

Розділ 5
НАДІЙНІСТЬ І ТЕХНІЧНИЙ СЕРВІС МАШИН

УДК 621.793.71

**ТРИБОКОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ
З ЕЛЕКТРОДУГОВИМИ ПОКРИТТЯМИ
З ПОРОШКОВИХ ДРОТІВ 60X15P2ГС ТА 75X19P3C2**

Василь Винар, к. т. н.,

Мирон Головчук, аспірант,

Христина Василів, к. т. н.,

Володимир Гвоздецький, к. т. н.,

Надія Рацька, к. т. н.,

Євген Рудковський, провідний інженер

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,

вул. Наукова, 5, м. Львів, Україна,

e-mail: chrystyna.vasyliv@gmail.com

<https://doi.org/10.31734/agroengineering2019.23.117>

Винар В., Головчук М., Василів Х., Гвоздецький В., Рацька Н., Рудковський Є. Трибокорозійна тривкість вуглецевих сталей з електродуговими покриттями з порошкових дротів 60X15P2ГС ТА 75X19P3C2

Стаття присвячена дослідженню електродугових покриттів з порошкових дротів 60X15P5ГС і 75X1933C2. Електродугові покриття мають гетерогенну структуру, що складається з мартенситної матриці, зміцненої дрібнодисперсними включеннями боридів FeCrB та FeCr₂B. Твердість покриття із ПД 60X15P2ГС становить 560 HV, із ПД 75X19P3C2 – 545 HV. Досліджено корозійні і трибокорозійні характеристики електродугових покриттів з порошкових дротів (ПД) 60X15P5ГС і 75X1933C2 у розчинах 3 % NaCl; 3 % NaCl + 0,025 % (NH₄OH) і 3 % + H₂S (нас.). У всіх середовищах на анодних поляризаційних кривих електродугових покриттів (ЕДП) відсутні ділянки пасивації, а значення густини струмів корозії є в межах одного порядку 0,02 ... 0,05 mA/cm². Зі зростанням рН розчинів від 4 до електродні потенціали електродугових окриттів зміщуються в область анодних значень, а струми корозії знижуються.

У сірководневому середовищі на поверхні покриттів формуються сульфідні сполуки, які при терті виконують роль твердої змазки, зменшуючи адгезійну складову контактної взаємодії, що сприяє зниженню коефіцієнтів тертя і зносу матеріалу. В аміачному середовищі в зоні контактування формуються азотовмісні плівки, що сприяє підвищенню коефіцієнта тертя. У вільноаерованому 3 % NaCl трибокорозійна тривкість покриттів найнижча. Депасивуючі іони хлору в середовищі пришвидшують корозію покриттів, а сукупна дія корозійного й механічного чинників при терті призводить до зниження зносотривкості.

Сульфід- і азотовмісні вторинні структури, утворені на поверхні газотермічного покриття в корозійних середовищах, можуть суттєво знизити негативний вплив як корозійного, так і трибологічного чинників. Показано, що покриття, отримане електродуговим напиленням з ПД 75X1933C2, володіє вищою корозійною і трибокорозійною тривкістю. Стійкість до корозії забезпечує, зокрема, вищий вміст хрому, а однією з причин вищої зносотривкості є присутність карбідних і боридних фаз, що забезпечують підвищену твердість покриття.

Ключові слова: електродугові покриття, корозія, трибокорозія, хлориди, сірководень, аміак.

Vynar V., Holovchuk M., Vasyliv C., Hvozdetzkyi V., Ratska N., Rudkovskiy Y. Tribo-corrosion resistance of carbon steels with arc-sprayed coatings using powder electrodes 60X15P2ГС AND 75X19P3C2

The article is devoted to the study of electro arc coatings, deposited on steel from powder wire electrodes 60X15P2ГС and 75X19P3C2. The coatings have a heterogeneous structure, which consists of a martensitic matrix, strengthened by finely dispersed inclusions of FeCrB and FeCr₂B borides. Hardness of the coatings with PW 60X15P2ГС constitutes 560 HV, whereas PW 75X19P3C2 – 545 HV. The corrosion and tribocorrosion characteristics of coatings were studied in the following solutions: 3 % NaCl; 3 % NaCl + 0,025 % (NH₄OH) and 3 % + H₂S(sat.). In the solutions, the corrosion currents of coatings decrease, when pH changes from 4 to 9. It is explained by the stability of the coating components in neutral and alkaline environments. In the hydrogen sulfide medium, sulfur-contained films are formed on the surface, which act as a solid lubricant during friction, and reduce the adhesive component of the contact interaction. It supports reducing of the friction coefficients and material wear. In the ammonia environment, hard nitrogen-containing films are formed in the

contact area. It increases the coefficient of friction. In 3 % NaCl, the corrosion resistance of coatings is the lowest one. In the environment, chlorine ions accelerate the corrosion of coatings, and the combined effect of corrosion and mechanical factors during friction leads to a decrease in wear resistance.

Sulfide- and nitrogen-containing secondary structures are formed on the surface of the gas-thermal coating in corrosive environments. These films can significantly reduce the negative impact of both corrosion and tribological factors. It is shown that the coating, which is obtained by electric arc spraying from PW 75X19P3C2, has better corrosion and tribocorrosion resistance. Its corrosion resistance, in particular, is provided by a high content of chromium, which reaches 19 %. The presence of carbide and boride phases in the electro arc coatings provides increased hardness and wear resistance of coating.

Key words: electro arc coatings, corrosion, tribocorrosion, chlorides, hydrogen sulfide, ammonia.

Постановка проблеми. Електродугове наплення з порошкових дротів – один із найдешевших та найпоширеніших методів нанесення функціональних покриттів, які широко застосовують для відновлення поверхонь тертя деталей та обладнання [1; 2; 4; 5; 7; 8; 12–17; 20]. Такі покриття володіють високою зносотривкістю на повітрі, але питання їх корозії і трибокорозії в агресивних середовищах на сьогодні вивчені недостатньо [9; 11; 18; 19]. Вивчення трибологічної поведінки матеріалів за впливу корозійного середовища важливе, оскільки тертя змінює чутливість матеріалу до корозії, а корозія змінює умови тертя, так що їх сукупний вплив може бути непередбачений.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Використання порошкових дротів (ПД) для формування покриттів дозволяє регулювати їх хімічний склад та розширити спектр експлуатаційних, функціональних та корозійних властивостей [1; 2; 4; 5; 8; 14; 17]. Такий тип матеріалів займає проміжне положення між монолітними дротами та порошками [12].

Електроди з порошкових дротів розплавляються в електричній дузі та диспергуються струменем стисненого повітря. Покриття формується послідовним укладанням розплавлених чи близьких до стану розплавлення краплин електродного дроту, які з високою швидкістю (20...180 м/с) летять до поверхні підкладки і нашаровуються на ній, формуючи гетерогенну ламелярну структуру [9; 13; 15; 18–20].

Гетерогенна структура газотермічних покриттів, у якій м'яка матриця зміцнена дрібнодисперсними включеннями твердих боридних чи карбідних фаз, забезпечує високий опір зношуванню [4; 19]. Проте, в корозійно активних середовищах гетерогенність структури покриттів і наявність пор між ламелями сприяє виникненню гальванопар і розвитку корозійних процесів. Плівки, які утворюються на поверхні покриттів у

електролітах (оксиди, нітриди, сульфідні тощо), можуть суттєво впливати як на корозійну, так і на трибокорозійну поведінку покриттів [1; 3; 5; 6; 10; 17].

Постановка завдання. Наше завдання – дослідити корозійні та трибокорозійні характеристики газотермічних покриттів, нанесених на сталь 20 методом електродугового розплення електродних порошкових дротів 60X15P2ГС та 75X19P3C2, у середовищах, що містять аміак, сірководень та хлориди.

Виклад основного матеріалу. Методика експериментальних досліджень. Покриття отримували за допомогою розплення електродних порошкових дротів 60X15P2ГС та 75X19P3C2 з використанням електродугового металізатора ЕМ-17 з модифікованою системою розпилювання, за якої електрична дуга горить у каналі розпилювальної головки, що дозволяє одержувати дрібнодисперсні покриття. Металізатор живили постійним струмом з використанням випрямляча для зварювання (типу ВДУ-505).

Режим наплавлення: сила струму 150 А, робоча напруга 32 В, віддаль від сопла до поверхні напилювання – 150 мм, тиск стисненого повітря 0,65 МПа.

Трибологічні дослідження виконували на установці тертя зі зворотно-поступальним рухом індентора за схемою кулька–площина. Контртіло – керамічна кулька (Al_2O_3) діаметром 9 мм. Прикладене нормальне навантаження 10 N, довжина доріжки тертя 16 мм, швидкість переміщення індентора 0,003 м/с. Зразки для досліджень полірували до шорсткості $R_z = 2,5$ мкм.

Мікроструктуру поверхонь вивчали на сканувальному електронному мікроскопі EVO 40XVP зі системою мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA ENERGY 350.

Електродні потенціали досліджуваних зразків, які були робочими електродами, у корозійних середовищах вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння. Допоміжний електрод платиновий. Середовища для корозійних та трибокорозійних випробувань: вільно-аерований 3 % розчин NaCl; рН 7; 3 % розчин NaCl + 0,025 % (NH₄OH); рН 9-10; 3 % розчин NaCl + H₂S(нас.), рН 4.

Експериментальні результати та їх аналіз. Електродугові покриття мають гетерогенну структуру, що складається з мартенситної матриці, зміцненої дрібнодисперсними включеннями боридів FeCrB та FeCr₂B. Твердість покриття із ПД 60X15P2ГС становить 560 HV, із ПД 75X19P3C2 – 545 HV, когезивна міцність покриттів висока і досягає 140...150 МПа (табл. 1) [11]. У процесі напилення у структурі покриттів формуються напруження розтягу першого роду, оскільки при кристалізації та охолодженні краплин (ламелей) на поверхні підкладки покриття зменшується в розмірах. У покритті з ПД75X19P3C2 вони майже вчетверо вищі, ніж із ПД 60X15P2ГС [11]. Такі напруження можуть ініціювати виникнення тріщин при терті.

Досліджували електрохімічні характеристики електродугових покриттів, нанесених з по-

рошкових дрітків 60X15P2ГС та 75X19P3C2, у середовищах, що містять аміак, сірководень та хлориди (рис. 1).

Аналіз поляризаційних кривих виявив, що в різних середовищах їх параметри відрізняються несуттєво, на анодних кривих відсутні ділянки пасивації, а значення густини струмів корозії є в межах одного порядку (0,02...0,05 мА/см²). Зафіксовано, що зі зростанням рН розчинів від 4 до 9 електродні потенціали покриттів зміщуються в анодну ділянку, а струми корозії знижуються, що пояснюється більшою стійкістю компонентів покриттів у нейтральних і лужних середовищах (табл. 2). У покриття з ПД 75X19P3C2 значення густини струмів корозії дещо нижчі, а потенціали корозії додатніші, що пов'язано з його хімічним складом, зокрема вищою концентрацією хрому (див. табл. 2). На електрохімічні характеристики електродугових покриттів також впливає відкрита поруватість напилених шарів та їх хімічна гетерогенність, зумовлені особливостями процесу електродугового напилення з ПД. При цьому можливий розвиток локалізованих корозійних процесів, які спричинюватимуть руйнування сталі. Цим пояснюються відсутність ділянок пасивації на анодних кривих і доволі високі значення струмів корозії.

Таблиця 1. Механічні характеристики покриттів [11]

Table 1. Mechanical properties of coatings [11]

№ покриття	Маркування дроту	Напруження 1-го роду в покритті, МПа	Когезивна міцність, МПа	Мікротвердість, HV
1	60X15P2ГС	23,6	140	560
2	75X19P3C2	66,8	150	545

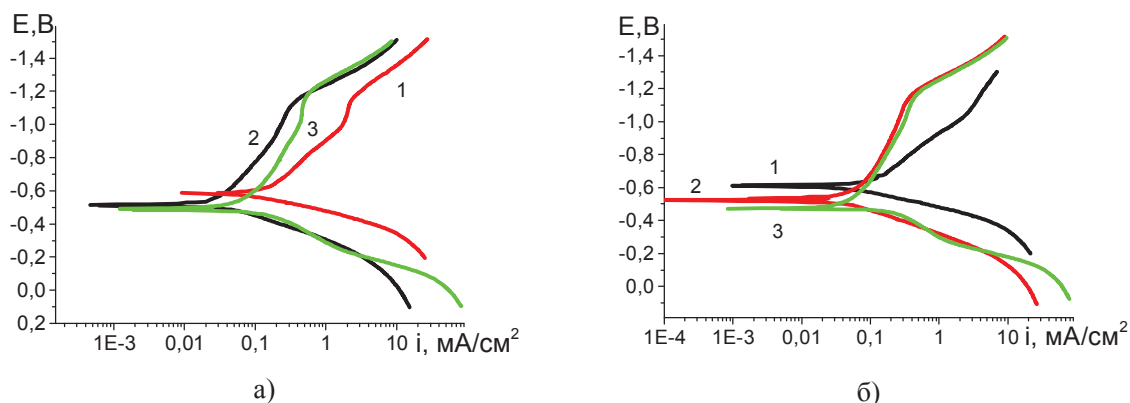


Рис. 1. Поляризаційні криві електродугових покриттів з ПД 75X19P3C2 (а) і ПД 60X15P2ГС (б) у розчинах: 1 – 3 % NaCl + H₂S(нас.); 2 – 3 % NaCl; 3 – 3 % NaCl+0,025 % NH₄OH

Fig. 1. Polarization curves of coatings, sputtered from ПД 75X19P3C2 (a) and ПД 60X15P2ГС (б) in corrosive-active environments: 1 – 3 % NaCl + H₂S (sat.); 2 – 3 % NaCl; 3 – 3 % NaCl+0,025 % NH₄OH

Таблиця 2. Електродні потенціали та густина струмів корозії покриттів у різних середовищах**Table 2.** Electrode potentials and corrosion currents density of coatings in different environments

Покриття	60X15P2ГС		75X19P3C2	
	– E, мВ	$i_{\text{кор}}$, мА/см ²	– E, мВ	$i_{\text{кор}}$, мА/см ²
3 % NaCl + H ₂ S (нас.) (рН 4)	608	$5,3 \cdot 10^{-2}$	581	$5,2 \cdot 10^{-2}$
3 % NaCl (рН 7)	540	$3,4 \cdot 10^{-2}$	522	$2,4 \cdot 10^{-2}$
3 % NaCl + 0,025 % NH ₄ ОН (рН 9)	480	$2,4 \cdot 10^{-2}$	494	$2,2 \cdot 10^{-2}$

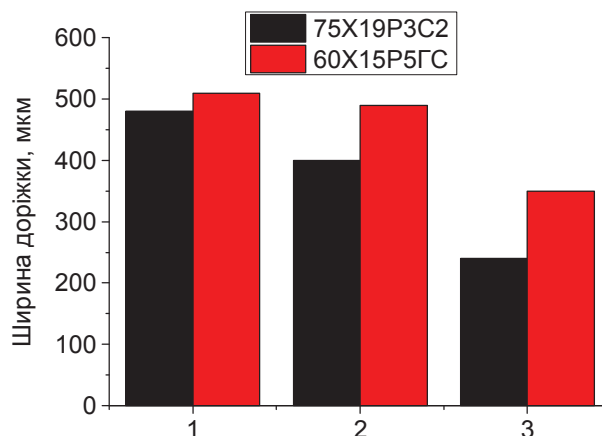


Рис. 2. Ширина доріжки тертя сталей з ЕДП у корозійно активних середовищах:

1 – 3 % NaCl; 2 – 3 % NaCl + 0,025 % NH₄ОН; 3 – 3 % NaCl + H₂S(нас.)

Fig. 2. Friction track width of steels with arc-sprayed coatings in corrosive-active environments:

1 – 3 % NaCl; 2 – 3 % NaCl + 0,025 % NH₄ОН; 3 – 3 % NaCl + H₂S(sat.)

Досліджували трибокорозійну поведінку електродугових покриттів у 3 % NaCl; 3 % NaCl + H₂S(нас.) і 3 % NaCl + 0,025 % NH₄ОН.

Знос сталей з ЕДП у корозійно активних середовищах визначали за шириною доріжки тертя. Виявлено, що знос обох досліджуваних покриттів найнижчий у 3 % розчині NaCl, насиченому сірководнем, дещо більший – у 3 % NaCl + 0,025 % NH₄ОН, а найбільший – у вільноаерованому розчині (див. рис. 2).

Покриття з ПД75X19P3C2 виявилось стійкішим до трибокорозії, ніж з ПД 60X15P2ГС у всіх досліджуваних середовищах (див. рис. 2). При цьому ширина доріжки зносу у вільноаерованому розчині відрізняється на 5 %, а в насиченому сірководнем – на ~30 %.

При терті покриттів у середовищі, насиченому сірководнем, також зафіксовано найнижчі значення коефіцієнтів тертя. В аміачному середовищі вони найвищі і сягають 0,5, що може свідчити про абразивний характер зношування (рис. 3).

Трибологічні характеристики покриттів визначаються їх хімічним складом, гетерогенністю структури, співвідношенням міцнісних характеристик її компонентів, рельєфом тощо. Однією з причин кращої зносотривкості покриття з ПД 75X19P3C2 може бути його більша твердість, ніж з ПД 60X15P2ГС, зумовлена вищою концентрацією хрому і вуглецю (див. табл. 1).

Результати, отримані при терті газотермічних покриттів у середовищах, свідчать, що тертя змінює чутливість матеріалу до корозії, оскільки під час фрикційної взаємодії відбувається активація поверхні і зміна її електрохімічного стану, розчинення компонентів покриття і протікання хімічних реакцій у зоні тертя.

Порівняно низькі знос і коефіцієнти тертя у сірководневому середовищі пов'язані з формуванням на поверхні покриттів сульфідних сполук, які при терті виконують роль твердої змазки, зменшуючи адгезійну складову контактної взаємодії, що сприяє зниженню коефіцієнтів тертя і зносу [3; 6; 10].

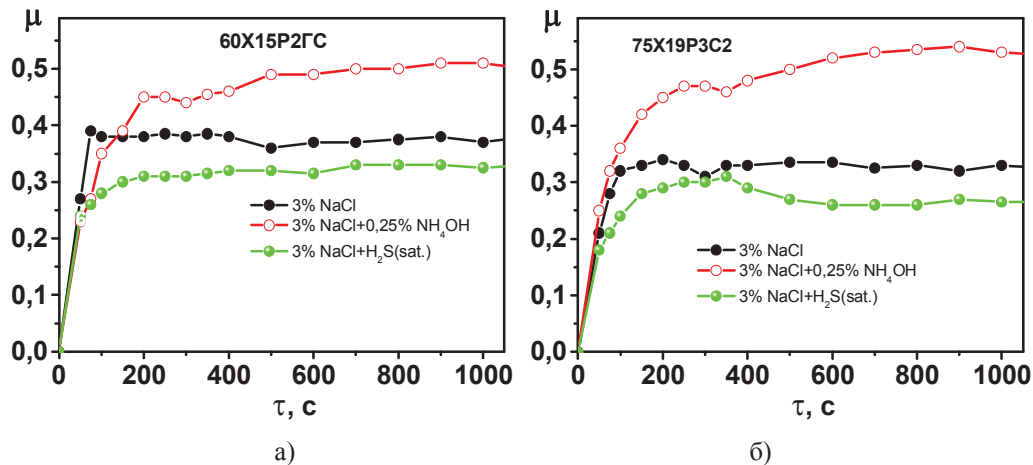


Рис. 3. Коефіцієнти тертя сталей з покриттями, напиленими з ПД 60X15P5ГC (а); 75X19P3C2 (б) у 3 % NaCl; 3 % NaCl + 0,025 % NH₄OH і 3 % NaCl + H₂S.

Fig. 3. Coefficients of friction of steels with coatings, obtained using powder electrodes 60X15P5ГC (a); 75X19P3C2 (б) in 3 % NaCl; 3 % NaCl + 0,025 % NH₄OH; 3% NaCl + H₂S.

Найвищі значення коефіцієнтів тертя виявлено при терті покриттів у середовищі, що містить аміак. В аміачному середовищі у зоні контактування формуються тверді поверхневі азотовмісні плівки з доброю адгезією до ламелей покриття. Їх утворення сприяє підвищенню коефіцієнта тертя, однак ламелярна будова і висока структурна гетерогенність покриттів може сприяти релаксації напружень на локальних ділянках і зменшенню втрат матеріалу [3]. Таким чином, сульфід- і азотовмісні вторинні структури, утворені на поверхні газотермічного покриття у хлоровмісних середовищах, можуть суттєво знизити негативний вплив як корозійного, так і трибологічного чинників. Депасивуючі іони хлору в середовищі пришвидшують корозію покриттів, а сукупна дія корозійного і механічного чинників при терті призводить до зниження зносотривкості.

Висновки

1. Досліджено корозійні і трибокорозійні характеристики електродугових покриттів з ПД 60X15P5ГC і 75X19P3C2 у розчинах 3 % NaCl; 3 % NaCl + NH₃ і 3 % NaCl + H₂S. У всіх середовищах на анодних поляризаційних кривих ЕДП відсутні ділянки пасивації, а значення густини струмів корозії є в межах одного порядку (0,02...0,05 мА/см²). Зі зростанням рН розчинів від 4 до 9 електродні потенціали ЕДП зміщуються в область анодних значень, а струми корозії знижуються, що пов'язано зі стійкістю компонентів покриттів у лужних середовищах. Зі збільшенням концентрації хрому в покриттях їх корозійна тривкість зростає.

2. У сірководневому середовищі на поверхні покриттів формуються сульфідні сполуки, які при терті виконують роль твердої змазки, зменшуючи адгезійну складову контактної взаємодії, що сприяє зниженню коефіцієнтів тертя і зносу матеріалу.

3. В аміачному середовищі в зоні контактування формуються щільні поверхневі азотовмісні плівки. Їх утворення сприяє підвищенню коефіцієнта тертя, однак ламелярна будова і висока структурна гетерогенність покриттів сприяє релаксації напружень на локальних ділянках і зменшенню втрат матеріалу.

4. У вільноаерованому 3 % NaCl трибокорозійна тривкість досліджуваних покриттів нижча, ніж у 3 % NaCl + NH₃ та 3 % NaCl + H₂S. Депасивуючі іони хлору в середовищі пришвидшують корозію покриттів, а сукупна дія корозійного і механічного чинників при терті призводить до зниження зносотривкості.

5. Сульфід- і азотовмісні вторинні структури, утворені на поверхні газотермічного покриття в корозійних середовищах, можуть суттєво знизити негативний вплив як корозійного, так і трибологічного чинників.

Бібліографічний список

1. Газообразивная износостойкость при повышенных температурах покрытий, полученных дуговой металлизацией / В. Похмурский, М. Студент, А. Похмурская, И. Рябцев, В. Гвоздецкий, Т. Ступницкий. *Автоматическая сварка*. 2013. № 6. С. 16–23.
2. Засади створення корозійностійких електродугових покриттів із порошкових дрітків / В. По-

- хмурський та ін. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2012. Спецвип. № 9, т. 2. С. 600–606.
3. Корозійні і трибокорозійні властивості плазмових покриттів на основі заліза, нікелю і хрому в середовищах, що містять сірководень, хлориди та аміак / М. С. Хома, Є. Ф. Переплютчіков, Х. Б. Василів, В. А. Винар, І. А. Рябцев, Н. Б. Рацька, В. Р. Івашків. *Наукові нотатки*. 2019. № 66. С. 356–361.
4. Похмурська Г. В., Студент М. М., Похмурський В. І. Газотермічні покриття: навч. посіб. Львів: Простір-М, 2017. 180 с.
5. Похмурський В., Студент М., Ступницький Т., Червінська Н. Структура, механічні та електрохімічні характеристики корозійностійких електродугових покриттів із порошкових дрітків. *Наукові нотатки*. 2013. 2, № 41. С. 127–132.
6. Хома М. С., Івашків В. Р., Галайчак С. А. Вплив структури сталей на корозію, наводнювання та корозійне розтріскування у сірководневих середовищах. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2019. № 2. С. 121–125.
7. An effective approach for creating metallurgical self-bonding in plasma-spraying of NiCr-Mo coating by designing shell-core-structured powders / Tian J.-J. et al. *Acta Materialia*. 2016. 110. P. 19–30.
8. Arc-sprayed iron-based coatings for erosion-corrosion protection of boiler tubes at elevated temperatures / V. Pokhmurskyi, M. Student, V. Gvozdeckii, T. Stupnytskyi, O. Student, B. Wielage, H. Pokhmurska. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2013. 22. 5. P. 808–819.
9. Bobzin K., Zhao L., Öte M., Königstein T. Novel Fe-based wear and corrosion resistant coatings by three-cathode plasma technology. *Surface and Coatings Technology*. 2017. 318. P. 288–292.
10. Corrosion cracking of ferrite-pearlitic steels of different structure in the hydrogen sulfide environment under static load / M. S. Khoma, V. R. Ivashkiv, M. R. Chuchman, Ch. B. Vasyliv, N. B. Ratska, B. M. Datsko. *Procedia Structural Integrity*. 2018. 13. P. 2184–2189.
11. Corrosion-mechanical resistance of arc-sprayed coatings made from cored powders / M. Student, H. Veselivska, V. Gvozdecki, M. Golovchuk, L. Dzyubyk, Ya. Sirak. *Ukrainian Journal of Mechanical engineering and materials science*. 2008. 4. 1. P. 12–20.
12. Diltthey U., Kabatnik L. Zentral Pulverzufuhr beim Plasmaauftragschweißen. *Schweißen und Schneiden*. 1998. 12. P. 766–771.
13. Hejwowski T. Sliding wear resistance of Fe-, Ni- and Co-based alloys for plasma deposition. *Vacuum*. 2006. 80, 11-12. P. 1326–1330.
14. Iron-based coatings arc-sprayed with cored wires for applications at elevated temperatures / H. Pokhmurska, M. Student, V. Gvozdeckii, T. Stupnytskyi, V. Pokhmurski, B. Wielage. *Surface and coating technology*. 2013. 220. P. 27–35.
15. Klimpel A., Dobrzański L. A., Lisiecki A., Janicki D. 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*. 2006. 175, 1–3. P. 251–256.
16. Microstructure, mechanical and tribological properties of plasma-sprayed NiCrAlY-Mo-Ag coatings from conventional and nanostructured powders / Li B. et al. *Surface and Coatings Technology*. 2017. 324. P. 552–559.
17. Pokhmurskyi V., Student M., Chervinska N., Stupnytskyi V. Electrochemical properties of arc sprayed coatings from cored wires on the basis of cheap ferroalloys. *Ochrona przed korozją*. 2013. 11. P. 516–518.
18. Stupnyts'kyi T. R., Student M. M., Pokhmurs'ka H. V., Hvozdet's'kyi V. M. Optimization of the Chromium Content of Powder Wires of the Fe–Cr–C and Fe–Cr–B Systems According to the Corrosion Resistance of Electric-Arc Coatings. *Materials Science*. 2016. 52. P. 165–172.
19. Voitovych A., Pokhmurs'ka H., Student M., Student O. Microstructure and Abrasive-Wear Resistance of the Vibration-Deposited Metal of Core Wires of the Basic Fe–Cr–B System. *Materials Science*. 2016. 52. P. 365–370.
20. Wear and impact behaviour of High Velocity Air-Fuel sprayed Fe–Cr–Ni–B–C alloy coatings / Bolelli G. et al. *Tribology International*. 2016. 95. P. 372–390.

Стаття надійшла 04.10.2019