

Корозійна та трибокорозійна поведінка плазмово-порошкових покриттів

М. С. Хома¹ • І. О. Рябцев² • В. А. Винар¹ • Х. Б. Василів¹ • Н. Б. Рацька¹ • В. Р. Івашків¹

1 – Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів, Україна

2 – Інститут електроварування ім. Є.О. Патона НАН України, м. Київ, Україна

Received: 17 September 2019 / Accepted: 26 September 2019

Анотація. Досліджено корозійні та трибокорозійні характеристики плазмово-порошкових покриттів на основі заліза, нікелю і системи Fe-Ni у середовищах, що містять хлориди, сірководень і аміак. Встановлено, що зі зростанням рН розчину корозійна тривкість досліджуваних покриттів зростає. Найвищою корозійною тривкістю володіє наплавлений шар на основі нікелю 06X17H80C3P3, однак за умов трибокорозії крихка складова покриття формують абразив у зоні тертя, що інтенсифікує руйнування. У порівнянні із іншими, покриття 06X17H80C3P3 чинить найнижчий опір корозійно-механічному руйнуванню.

У шарів, наплавлених з порошків 01X17H8C6Г і 08X17H35C3P, крихка складова відсутня, а тверді фази рівномірно розподілені у пластичній матриці, що відповідає правилу Шарпі-Бочвара. У зв'язку з цим контактна взаємодія проходить за відсутності абразивного зношування, що пояснює високий опір трибокорозії.

Показано, що за співставленням потенціалів корозії Екор, трибокорозії Етрибокорозії та пасивації Епасивації можна якісно оцінювати процеси утворення та руйнування вторинних структур у зоні тертя за трибокорозії. Додаткову інформацію може надавати рівень локальних осциляцій трибопотенціалу, який характеризує швидкість репасивації поверхні.

Ключові слова: плазмово-порошкові покриття, корозія, трибокорозія, хлориди, сірководень, аміак

Вступ

У сучасному машинобудуванні використовується широкий спектр металевих, неметалевих і композиційних матеріалів, для підвищення роботоздатності яких в умовах трибокорозії застосовують багато методів: підбір контактуючих пар, легування, модифікація робочих середовищ, нанесення покриттів, електрохімічні підходи та інші [1–3]. З огляду на їх різноманітність і умов роботи вузлів тертя, єдиних рекомендацій щодо підвищення зносостійкості його деталей, які піддаються трибокорозії, дати не можна. Для кожного окремого випадку методи захисту можуть бути розроблені тільки після ретельного вивчення впливу робочих середовищ на процес та інтенсивність зношування матеріалів, з яких виготовлені деталі.

Одним із методів відновлення та підвищення роботоздатності поверхонь деталей нафтогазового обладнання, що працюють в умовах інтенсивного корозійно-механічного зношування, є метод плазмово-порошкового наплавлення [4]. Зокрема даним способом відновлюють поверхні запірних шибєрів та інших деталей нафтогазовидобувного обладнання, при цьому використовують в якості наплавленого матеріалу сплави на основі кобальту, нікелю, заліза, леговані вуглецем, бором і кремнієм [5, 6]. Для вивчення властивостей наплавлених шарів необхідна знати їх характеристики за умов експлуатації в різних середовищах.

Мета роботи – комплексні дослідження мікромеханічних, корозійних та трибокорозійних властивостей наплавлених плазмово-порошкових шарів з різним хімічним складом у корозивно-активних середовищах за наявності сірководню, хлоридів та аміаку.

Методика дослідження. Плазмово-порошкове наплавлення проводили на універсальній установці ОБ2184 на базі апарату А1756, розроблену у ІЕЗ ім. Є.О. Патона [7]. Хімічний склад порошків для наплавлення наведено у табл.1. Режим наплавлення: струм 250...300 А, подача порошку 3 кг/год, швидкість наплавлення 6 м/год, розмах коливаль плазмотрона 24 мм, їх частота 45 хв⁻¹. Витрати транспортувального,

плазмоутворюювального та захисного газів (аргон в усіх випадках) відповідно 3 л/год; 2 і 12 л/хв. Наплавлені за цих умов валики мали ширину 25...35 мм і висоту 6,0...6,6 мм за двошарового наплавлення.

Таблиця 1

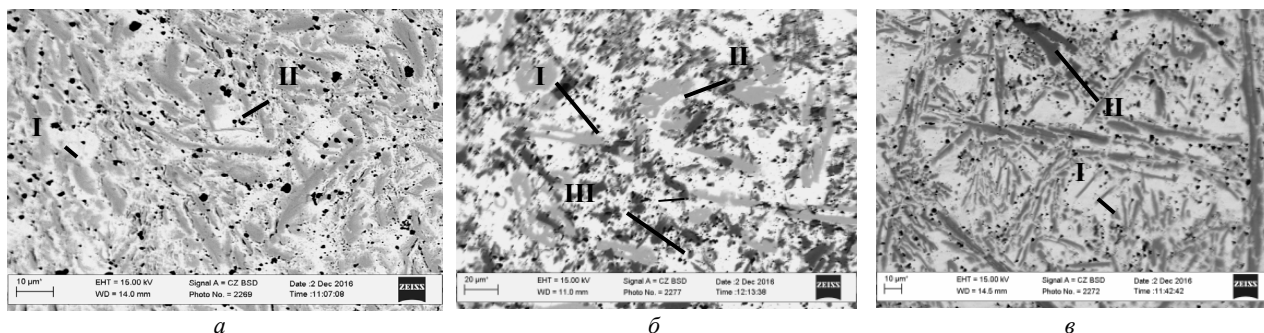
Хімічний склад порошків для плазмово-порошкового наплавлення, mass, %

| Марка | C | Cr | Si | Mn | Ni | Fe | B | Co | Інші |
|--------------------------------|-------------|---------|-----------|-------|--------|--------|-----------|----|------|
| ПР (06X17H80C3P3) | 0,6...0,9 | 15...17 | 2,7...3,7 | – | Основа | ≤5,0 | 2,3...3,0 | – | – |
| ЦН-6 (01X17H8C6Г) | 0,05...0,12 | 15...18 | 4,8...6,4 | 1...2 | 7...9 | Основа | – | – | – |
| Дослідний склад (08X17H35C3P3) | 0,8 | 18 | 3,5 | ≤1,0 | 35 | 35 | 2,5 | – | – |

Корозійно-механічне зношування вивчали на установці тертя зі зворотно-поступальним рухом індентора за схемою кулька – площа [8]. Контртіло – керамічна кулька (Al_2O_3) діаметром 9 мм. Прикладене нормальне навантаження $P = 10$ Н, довжина доріжки тертя – 16 мм, швидкість переміщення індентора – 0.003 м/с. Характер зміни досліджуваних параметрів за трибокорозійних випробувань реєстрували аналого-цифровим пристроєм за допомогою персонального комп'ютера з кроком вимірювань 0,25 с. Ступінь зношування зразків після тертя визначали за шириною трека утвореної в результаті взаємодії корундової кульки з поверхнею сталі, твердість якої є суттєво нижчою порівняно з корундом. Електрохімічні дослідження за статичних умов та при трибокорозії проводили за допомогою потенціостата IPC-ProM з використанням хлорсрібного електрода порівняння та платинового допоміжного. В якості середовищ служили: 3% розчин NaCl – pH = 7, 3% розчин NaCl+0.025% (NH_3+H_2O) – pH = 4 та 3% розчин NaCl+ H_2S (насичений).

Мікроструктуру поверхонь вивчали металографічним методом на сканівному електронному мікроскопі EVO 40XVP із системою мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA ENERGY 350.

Результати досліджень. Досліджено різні за складом та структурою наплавлені шари (Рис.1) 01X17H8C6Г (основа Fe), 06X17H80C3P3 (основа Ni), 08X17H35C3P3 (основа Ni-Fe). Встановлено, що вони мають гетерогенну структуру, яка визначає їх мікромеханічні, корозійно-електрохімічні, трибокорозійні властивості. У напавленого шару на основі заліза структура двофазна з мікротвердістю складових 6...6,5 і 7,5...8 ГПа. У шарі на основі нікелю після наплавлення утворюється трифазна структура з мікротвердістю складових 6,0...7, 7...8,5 і 15 ГПа. Покриття з залізо-нікелевою основою містить дві фази з мікротвердістю 7,0...7,5 і 10,1...12,2 ГПа. Для шарів на основі нікелю та нікель-заліза характерна вища твердість структурних складових, яка пов'язана із вищою концентрацією вуглецю у порошку (0,7-0,9% проти 0,12% у 01X17H8C6Г).



| Мікротвердість основних фаз, H_v , ГПа | | | | | | |
|--|-----------|--------------|---------|-----|--------------|-------------|
| 01X17H8C6Г | | 06X17H80C3P3 | | | 08X17H35C3P3 | |
| I | II | I | II | III | I | II |
| 6,0...6,5 | 7,5...8,0 | 6,0...7,0 | 7...8,5 | 15 | 7,0...7,5 | 10,1...12,2 |

Рис. 1. Структура та мікротвердість шарів, нанесених методом плазмово-порошкового наплавлення: а – 01X17H8C6Г (основа Fe); б – 06X17H80C3P3 (основа Ni); в – 08X17H35C3P3 (основа Ni-Fe)

Вивчено електрохімічну поведінку наплавлених шарів у корозивно-активних середовищах за наявності сірководню, хлоридів та аміаку (табл. 2). Показано, що зі збільшенням водневого показника середовища від pH4 до pH10 густина струмів анодної поляризації сплавів знижується. Швидкість корозії визначається анодними процесами у розчині 3% NaCl+ NH_3 і катодними процесами у 3% NaCl і 3% NaCl+ H_2S .

За корозійною тривкістю в досліджуваних середовищах, шар напавлений композитом на Ni-Fe основі, поступається двом іншим, густина струму складає $0,47...1,6 \cdot 10^{-3}$ мА/см² у порівнянні із $0,56...0,8 \cdot 10^{-3}$ мА/см². Однак за умов трибокорозії у парі з керамічною корундовою кулькою покриття на основі Ni-Fe має найнижчі значення коефіцієнта тертя та втрати матеріалу у всіх досліджуваних середовищах (табл. 2), що свідчить про його вищий опір руйнуванню.

Спостерігається чітка залежність між триботехнічними характеристиками та корозійними (густина струмів корозії) наплавлених шарів. Зі зростанням рН середовища знижуються густина струмів корозії для шарів з різною основою, а коефіцієнт тертя, та втрати матеріалу зростають.

Механізми контактної взаємодії шарів визначаються структурною гетерогенністю та трибологічними характеристиками окремих структурних складових. Так, за контактної взаємодії поверхневих шарів 06X17H80C3P3 з керамічною кулькою відбувається вихід крихких складових з високою мікротвердістю (15 ГПа) у зону тертя. Це відображається у невисоких значеннях коефіцієнта тертя, проте інтенсивнішому зношуванню за механізмом мікрорізання, втрати матеріалу більші на ~45 % ніж у покритті на залізо-нікелевій основі. У матриці шарів 01X17H8C6Г і 08X17H35C3P3 крихка складова відсутня, а тверді фази рівномірно розподіляються в пластичній матриці, що відповідає правилу Шарпі-Бочвара [9] і контактна взаємодія проходить за відсутності елементу абразивного зношування, що і пояснює високий опір трибокорозії.

Таблиця 2

Густина струмів корозії, коефіцієнт тертя та ширина доріжок тертя шарів, нанесених методом плазмо-порошкового наплавлення, у різних середовищах

| Наплавка | 01X17H8C6Г (основа Fe) | | | 06X17H80C3P3 (основа Ni) | | | 08X17H35C3P3 (основа Ni-Fe) | | |
|--|---------------------------|--------|------|-----------------------------|--------|------|--------------------------------|--------|------|
| | і, мА/см ² | В, мкм | μ | і, мА/см ² | В, мкм | μ | і, мА/см ² | В, мкм | μ |
| 3%NaCl+H ₂ S (нас) (рН 4) | 0,00075 | 180 | 0,1 | 0,0006 | 210 | 0,13 | 0,0016 | 140 | 0,09 |
| 3% NaCl (рН 7) | 0,00065 | 190 | 0,21 | 0,0008 | 230 | 0,16 | 0,0019 | 160 | 0,1 |
| 3%NaCl+0,025% (NH ₄ OH) (рН 9) | 0,00065 | 260 | 0,41 | 0,00056 | 300 | 0,35 | 0,00047 | 190 | 0,31 |

За зміною електродних потенціалів при корозійно-механічному зношуванні можна якісно оцінити руйнування та утворення вторинних структур у зоні фрикційної взаємодії [10]. Показано (рис. 2), що найбільша різниця між потенціалами корозії $E_{корозії}$, трибокорозії $E_{трибокорозії}$ та пасивації $E_{пасивації}$ для усіх наплавлених шарів

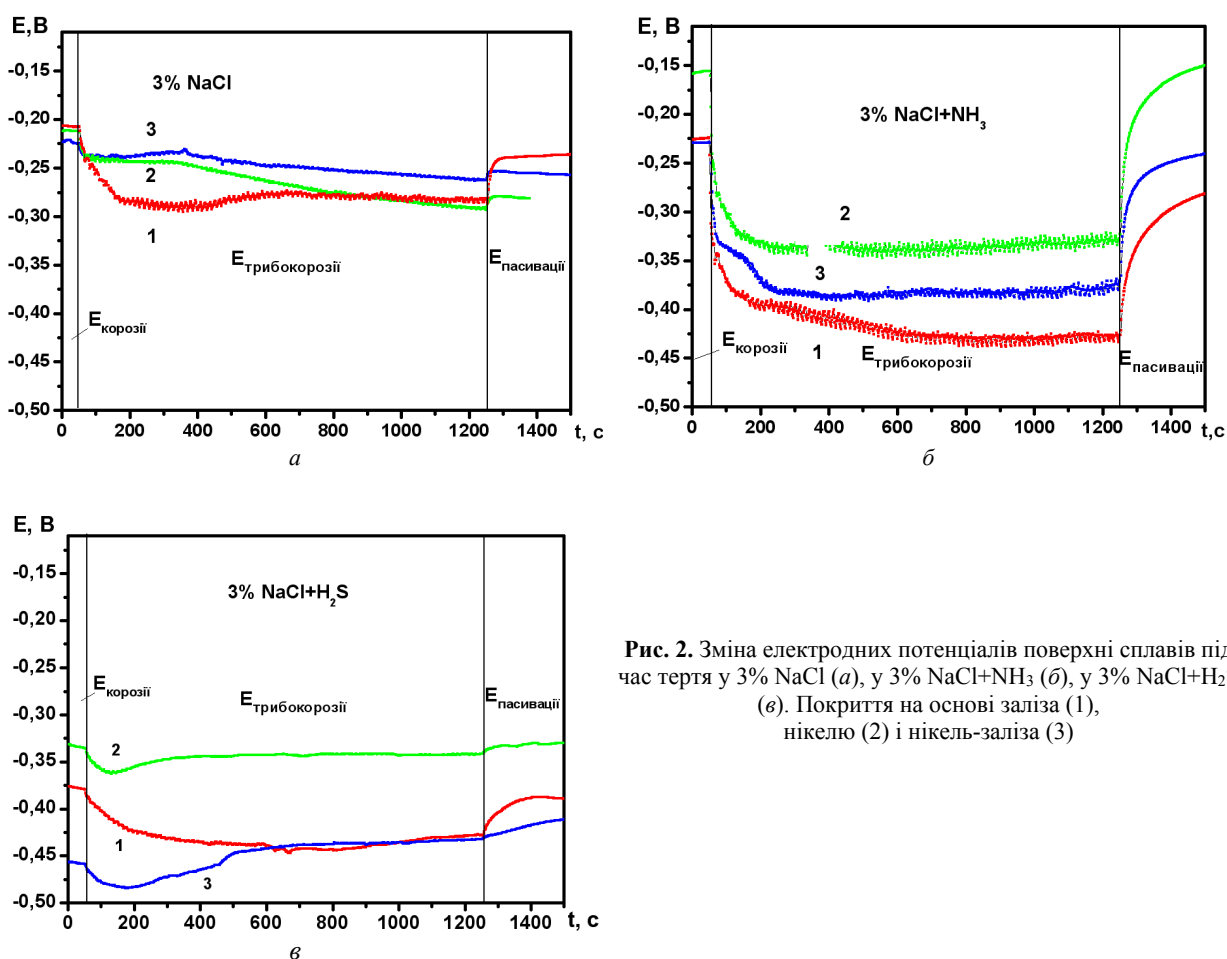


Рис. 2. Зміна електродних потенціалів поверхні сплавів під час тертя у 3% NaCl (а), у 3% NaCl+NH₃ (б), у 3% NaCl+H₂S (в). Покриття на основі заліза (1), нікелю (2) і нікель-заліза (3)

характерна для середовища 3% NaCl+NH₃. Це свідчить про утворення найбільш щільних плівок на поверхні зони контактування, які з початком фрикційної взаємодії руйнуються, що ілюструє велика різниця між потенціалами корозії, пасивації та трибокорозії. Під час усталеного тертя вторинні структури інтенсивно руйнуються та відновлюються, що відображається у осциляціях трибопотенціалу, які свідчать про високу швидкість репасивації поверхні і руйнування матеріалу за механізмом окислювального зношування.

Зі зниженням показника рН середовища знижується щільність поверхневих плівок, а також швидкість репасиваційних процесів, яка у сірководеньвмісному середовищі є мінімальною. Різниця між потенціалами є несуттєвою і практично відсутні локальні коливання трибопотенціалу, а коефіцієнт тертя є найнижчим у порівнянні із іншими середовищами. Фрикційна взаємодія шарів із контртілом відбувається без руйнування і утворення вторинних структур, що і знижує втрати матеріалу.

Встановлено, що різниця між потенціалами корозії, трибокорозії і пасивації корелює із концентрацією вуглецю. Зокрема це чітко простежується при порівнянні матеріалу 01X17H8C6Г (основа Fe) та 08X17H35C3P3 (основа Ni-Fe) у досліджуваних середовищах. Найбільша різниця між потенціалами, а також локальні осциляції трибопотенціалу характерні для наплавленого шару з меншою кількістю вуглецю, що пов'язано із більшою пошкоджуваністю поверхні за рахунок меншої твердості у поверхневих шарах покриття.

Висновки

1. Встановлено, що зі зростанням рН розчину корозійна тривкість досліджуваних покриттів зростає. Найвищою корозійною тривкістю володіє наплавлений шар на основі нікелю 06X17H80C3P3, однак через руйнування крихких складових покриття у зоні тертя формується абразив, який інтенсифікує руйнування за умов трибокорозії. У порівнянні із іншими, покриття 06X17H80C3P3 чинить найнижчий опір корозійно-механічному руйнуванню.

2. У шарів, наплавлених з порошків 01X17H8C6Г і 08X17H35C3P, крихка складова відсутня, а тверді фази рівномірно розподіляються у пластичній матриці, що відповідає правилу Шарпі-Бочвара. У зв'язку з цим контактна взаємодія проходить за відсутності елемента абразивного зношування, що і пояснює високий опір трибокорозії.

3. Показано, що за співставленням потенціалів корозії $E_{кор}$, трибокорозії $E_{трибокорозії}$ та пасивації $E_{пасивації}$ можна якісно оцінювати процеси утворення та руйнування вторинних структур у зоні фрикційної взаємодії поверхонь за трибокорозії. Додаткову інформацію може надавати рівень локальних осциляцій трибопотенціалу, який характеризує швидкість репасивації поверхні.

4. Запропоновано новий склад матеріалу 08X17H35C3P3 для відновлення та підвищення роботоздатності поверхонь за умов дії корозійного чинника та тертя. Дане покриття було нанесено на поверхню шибери запірної арматури і пройшло дослідно-промислово перевірку на ПАТ «Конотопський арматурний завод».

References

1. Tribocorrosion properties of coatings arc sprayed with aluminium based cored wires / V. Pokhmurskii, M. Student, V. Dovhnyk, V. Vynar, H. Pokhmurska, B. Wielage, T. Grund / European corros. congres EUROCORR'07, Dusseldorf, Germany, Paper No 1351CD ROM – 7 p.
2. Favero M., Stadelmann P. and Mischler S. Effect of the applied potential of the near surface microstructure of a 316 steel submitted to tribocorrosion in sulfuric acid // J.Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – Vol. 39.no. 15. – P. 3175 – 3183.
3. Landolt D., Stemp M, and Mischler S. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal // Electrochim. Acta. – 2001. – vol. 46. – P. 3913 – 3929.
4. Гладкий П.В., Переплетчиков Е.Ф., Рябцев И.А. Плазменно-порошковая наплавка. – К.: Экотехнология, 2007. – 292 с.
5. Microstructure and Abrasive-Wear Resistance of the Vibration-Deposited Metal of Core Wires of the Basic Fe–Cr–B System / Voitovych A., Pokhmurs'ka H., Student M., Student O. // Materials Science. – 2016. – vol. 52. – no. 3. – P. 365 – 370.
6. The study of the technology of laser and plasma surfacing of engine valves face made of X40CrSiMo10-2 steel using cobalt-based powders / A. Klimpel, L.A. Dobrzański, A. Lisiecki, D. Janicki – Journal of Materials Processing Technology. –2006. – Vol. 175. – no. 1 – 3. – P. 251 – 256. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.050>
7. Плазмово-порошкове наплавлення високолегованих сплавів на основі заліза, хрому і нікелю на низьколеговані конструкційні сталі з метою підвищення їх зносотривкості / [Є. Перепльотчиков, Х. Василів, В. Винар та ін.]. // ФХММ. – 2018. – №3. – С. 81 – 88.
8. Vynar V. A. Methodical specific features of tribocorrosion investigations / V.A. Vynar, V.M. Dovhnyk, M.M. Student. // Materials Science. – 2011. – P. 633–639.
9. Закалов, О.В. Основи тертя і зношування в машинах: Навчальний посібник / О.В. Закалов, І.О. Закалов. – Тернопіль: Видавництво ТНТУ ім. І.Пулюя, 2011. – 322 с
10. Determination of the Mechanism of Tribocorrosion of D16T Alloy According to the Electrode Potential / [V.A. Vynar, V.I. Pokhmurskii, I.M. Zin та ін.]. // Materials Science. – 2018. – P. 717 – 723.

Коррозионная и трибокоррозионное поведение плазменно-порошковых покрытий

М. С. Хома, И. А. Рябцев, В. А. Винодел, Х. Б. Васильев, Н. Б. Рацький, В. Р. Ивашков

Анотація. Досліджено корозійні та трибокорозійні характеристики плазмово-порошкових покриттів на основі заліза, нікелю і системи Fe-Ni у середовищах, що містять хлориди, сірководень і аміак. Встановлено, що зі зростанням рН розчину корозійна тривкість досліджуваних покриттів зростає. Найвищою корозійною тривкістю володіє наплавлений шар на основі нікелю 06X17H80C3P3, однак за умов трибокорозії крихкі складові покриття формують абразив у зоні тертя, що інтенсифікує руйнування. У порівнянні із іншими, покриття 06X17H80C3P3 чинить найнижчий опір корозійно-механічному руйнуванню.

У шарів, наплавлених з порошків 01X17H8C6Г і 08X17H35C3P, крихка складова відсутня, а тверді фази рівномірно розподілені у пластичній матриці, що відповідає правилу Шарпі-Бочвара. У зв'язку з цим контактна взаємодія проходить за відсутності абразивного зношування, що пояснює високий опір трибокорозії.

Показано, що за співставленням потенціалів корозії $E_{кор}$, трибокорозії $E_{трибокорозії}$ та пасивації $E_{пасивації}$ можна якісно оцінювати процеси утворення та руйнування вторинних структур у зоні тертя за трибокорозії. Додаткову інформацію може надавати рівень локальних осциляцій трибопотенціалу, який характеризує швидкість репасивації поверхні.

Ключові слова: плазмово-порошкові покриття, корозія, трибокорозія, хлориди, сірководень, аміак.

Corrosive and tribocorrosive behavior of plasma powder coatings

M. S. Khoma, I. O. Ryabtsev, V. A. Vynar, Kh. B. Vasyliv, N. B. Ratska, V. R. Ivashkiv

Abstract. Purpose. To investigate corrosion and tribocorrosion characteristics of plasma-powder coatings on the basis of iron, nickel and Fe-Ni system in the environments containing chlorides, hydrogen sulfide and ammonia.

Methodology: corrosive-electrochemical, tribological, metallographic methods have been used.

Results It was established that as the pH of the solution increases, the corrosion resistance of the coatings increases. The highest corrosion resistance has a surfaced layer based on nickel 06X17H80C3P3, however, under tribocorrosion conditions, fragile component of coatings form an abrasive in the friction zone that intensifies the destruction. Compared to others, the coating 06X17H80C3P3 has the lowest resistance to corrosion-mechanical destruction.

The fragile component is absent in layers, deposited from powders 01H17N8S6G and 08X17H35C3P. The solid phases are uniformly distributed in a plastic matrix corresponding to the Sharpi-Bochvar rule. In this coatings, the contact interaction occurs in the absence of abrasive wear, which explains the high resistance to tribocorrosion.

It is possible to qualitatively evaluate the processes of formation and destruction of secondary structures in the friction zone of tribocorrosion by comparing of the corrosion potentials, tribocorrosion potentials and passivation potentials. Additional information may be provided by the level of local oscillations of the tribopotential, which characterizes the repassivation rate.

Practical result. A new composition 08X17H35C3P3 for plasma-powder coatings has been proposed to increase the wear and corrosion resistance of steel surface.

Keywords: plasma-powder surfacing, corrosion, tribocorrosion, hydrogen sulfide, chlorides, ammonia

References

1. Pokhmurskii, V., Student, M., Dovhunya, V., Vynar, V., Pokhmurska, H. and Wielage, B. Grund T., Tribocorrosion properties of coatings arc sprayed with aluminium based cored wires, European corros. congres EUROCORR'07, Dusseldorf, Germany, Paper no. 1351CD ROM.
2. Favero, M., Stadelmann, P. and Mischler, S. (2006), "Effect of the applied potential of the near surface microstructure of a 316 steel submitted to tribocorrosion in sulfuric acid", *J.Phys. D: Appl. Phys.* vol. 39, no. 15, pp. 3175 – 3183.
3. Landolt, D., Stemp, M, and Mischler, S. (2001), "Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal", *Electrochim. Acta.* vol. 46, pp. 3913 – 3929.
4. Gladkyi, P.B., Pereplotchikov, E.F. and, Pjabcev, I.A. (2007), *Plazmenno-poroshkovaia naplavka* [Plasma-powder surfacing], Ecotechnologia, Kyiv, Ukraine.
5. Voitovych, A., Pokhmurs'ka, H. and Student, M. (2016), "Student OMicrostructure and Abrasive-Wear Resistance of the Vibration-Deposited Metal of Core Wires of the Basic Fe–Cr–B System", *Materials Science*, vol. 52. no. 3, pp. 365 –370.
6. Klimpel, A., Dobrzański, L.A., Lisiecki, A. and Janicki, D. (2006), "The study of the technology of laser and plasma surfacing of engine valves face made of X40CrSiMo10-2 steel using cobalt-based powders", *Journal of Materials Processing Technology.* vol. 175, no. 1 – 3. pp. 251 – 256, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.050>
7. Pereplotchikov, E. Vasyliv, H. and Vynar, V. and dr. (2018), "Plasma-powder surfacing of high-alloy alloys on the basis of iron, chromium and nickel on low-alloy structural steel in order to increase their wear resistance", *Physico-chemical mechanics of materials*, no. 3. pp. 81 – 88.
8. Vynar, V.A., Dovhunya, V.M. and Student, M.M (2011), "Methodical specific features of tribocorrosion investigations", *Materials Science*, pp. 633 – 639.
9. Zakalov, O.V. and Zakalov, I.O. (2011), *Osnovy tertia i znoshuvannia v mashynakh* [The basics of friction and wear in machines], Navchalnyi posibnyk, Vydavnytstvo TNTU im. I.Puliuia, Ternopil, Ukraine.
10. Vynar, V.A., Pokhmurskii, V.I. and Zin, I.M. and dr. (2018), "Determination of the Mechanism of Tribocorrosion of D16T Alloy According to the Electrode Potential", *Materials Science*, pp. 717 – 723.