	3,6	11,2	32,9
Fe–AlMg	86Fe+14(Al5Mg)	тв. р-н Mg в Fe ₃ Al	2,8	14,5	29,8
Fe–TiAl	60,8Fe+39,2(Ti37,5Al)	тв. р-н Al в FeTi (Fe _{1-x} TiAl _x)	2,6	8,7	29,7

татичним методом на потенціостаті П-5827М при швидкості розгортки 2 мВ/с при температурі 18...20 °С з використанням притискної комірки. Стаціонарні потенціали вимірювали відносно хлорсрібного електрода, в якості допоміжного електрода слугувала платина. В якості електроліту для корозійних досліджень було обрано 3%-ий розчин NaCl, 10%-ий розчин H₂SO₄. Вибір вказаної кислоти був обумовлений її широким використанням у хімічній промисловості, вибір сольового розчину – його розповсюдженням у природних умовах. Відомо, що присутність в електроліті іонів хлору (сильного депасиватора) є дуже шкідливим для металів, корозійна стійкість яких обумовлена пасивним станом її поверхні. Іони хлору приводять до локальних та місцевих руйнувань пасивної плівки, що, в свою чергу, може призвести до пітінгової корозії [16–18].

За експериментальними даними будували катодну та анодну поляризаційні криві в координатах $E_c = f(\lg i_c)$, де E_c – потенціал, В; i_c – струм корозії, А/см². По поляризаційним кривим графічним методом визначали струм корозії (i_c) та потенціал корозії (E_c) щодо екстраполяції тафелевих нахилів на катодних та анодних кривих до їх взаємного перетину. Використовуючи значення струмів корозії, визначених з поляризаційних кривих, було розраховано ваговий та глибинний показник корозії покриттів за формулами:

$$K_b = \frac{iA \cdot 1000}{nF}, \quad (1)$$

де K_b – ваговий показник корозії (г/м²год); A – атомна вага металу (залізо); n – валентність іона металу, що перейшов у розчин (Fe²⁺, $n = 2$); i – густина струму (А/см²); F – число Фарадея, 26,8 А·год/моль.

$$K_n = K_b \frac{8,76}{\rho}, \quad (2)$$

де K_n – глибинний показник корозії, (мм/рік); K_b – ваговий показник корозії (г/м²год); ρ – густина металу, г/см³; 8,76 – коефіцієнт для переходу від вагового показника корозії K_b до розрахунку на 1 год до глибинного показника K_n до року, розрахований з кількості годин на рік (24 год·365 = 8760 год) та поділений на 1000.

Для порівняльної характеристики корозійної тривкості була використана десятибальна шкала оцінки, заснована на використанні глибинного показника корозії (K_n) [16, 18].

Результати експерименту та їх обговорення. Дослідження мікроструктури (рис. 1) напилених плазмових покриттів свідчать про те, що у покриттів на основі інтерметаліду FeAl формується щільна ламелярна структура; поруватість покриттів не перевищує 7 %.

Згідно з рентгеноструктурним фазовим аналізом [15] плазмове покриття системи Fe₃Al складається з інтерметалідних фаз Fe₃Al, FeAl та містить сліди оксиду Al₂O₃; покриття системи Fe–AlMg складається з твердого розчину Al в α -Fe та складних оксидів MgAl₂O₄ та MgFeAlO₄; покриття системи Fe–TiAl окрім основної фази Fe₃Al містить оксиди заліза Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, залізо та фазу FeTi.

Дослідження кінетики електродних потенціалів плазмових FeAl-покриттів дозволили встановити, що значення електродного потенціалу стабілізується через 40... 60 хв при зануренні у нього зразків з покриттям. Виміри стаціонарних потенціалів $E_{ст}$ зразків з плазмовими FeAl-покриттями в відсутності струму в електрохімічній системі показало, що незалежно від складу покриття у

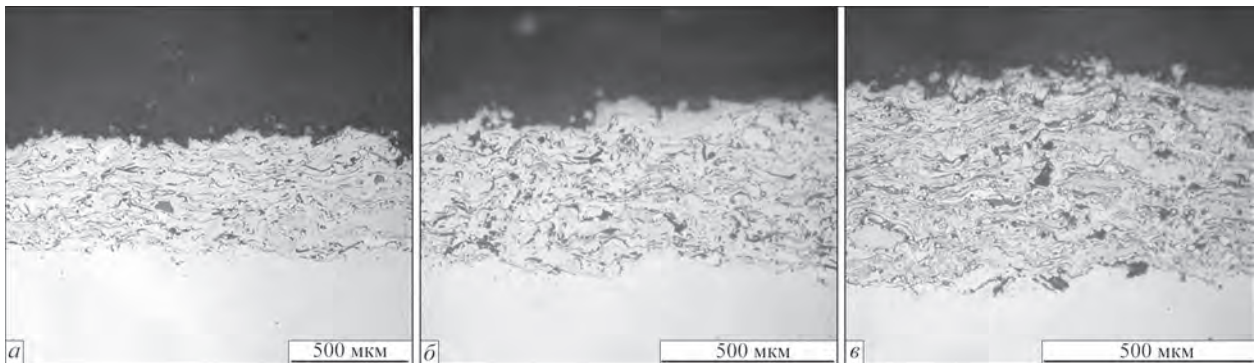


Рис. 1. Мікроструктура плазмових покриттів системи FeAl: а – Fe₃Al; б – Fe–AlMg; в – Fe–TiAl

10%-му розчині H_2SO_4 та у 3%-му розчині $NaCl$ значення $E_{ст}$ складають 0,34 та 0,32 В, відповідно.

Дослідження електрохімічної поведінки плазмових $FeAl$ -покриттів показали, що при анодній поляризації на поляризаційних кривих у 3%-му розчині $NaCl$ в активній області сила струму лінійно залежить від потенціалу на ділянках від $-0,32$ до $-0,22$ В і 10%-му розчині H_2SO_4 – від $-0,34$ до $-0,2$ В, а при подальшому збільшенні потенціалу досягається струм насичення і сила струму залишається практично постійною з підвищенням потенціалу, ділянки пасивного стану на поляризаційних кривих відсутні (рис. 2).

Нанесення плазмових покриттів системи $FeAl$ на Ст3 гальмує корозійний процес у 3%-му розчині $NaCl$ на один порядок, у 10%-му розчині H_2SO_4 – на два порядки (див. рис. 2). Різна швидкість корозійного процесу пов'язана з різною природою аніонів (SO_4^{2-} , Cl^-) та значенням рН.

Відомо, що природа аніонів (SO_4^{2-} , Cl^-), які присутні у розчині, суттєво впливає на анодне розчинення та швидкість корозійного процесу [16, 17]. У розчині сульфатної кислоти корозійний процес протікає по електрохімічному механізму з водневою деполяризацією, відповідно до якої на катодних ділянках протікає реакція $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$. Швидкість корозійного процесу плазмових покриттів системи $FeAl$ у розчині сульфатної кислоти (рН 1-2) пов'язана з високою активністю заліза як головного компонента покриття, який переходить у розчин у вигляді Fe^{2+} . У нейтральному се-

редовищі, якому відповідає 3%-ий розчин $NaCl$ (рН 7,0-7,5), корозійний процес для покриттів протікає по електрохімічному механізму з кисневою деполяризацією. У 3%-му розчині $NaCl$ швидкість корозійного процесу для покриттів гальмується за рахунок утворення щільної оксидної плівки Al^{3+} , яка гальмує перехід заліза у розчин [17].

Порівняння струмів корозії плазмових покриттів системи $FeAl$ (табл. 2), визначених шляхом екстраполяції тафелевих ділянок поляризаційних кривих, також показав, що струм корозії у 3%-му розчині $NaCl$ на порядок вищий ($i_c = 10^{-6} A/cm^2$), ніж у 10%-му розчині H_2SO_4 ($i_c = 10^{-5} A/cm^2$).

Проведені електрохімічні випробування показали, що введення в систему $FeAl$ легуючих елементів (Mg , Ti) по різному впливають на корозійну тривкість у вибраних електролітах. Електрохімічні випробування у 3%-му розчині $NaCl$ показали, що при введенні магнію в систему $FeAl$ відбувається незначний зсув потенціалу корозії у від'ємне значення, гальмування катодної реакції та пришвидшення анодного розчинення; струм корозії дещо підвищується (з $2,5 \cdot 10^{-6}$ до $3,5 \cdot 10^{-6} A/cm^2$). У 10%-му розчині H_2SO_4 введення магнію у покриття підвищує струм корозії (з $1,5 \cdot 10^{-5}$ до $3,3 \cdot 10^{-5} A/cm^2$), пришвидшує як катодну, так і анодну реакцію. Зниження захисних властивостей плазмових покриттів $Fe-AlMg$ у 1,5...2,0 рази (табл. 3) пов'язано, мабуть, з виникненням в процесі корозійних досліджень на

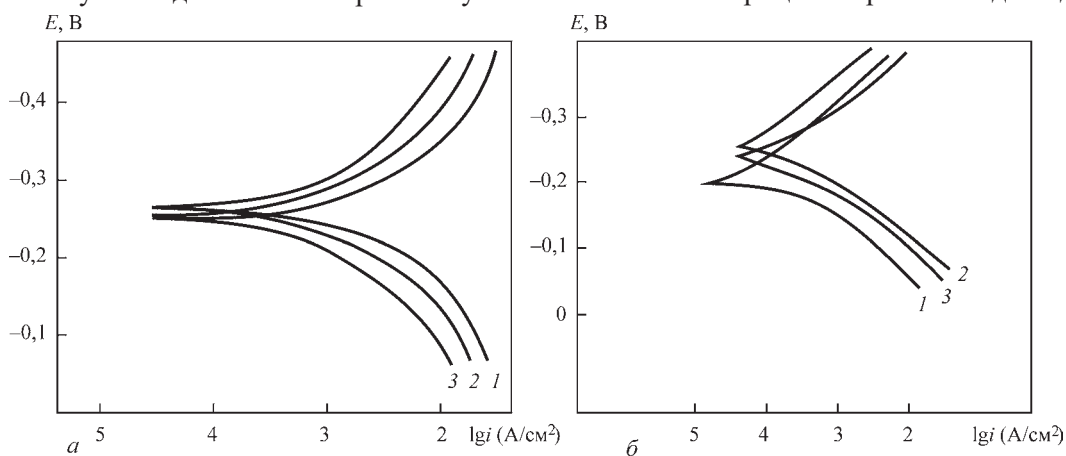


Рис. 2. Поляризаційні криві плазмових покриттів системи $FeAl$: а – у 3%-му розчині $NaCl$; б – у 10%-му розчині H_2SO_4 (1 – Fe_3Al ; 2 – $Fe-AlMg$; 3 – $Fe-TiAl$)

Таблиця 2. Результати електрохімічних досліджень плазмових покриттів на основі $FeAl$

Номер п/п	Склад покриття	Електроліт					
		3 % $NaCl$			10 % H_2SO_4		
		$E_{ст}$, В	E_c , В	i_c , A/cm^2	$E_{ст}$, В	E_c , В	i_c , A/cm^2
1	Fe_3Al	-0,32	-0,28	$2,5 \cdot 10^{-6}$	-0,34	-0,26	$1,5 \cdot 10^{-5}$
2	$Fe-AlMg$	-0,34	-0,3	$3,5 \cdot 10^{-6}$	-0,28	-0,24	$3,3 \cdot 10^{-5}$
3	$Fe-TiAl$	-0,3	-0,28	$1,1 \cdot 10^{-6}$	-0,22	-0,18	$8,9 \cdot 10^{-6}$
4	Ст3	-0,54	-0,56	$6,5 \cdot 10^{-5}$	-0,28	-0,3	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Таблиця 3. Показники корозійної тривкості плазмових покриттів на основі FeAl

Номер п/п	Склад покриття	Електроліт			
		3% NaCl		10% H ₂ SO ₄	
		K _в , г/м ² год	K _п , мм/рік	K _в , г/м ² год	K _п , мм/рік
1	Fe ₃ Al	0,05	0,056	0,13	0,14
2	Fe–AlMg	0,06	0,073	0,27	0,31
3	Fe–TiAl	0,042	0,046	0,061	0,06
4	Ст3	–	0,5935	–	0,3222

поверхні електроду гальванічної пари Fe–Mg та інтенсивним розчиненням магнію.

Електрохімічні дослідження покриттів у 3%-му розчині NaCl та у 10%-му розчині H₂SO₄ показали, що легування інтерметалідів FeAl титаном зсуває потенціал корозії у більш позитивну сторону, гальмує катодний процес, знижує струм корозії до $1,1 \cdot 10^{-6}$ А/см² та $8,9 \cdot 10^{-6}$ А/см², відповідно. Корозійна стійкість у розчині NaCl підвищується у 1,2...1,6 рази, у розчині H₂SO₄ – у 2...5 разів (табл. 3). Підвищення корозійної тривкості пов'язано, мабуть, з утворенням у складі покриття фази FeTi та можливим формуванням на поверхні електрода оксидної плівки складу TiO₂.

Значення струмів корозії, знайдених з поляризаційних кривих, дозволили розрахувати ваговий та глибинний показник корозії покриттів (табл. 3).

Корозійні випробування показали, що плазмові покриття на основі інтерметалідів FeAl, які нанесені на Ст3, у 3%-му розчині NaCl та у 10%-му розчині H₂SO₄ гальмують корозійний процес у 8...13 разів та у 2...5 разів, відповідно.

Згідно з застосованою десятибальною шкалою оцінювання корозійної тривкості плазмові покриття систем Fe₃Al, Fe–AlMg та Fe–TiAl у 3%-му NaCl розчині та системи Fe–TiAl у 10%-му розчині H₂SO₄ можна віднести до групи «стійких», а у 10%-му розчині H₂SO₄ – покриття Fe₃Al та Fe–AlMg відносяться до групи «понижено стійких».

Висновки

1. Проведені електрохімічні дослідження показали, що корозійна тривкість плазмових покриттів на основі FeAl залежить від складу електроліту і значенні рН. У нейтральному середовищі (3%-му розчині NaCl, рН 7,0-7,5) корозійна тривкість на порядок вища, ніж у кислому середовищі (10%-му розчині H₂SO₄ рН 1-2), що обумовлено різним впливом аніонів SO₄²⁻ і Cl⁻ на анодне розчинення покриттів.

2. Введення в плазмові покриття на основі інтерметалідів FeAl легуючих елементів показало, що введення магнію дещо знижує захисні властивості плазмових покриттів в досліджених електролітах у 1,2...1,6 рази, що пов'язано з виникненням на поверхні електрода гальванічної пари Fe–Mg. Введення до складу FeAl легуючого елемента ти-

тану підвищує корозійну тривкість покриттів у 10%-му розчині H₂SO₄ у 2...5 разів.

3. Плазмові покриття на основі інтерметалідів FeAl підвищують корозійну тривкість вуглецевої сталі Ст3 у 8...13 разів у 3%-му розчині NaCl та у 2...5 разів у 10%-му розчині H₂SO₄.

Список літератури/References

- Zamanzade, M., Barnoush, A., Motz, C. (2016) A Review on the properties of iron aluminide intermetallics. *Crystals*, 6, 1, 10.
- Palm, M., Stein, F., Dehm, G. (2019) Iron aluminides. *Annual Review of Materials Research*, 49, 297–326.
- Yang, D., Tian, B., Cao, Y. (2011) Microstructures and properties of FeAl coatings prepared by LPPS, APS and HVOF. *Proc. of ITSC'2011*, 1229–1234.
- Оликер В.Е., Яковлева М.С. (2013). Интерметаллиды системы Fe-Al: методы получения, свойства, покрытия, *Материаловедение*, 3, 46-53.
- Grosdidier, T., Ji Gang, Bernard F. et al. (2006) Synthesis of FeAl nanostructured materials by HVOF spray forming and Spark Plasma Sintering. *Intermetallics*, 14, 1208–1213.
- Totemeier, T.C., Swank, W.D. (2002) Microstructure and Stresses in HVOF Sprayed Iron Aluminide Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 11(3), 2–9.
- Gang, Ji, Grosdidier, T., Liao, H. et al. (2005) Spray Forming thick Nanostructured and Microstructured FeAl Deposits. *Intermetallics*, 13, 596-607.
- Senderowski, C., Bojar, Z. (2008) Cas detonation spray forming of Fe–Al coatings in the presence of interlayer. *Surface&CoatingsTechnology*, 202, 3538–3548.
- Ning-Ning, Li, Min-Zhi, Wang, Yong-Sheng, Li, Guang Chen, Pei Li. (2016) Corrosion Behavior of Fe-Al Coatings Fabricated by Pack Aluminizing Method, *Acta Metallurgica Sinica*, 29 (9), 813-819.
- Xiao-Lin, Z., Zheng-Jun, Y., Xue-Dong, G. et al. (2009) Microstructure and corrosion resistance of Fe–Al intermetallic coating on 45 steel synthesized by double glow plasma surface alloying technology. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 9(1), 143–148.
- Maricruz Hernandez, H.B., Liu, J., Alvarez-Ramirez, M., Espinosa-Medina, A. (2017) Corrosion Behavior of Fe-40at.%Al-Based Intermetallic in 0.25 M H₂SO₄ Solution. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(16), 1–14.
- Vijaya Lakshmi, D., Suresh Babu, P., Rama Krishna, L., Vijay, R. (2021) Corrosion and erosion behavior of iron aluminide (FeAl(Cr)) coating deposited by detonation spray technique. *Advanced Powder Technology*, 32(7), 2192–2201.
- Tomaru, M., Yakou, T. (2011) Influence of Additional Element Ni and Cu on Corrosion Resistance of FeAl in HCl Solution. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, 62(9), 457–462.
- Borisov, Yu.S., Borisova, A.L., Burlachenko, A.N. et al. (2017) Structure and properties of alloyed powders based on Fe₃Al intermetallic for thermal spraying produced using mechanochemical synthesis method. *The Paton Welding J.*, 9, 33–39.
- Borisov, Yu.S., Borisova, A.L., Vigilianska, N.V. et al. (2020) Coatings based on Fe–Al intermetallics produced by the

- methods of plasma and supersonic air-gas plasma spraying. *Ibid*, 7, 32–40.
16. Алімов В.І., Дурягіна З.А. (2012) *Корозія та захист металів від корозії*. Донецьк–Львів, ТОВ «Східний видавничий дім».
- Alimov, V.I., Duryagina, Z.A. (2012) *Corrosion and corrosion protection of metals*. Donetsk-Lviv, TOV Skhidnyi Vydavnychiy Dim [in Ukrainian].
17. Миронюк І.Ф., Микитин І.М. (2016) *Електрохімія та її практичні аспекти: навчальний посібник*. Івано-Франківськ, Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника.
- Myronyuk, I.F., Mykytyn, I.M. (2016) *Electrochemistry and their practical aspects: Manual*. Ivano-Frankivsk, Prykarp. NU [in Ukrainian].
18. Похмурський В.І., Хома М.С. (2008) *Корозійна втома металів та сплавів*. Львів, СПОЛОМ.
- Pokhmurskyi, V.I., Homa, M.S. (2008) *Corrosion fatigue of metals and alloys*. Lviv, SPOLOM [in Ukrainian].

CORROSION STRENGTH OF PLASMA COATINGS BASED ON COMPOSITE POWDERS WITH FEAL INTERMETALLIC

N.V. Vigilianska¹, O.P. Gryshchenko¹, K.V. Iantsevitch¹, Z.G. Ipatova¹, C. Senderowski²

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150» Kyiv, Ukraine.
E-mail: office@paton.kiev.ua

²Warsaw University of Technology. Warsaw Polytechnic University. plac Politechniki 1, 00-661 Warsaw, Poland.
E-mail: cezary.senderowski@uwm.edu.pl

The corrosion strength of plasma coatings made of composite powders based on FeAl intermetallic in different corrosive environments was investigated. For deposition of coatings, powders based on FeAl intermetallic were used, which was produced by mechanochemical synthesis with the introduction of additional alloying elements of titanium and magnesium into their composition. Electrochemical tests of plasma coatings were performed by a potentiostatic method in a 3% NaCl solution and in a 10% H₂SO₄ solution. It was revealed that the rate of the corrosion process of plasma coatings of FeAl system depends on the nature of electrolyte and the mechanism of electrochemical process. Electrochemical studies of plasma coatings of FeAl system showed that corrosion strength in a 3% NaCl solution is by an order higher than in a 10 % H₂SO₄ solution. It was found that introduction of alloying element of titanium to the composite coating based on FeAl intermetallic results in a 2-5 times increase in corrosion strength of coatings in a 10 % H₂SO₄ solution. It was shown that plasma coatings based on FeAl intermetallic on a scale of corrosion strength in a 3% NaCl solution are in the “resistant” group. The electrochemical studies showed the ability of these protective coatings to operate in salty neutral solutions. 18 Ref., 3 Tabl., 2 Fig.

Keywords: intermetallics, iron, aluminium, composite powder, plasma coatings, corrosion strength

Надійшла до редакції 13.09.2022

WORLD TRADE FAIR FOR WELDING ENGINEERING —
JOINING, CUTTING, SURFACING

LET'S JOIN
THE WORLD!

11. – 15. September, 2023

REGISTER NOW!

www.schweissen-schneiden.com

SCHWEISSEN & SCHNEIDEN
No. 1
in the world

DVS GERMAN WELDING SOCIETY

MESSE ESSEN