

UNELE CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND COROZIUNEA PELICULELOR DIN GRAFIT OBȚINUTE PRIN DESCĂRCĂRI ELECTRICE ÎN IMPULS

¹V. Beșliu, dr.conf., ¹P. Topala, dr.hab.prof., ²P. Stoicev, dr.hab.prof., ¹A. Ojegov, dr.,
¹A. Hîrbu, ¹D. Guzgan, drd.

¹Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

²Universitatea Tehnică a Moldovei

INTRODUCERE

Piese și construcțiile metalice alcătuiesc una din cele mai importante fonduri ale industriei oricărei țări dezvoltate, iar protecția lor împotriva coroziunii a devenit o problemă științifico-tehnică și economică foarte stringentă [1].

Aceasta se referă mai în deosebi la țările înalt dezvoltate în care creșterea cheltuielilor economice, din cauza distrugerii componentelor metalice prin coroziune, se datorează faptului, că în ultimii ani a obținut un impuls de dezvoltare considerabilă industria petrolieră, chimică, metalurgică, energia atomică, aviația, construcțiile navale, construcția de mașini etc., pentru care este caracteristică utilizarea mediilor agresive, temperaturii și presiunii înalte, de asemenea și acțiunea concomitentă a mediilor agresive și sarcinilor mecanice. Pentru aceste domenii rezistența la coroziune este una dintre cele mai importante caracteristici care determină siguranța și durata de funcționare a utilajului tehnologic [2, 3].

Așadar, o problemă importantă este protecția anticorozivă a suprafețelor funcționale a pieselor, subansamblurilor și ansamblurilor mașinilor. Ea prezintă o totalitate de măsuri, care pot fi întreprinse pentru a proteja materialele tehnice de acțiunea agresivă a mediilor corozive. Sunt cunoscute foarte multe metode și mijloace de protecție anticorozivă, care pot fi grupate în următoarele categorii: metode de prevenire a coroziunii [3]; utilizarea metalelor și aliajelor rezistente la coroziune [3, 7]; metode de acționare asupra mediului coroziv [7]; metode noi de depunere a acoperirilor cu proprietăți anticorozive pe suprafețele metalice ale pieselor mașinilor și dispozitivelor [3, 7]; pasivarea suprafețelor prin depunerea peliculelor de oxizi sau hidroxizi [8], etc.

Referindune la protecția corozivă a diferitor produse [1] este necesar de ținut cont ca materialul sau stratul depus nu numai trebuie să fie rezistent la coroziune și să posede o durată de exploatare înaltă, dar și să corespundă raportului preț/calitate în așa

mod ca să satisfacă producătorul și consumatorul. În ceea ce privește straturile depuse pe suprafețele metalice acestea trebuie să fie atât rezistente la coroziune cât și rezistente la uzura abrazivă posedând un înalt grad de aderență cu materialul de bază.

Orice tehnologie nouă elaborată prezintă o valoare atât teoretică, cât și practică, dacă include în sine următoarele criterii: aplicabilitate practică; eficiență economică; fiabilitate și performanță. Din acest punct de vedere obținerea suprafețelor cu proprietăți deosebite a straturilor subțiri de ordinul nanometrilor este o tendință strategică a cercetărilor contemporane prin elaborarea de noi procedee și tehnologii de prelucrare a materialelor, astfel, încât să se asigure o înaltă productivitate, economie de materiale și energie și să se asigure o calitate înaltă a suprafețelor prelucrate.

În ultimul timp, după cum ne demonstrează lucrările [4-6], se produc cercetări experimentale în scopul obținerii peliculelor din grafit pe piese executate din materiale metalice prin descărcări electrice în impuls, în regim de subexcitare, în scopul măririi durității stratului superficial, durabilității și refractarității pieselor, reducerea fenomenului de gripare, înșsa fenomenul comportării la coroziune a acestor pelicule nu a fost studiat. Deaceia în această lucrare vor fi descrise câteva rezultate experimentale din acest domeniu.

METODICA CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE

Încercările experimentale de formare a depunerilor din grafit pe suprafețe metalice au fost executate în condiții normale în mediul de lucru – aer. În acest scop au fost aplicate descărcări electrice în impuls care interacționau cu suprafețele electrozilor în regimul de întreținere pe pete electrodice ”*reci*” pentru a evita topirea, vaporizarea și prelevarea de material de pe acestea. În calitate de electrozi-scule erau luate bare executate din grafit pirolitic de formă cilindrică, iar ca probe a fost

utilizat oțel 3, Oțel 35 și Oțel 45. În scopul formării depunerilor de grafit în lipsa topirii și vaporizării suprafeței prelucrate a piesei în calitate de sursă de energie pentru determinarea expresă a coroziunii peliculelor de grafit a fost aleasă metodă electrochimică de cercetare. S-a utilizat această metodă deoarece ea permite accelerarea procesului de coroziune, care reprezintă nu altceva decât dizolvare anodică, astfel economisind timpul de studiere a unei probe cu aplicarea generatorului de impulsuri de curent, a cărui construcție și principiu de funcționare este descris în lucrarea [4]. Acesta asigură formarea impulsurilor de curent cu durata cuprinsă în intervalul 10^{-6} - 10^{-7} s, ceea ce corespunde duratei de viață a petelor electrodeice "reci". Generatorul asigură formarea impulsurilor de curent cu următorii parametri: energia degajată în interstițiu $W_s=0-4,8 J$, energia acumulată pe bateria de condensatoare $W_c=0-12 J$, la tensiunea aplicată la încărcarea bateriei de condensatoare $U_c=0-250 V$, pentru o capacitate a acesteia cuprinsă în limitele de $C=100-600 \mu F$ cu pasul $100 \mu F$. Acesta asigură amorsarea descărcărilor electrice în impuls la valori ale interstițiului $S=0,05-2,5 mm$ cu frecvența descărcărilor $f=0-50 Hz$.

Morfologia suprafețelor prelucrate a fost studiată prin metoda SEM, iar cea de compoziție chimică prin metoda EDX.

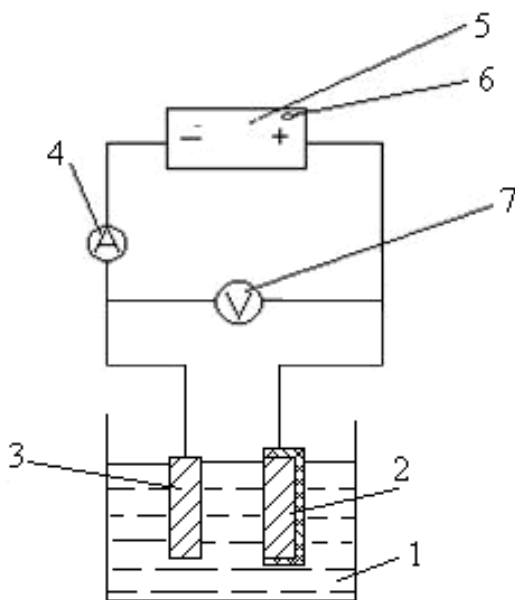


Figura 1. Schema de principiu a instalației electrochimice: 1 – celula de electroliză; 2 – anod; 3 – catod; 4 – ampermetru; 5 – sursa de curent; 6 – potențiomter; 7 – voltmetru.

Instalația electrochimică (figura 1) este compusă dintr-o celulă de electroliză ce conține o soluție de electrolit de NaCl cu concentrația 1-5 %

în care sunt plasați doi electrozii: catodul oțel și anodul din oțel sau oțel acoperit cu o peliculă de grafit, aceștia fiind uniți prin intermediul voltmetrului și ampermetrului la o sursă de curent continuă reglabilă în diapazonul 0-40 V. De asemenea un șir de probe au fost amplasate în soluție de HNO₃ (30%).

Viteza de coroziune a fost determinată după relația:

$$K_m = \frac{\Delta m}{A \tau} \quad (1)$$

unde: Δm este diferența de masă metalică (g); τ - timpul (h); A- suprafața supusă coroziunii (mm^2).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Dacă în lucrările [5, 6], în rezultatul prelucrării suprafețelor metalice cu descărcări electrice în impuls cu electrod-sculă din grafit, conectat ca catod, se obțineau pelicule de grosimi până la 5-7 μm cu concentrația de 75 – 82 % carbon, atunci la regimurile tehnologice aplicate în această lucrare se atestă depunerea unei pelicule subțire de grafit cu concentrația de până la 92 % carbon, ceea ce se confirmă prin analizele compoziției chimice realizate prin metoda EDX (figura 3-4). Analizele au fost realizate pe aceiași probă în diferite regiuni ale ei, precum și pe alte probe la același regim de prelucrare. Continuitatea acestei pelicule se atestă prin realizarea morfologiei suprafeței prin metoda SEM (figura 2), în care se atestă și prezența unor fisuri de lățimea de până la 500 nm, apariția cărora probabil se datorește gradientului de temperaturi înalte în zona de prelucrare cu cristalizarea rapidă a materialului depus din faza lichidă sau cea de vapori, ceea ce conduce la apariția tensiunilor remanente și formarea fisurilor respective.

În lucrarea [6] au fost studiate proprietățile macroscopice ale peliculelor din grafit și anume comportarea la întindere (tracțiune) a probelor metalice după aplicarea descărcărilor electrice în impuls cu electrod - sculă din grafit. S-a demonstrat experimental că pelicula din grafit, depusă la diferite polarități, mărește forța maximă de rupere cu 50 kgF, ceea ce este descris mai detaliat în lucrarea [6]. Aceste probe au fost păstrate în condiții de laborator timp de 3 ani. S-a observat că probele din oțel acoperite cu o peliculă de grafit nu au suferit schimbări în comparație cu probele neprelucrate, la care se atestă evident urmele coroziunii (figura 5).

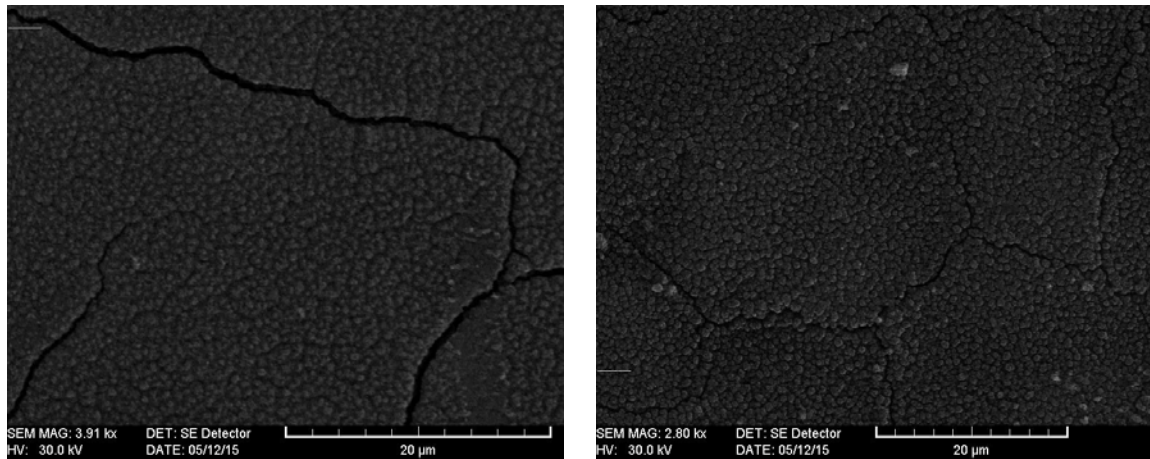
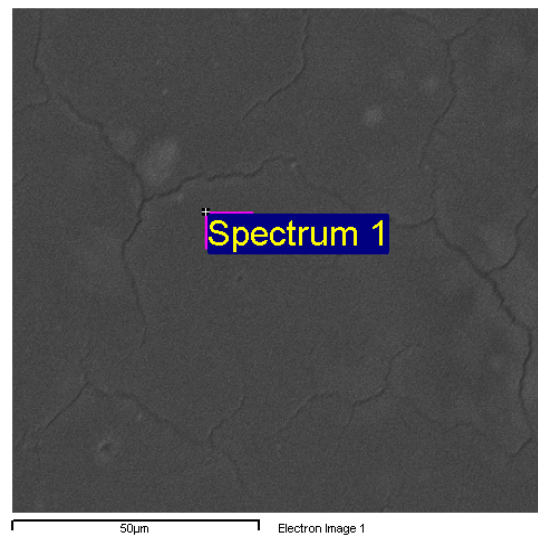
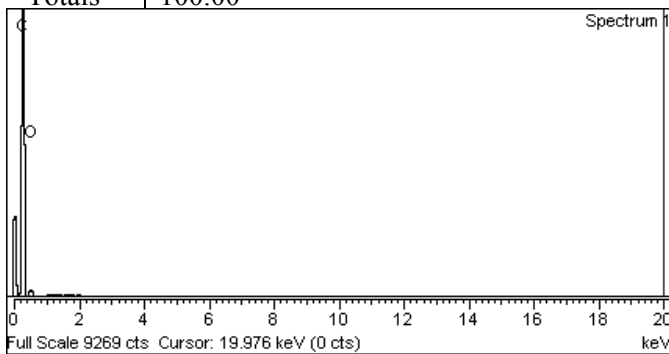


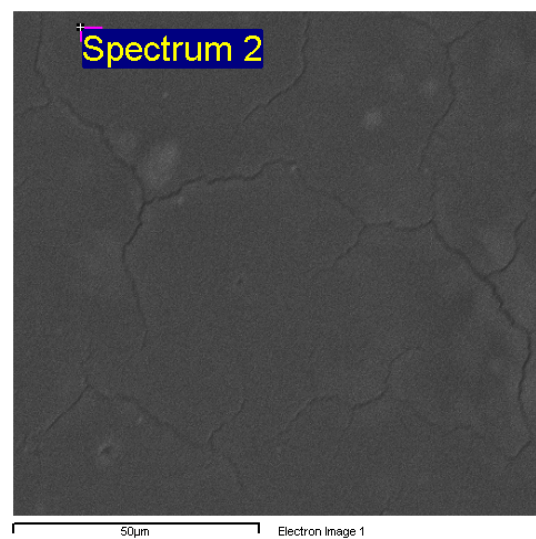
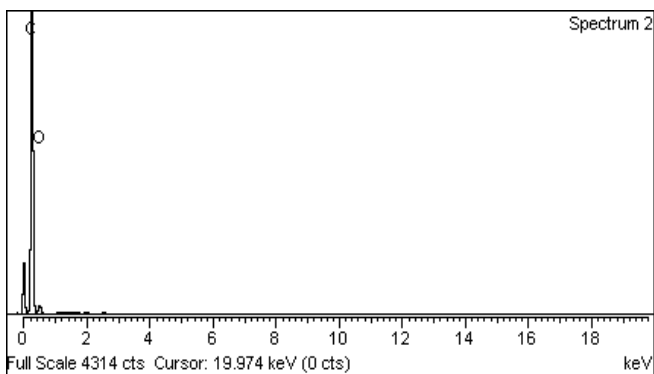
Figura 2. Morfologia peliculei din grafit realizată prin descărcări electrice în impuls.

Element	Greutate %	Atomic %
C K	89.63	92.20
O K	9.99	7.71
Fe K	0.38	0.09
Totals	100.00	



a)

Element	Greutate %	Atomic %
C K	88.63	91.22
O K	11.37	8.78
Totals	100.00	



b)

Figura 3. Morfologia și compoziția chimică a peliculei de grafit pe proba nr. 2 în diferite regiuni.

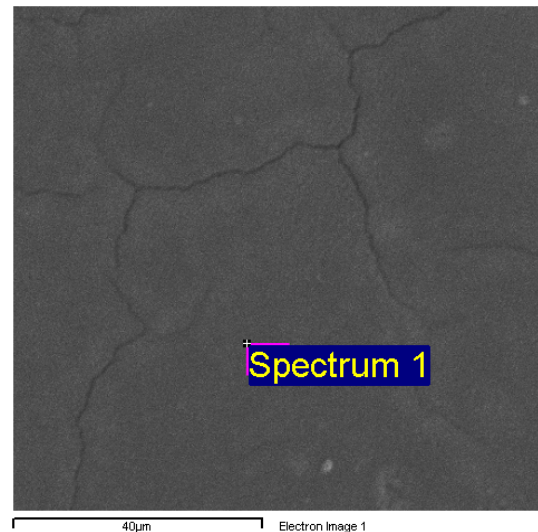
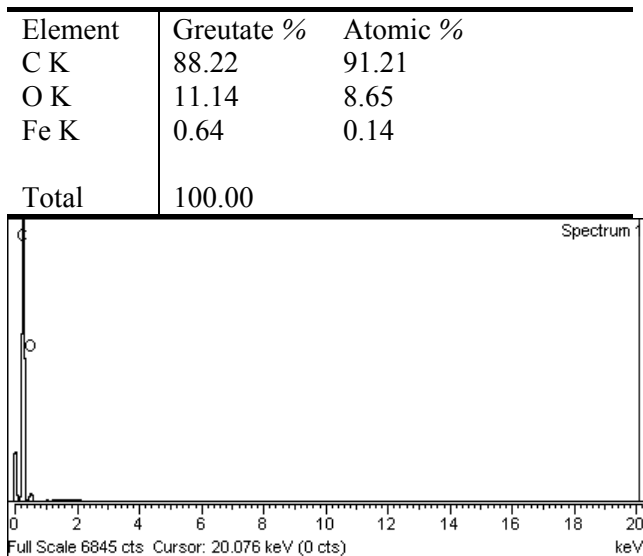


Figura 4. Morfologia și compoziția chimică a peliculei de grafit pe proba nr. 3.



Figura 5. Vederea generală a probelor supuse coroziunii în atmosferă, în condiții de laborator, timp de 3 ani: *a* – starea inițială; *b* – suprafața fără depunere; *c* – suprafață cu depunere de grafit.

Aceasta s-ar putea explica și prin faptul, că la prelucrarea cu descărcări electrice în impuls, cu aplicarea electrodului-sculă din grafit pirolitic (conectat în calitate de catod), cauzează formarea pe suprafața anodului atât a peliculei de grafit, cât și a unei pelicule de oxizi, fapt atestat prin analize EDX. Aceste analize depistează prezența în suprafața prelucrată a unei cantități considerabile de oxigen, iar la unele regimuri de prelucrare - circa 16-20 % [6], iar în cazul regimului de prelucrare aplicat în prezenta lucrare - până la 9 %.

Aceste constatări au condus la cercetarea comportamentului depunerilor de grafit depuse prin metoda electroeroziunii în diferite medii chimic active.

În continuare (tabelul 1-2) sunt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale privind viteza de coroziune a probelor investigate la dizolvarea anodică a suprafețelor active în electrolit în dependență de concentrația lui. Timpul de

investigare la coroziune între două măsurări consecutive constituia 0,5 ore.

Dacă comparăm viteza de coroziune a suprafețelor probelor neprelucrate cu cele acoperite cu pelicule de grafit, atunci putem constata, că se atestă micșorarea vitezei de coroziune pentru suprafețele probelor prelucrate. Acest fapt poate fi explicat prin aceea, că pe suprafața activă a probelor se formează pelicule izolatoare în stare amorfă, rolul preponderent în care îl joacă oxigenul și compușii lui cu materialul de bază. Dacă ne vom referi la analizele SEM și EDX a suprafețelor cercetate, atât în stratul superficial al peliculelor de grafit este prezent oxigenul, pentru pelicule de grafit concentrația lui constituie 8-10 % *at*. După cum am menționat anterior, atunci acești oxizii în stare amorfă protejează suprafața cercetată de acțiunea mediului agresiv, ceea ce duce la micșorarea vitezei de coroziune.

Pentru toate suprafețele cercetate (atât neprelucrate, cât și cele acoperite cu carbon) se observă creșterea vitezei de coroziune odată cu creșterea concentrației electrolitului (figura 6-7).

Creșterea în timp a vitezei de dizolvare anodică în cazul cercetării suprafețelor cu depuneri (figura 6-8) se datorează faptului, că pe parcursul procesului de coroziune și pelicula însăși se dizolvă, și peste o durată de timp se dezgolesc zonele ale suprafeței materialului de bază, la care viteza de coroziune este mai considerabilă. Viteza medie de coroziune a suprafețelor acoperite cu grafit este de 1,23 ori mai mică decât a celor neprelucrate. Au fost realizate și unele cercetări experimentale în soluția de HNO₃ cu concentrația de 30% (figura 9). A fost stabilit experimental că în soluția de 30% HNO₃ masa corodată a fost mai mare de 1,4 ori pentru

Tabelul 1. Viteza de coroziune a probelor din Oțel 35 neprelucrate.

Concentrația electrolitului, % NaCl	Nr d/o	Masa inițială a probei m_i , g	Masa finală a probei m_f , g	Δm , g	Viteza de coroziune K , $g/m^2 \cdot h$	Viteza de coroziune medie K_{med} , $g/m^2 \cdot h$
1	1	2,5581	2,5467	-0,0114	181,4	189,1
	2	2,5467	2,5351	-0,0116	184,6	
	3	2,5351	2,5236	-0,0115	183,0	
	4	2,5236	2,5111	-0,0125	198,9	
	5	2,5111	2,4987	-0,0124	197,4	
2	1	2,5098	2,4946	-0,0152	241,9	245,7
	2	2,4946	2,4796	-0,0150	238,7	
	3	2,4796	2,4637	-0,0159	253,1	
	4	2,4637	2,4478	-0,0159	253,1	
	5	2,4478	2,4326	-0,0152	241,9	
3	1	2,5886	2,5660	-0,0226	359,7	385,2
	2	2,5660	2,5425	-0,0235	374,0	
	3	2,5425	2,5165	-0,0260	413,8	
	4	2,5165	2,4911	-0,0254	404,3	
	5	2,4911	2,4676	-0,0235	374,0	
4	1	2,8441	2,8137	-0,0304	483,8	464,1
	2	2,8137	2,7826	-0,0311	495,0	
	3	2,7826	2,7524	-0,0302	480,6	
	4	2,7524	2,7248	-0,0276	439,3	
	5	2,7248	2,6983	-0,0265	421,8	
5	1	2,6474	2,6138	-0,0336	534,8	539,5
	2	2,6138	2,5766	-0,0372	592,1	
	3	2,5766	2,5421	-0,0345	549,1	
	4	2,5421	2,5097	-0,0324	515,7	
	5	2,5097	2,4779	-0,0318	506,1	

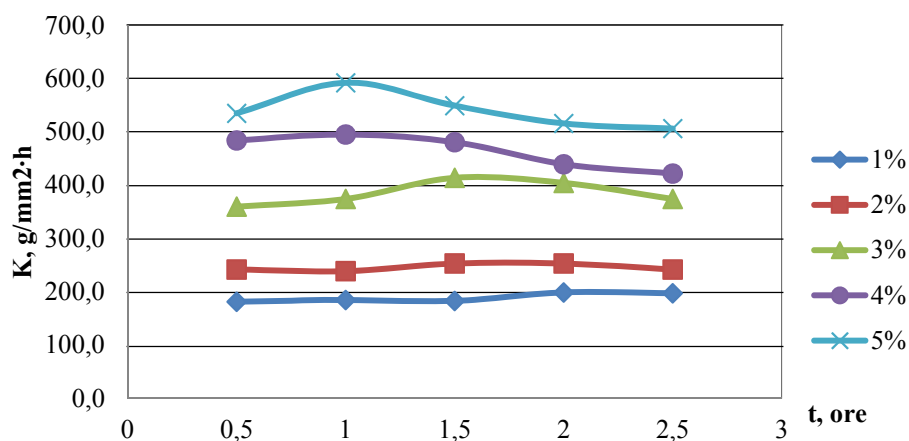


Figura 6. Dependența vitezei de coroziune de timp a suprafețelor neprelucrate din Oțel 35, la diferite concentrații a electrolitului.

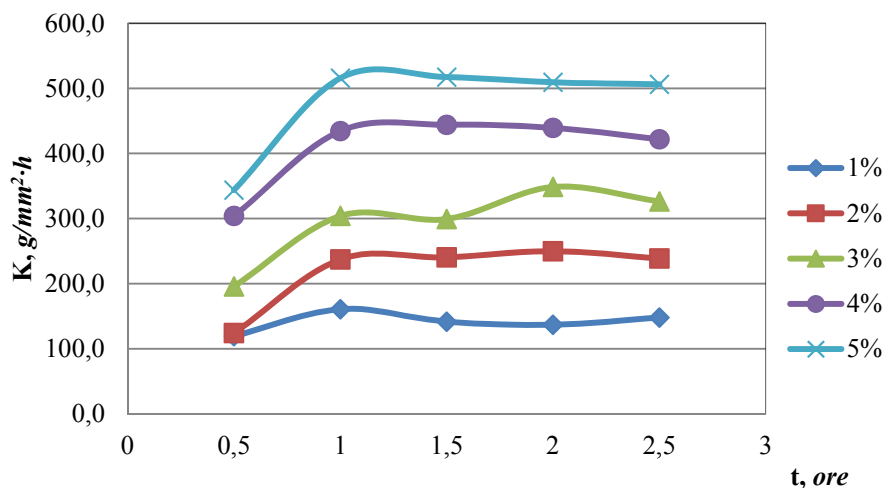


Figura 7. Dependența vitezei de coroziune de timp a suprafețelor acoperite cu pelicule de grafit pe Oțel 35, la diferite concentrații ale electrolitului

Tabelul 2. Viteza de coroziune a peliculelor de grafit depuse pe Oțel 35.

Concentrația electrolitului, % NaCl	Nr d/o	Masa inițială a probei m_i , g	Masa finală a probei m_f , g	Δm , g	Viteza de coroziune K, $g/m^2 \cdot h$	Viteza de coroziune medie K_{med} , $g/m^2 \cdot h$
1	1	2,5788	2,5713	-0,0075	119,4	141,3
	2	2,5713	2,5612	-0,0101	160,7	
	3	2,5612	2,5523	-0,0089	141,6	
	4	2,5523	2,5437	-0,0086	136,9	
	5	2,5437	2,5344	-0,0093	148,0	
2	1	2,6999	2,6921	-0,0078	124,1	218,0
	2	2,6921	2,6772	-0,0149	237,1	
	3	2,6772	2,6621	-0,0151	240,3	
	4	2,6621	2,6464	-0,0157	249,9	
	5	2,6464	2,6314	-0,0150	238,7	
3	1	2,7042	2,6919	-0,0123	195,8	294,8
	2	2,6919	2,6728	-0,0191	304,0	
	3	2,6728	2,6540	-0,0188	299,2	
	4	2,6540	2,6321	-0,0219	348,5	
	5	2,6321	2,6116	-0,0205	326,3	
4	1	2,5307	2,5116	-0,0191	304,0	408,7
	2	2,5116	2,4843	-0,0273	434,5	
	3	2,4843	2,4564	-0,0279	444,0	
	4	2,4564	2,4288	-0,0276	439,3	
	5	2,4288	2,4023	-0,0265	421,8	
5	1	2,4052	2,3836	-0,0216	343,8	478,4
	2	2,3836	2,3512	-0,0324	515,7	
	3	2,3512	2,3187	-0,0325	517,3	
	4	2,3187	2,2867	-0,0320	509,3	
	5	2,2867	2,2549	-0,0318	506,1	

probele executate din oțeluri neacoperite cu grafit în raport cu cele acoperite în timp de 3 *min* și circa 1,3 ori în timp de 10 *min*. Așadar, peliculele de grafit formate cu aplicarea descărcărilor electrice în impuls, contribuie la sporirea rezistenței la coroziune a suprafețelor metalice de bază.

CONCLUZII

Reieșind din rezultatele cercetărilor experimentale, privind cercetarea proprietăților anticorozive al suprafețelor metalice putem

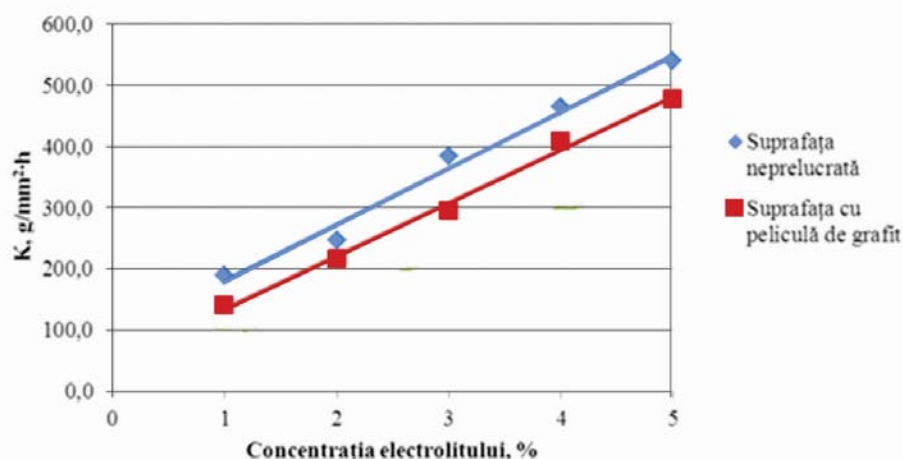


Figura 8. Dependența vitezei medii de coroziune a suprafețelor cercetate funcție de concentrația electrolitului.

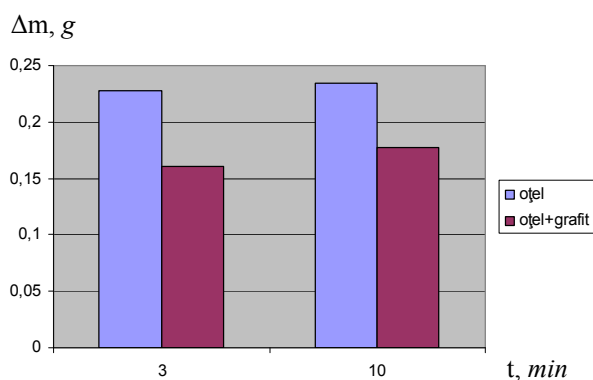


Figura 9. Variația diferenței de masă și a vitezei de coroziune funcție de timpul de imersie pentru Oțel 45 acoperit cu grafit și neacoperit în soluție de 30% HNO₃

conclude că:

- rolul preponderent în protejarea anticorozivă a suprafețelor îl joacă oxigenul, care formează cu materialul de bază compuși chimici (oxizi și hidroxizi) în stare amorfă;
- pentru toate suprafețele cercetate (atât neprelucrate, cât și cele acoperite cu pelicule) se atestă creșterea vitezei de coroziune odată cu sporirea concentrației electrolitului (soluției apoase de NaCl și HNO₃);
- peliculele de grafit sporesc rezistența la coroziune a pieselor executate din oțeluri de construcție în mediul de aer, iar în medii lichide agresive – de 1,2-1,4 ori în raport cu suprafețele pieselor neprelucrate.

Bibliografie

1. Proscurin E.V., Petrov I.V., Perov A.S., Ivanov O.V. Innovacionnaya tehnologiya difфузионного цинкования «NEOCZINK» – novу'e vozmozhnosti dlya zashhity' ot korrozii

dlinnomerny'x metallicheskih izdelij i konstrukcij, s.73-77. <http://www.nadzor-info.ru/resources/blog/attach/20529/39125.pdf>.

2. Nanu A. Tehnologia materialelor. Chișinău, Știința, 1992. 550 p.

3. Zhukov A.P., Malaxov A.I. Osnovy' metallovedeniya i teoriya korrozii. M. Vy'sshaya shkola, 1991. 168 s.

4. Beșliu V. Cercetări privind tratarea termică și termochimică a suprafețelor pieselor prin aplicarea descărcărilor electrice în impuls. Rezumat al tezei de doctorat. Galați, 2008. 53 p.

5. Topala P., Mazuru S., Besliu V., Cosovschii P., Stoicev P. Increasing the durability of glass moulding forms applying graphite pillicles. Proceedings of The 14th International Conference, Modern Technologies, Quality and Innovation. Slănic-Moldova, 2010, p. 635-638. ISSN 2066-3919.

6. Topala P., Besliu V., Stoicev P., Ojegov A. Structural modifications - properties of surface microstrata with graphite depositions. International Journal of Modern Manufacturing Technologies, 2013, vol II, p.97-102. ISSN 2067-3604.

7. Tarchigina N.F., Rusin V.N., Galkina Yu.M. Ximicheskoe soprotivlenie materialov i zashhita ot korrozii: uchebnoe posobie. Izdatel' stvo Moskovskogo gosudarstvennogo otkry'togo universiteta, 2012. 154 s.

8. Topala P., Stoicev P., Ojegov A., Pinzaru N., Monaco E. Analysis of processes occurring on the tool and piece electrode surface during the formation of oxide pellicles by applying electrical discharges in impulse. Proceedings of The 14th International Conference, Modern Technologies, Quality and Innovation. Slănic-Moldova, 2010, p. 631-634.

Recomandat spre publicare: 22.08.2015.