

УДК 621.797; 621.793.7

## ОПТИМІЗАЦІЯ ВМІСТУ ХРОМУ В ПОРОШКОВИХ ДРОТАХ СИСТЕМ Fe–Cr–C, Fe–Cr–B ЗА КОРОЗІЙНОЮ ТРИВКІСТЮ ЕЛЕКТРОДУГОВИХ ПОКРИВІВ

Т. Р. СТУПНИЦЬКИЙ, М. М. СТУДЕНТ, Г. В. ПОХМУРСЬКА,  
В. М. ГВОЗДЕЦЬКИЙ

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

Досліджено електродугові покриття систем Fe–Cr–C та Fe–Cr–B. Виявлено, що 12 mass% хрому недостатньо, щоб забезпечити корозійну тривкість покриттів у нейтральних водних розчинах порівняно зі сталями, що зумовлено утворенням на його основі оксидів, карбідів і боридів. Тому цей вміст хрому у сполуках слід брати до уваги і компенсувати під час визначення хімічного складу порошкових дротів (ПД). Самовільне його підвищення недоцільне, оскільки ПД характеризуються коефіцієнтом заповнення, який обмежує їх заповнення легувальними елементами. Тому вміст кожного елемента легування шихти ПД треба обґрунтувати і обчислити. Для цього запропоновані формули, які враховують нелінійний розподіл хрому в ламелях покриттів через високу їх мікрогетерогенність і збіднення ним їх твердого розчину внаслідок утворення оксидів, карбідів і боридів на його основі.

**Ключові слова:** *електродуговий покриття, порошок дріт, гетерогенність, карбіди, бориди, шихта, феросплави, корозійна тривкість.*

Сьогодні все частіше в машинобудівній, енергетичній, гірничодобувній та інших галузях народного господарства застосовують електродугову металізацію як найдешевший, найпродуктивніший і найпростіший метод газотермічного наплення [1]. Як електродні матеріали використовують і суцільні, і порошкові драти. З допомогою останніх отримують покриття із високими механічними характеристиками, в першу чергу твердістю (до 1300 HV) [2]. Електродугова металізація придатна для реставрації різноманітних спрацьованих деталей, поліпшення властивостей чи захисту металевих і неметалевих поверхонь від абразивного чи корозійного зношування [3, 4]. Однак останнім часом є потреба у покриттях комбінованої дії (одночасно зносо- і корозійнотривких). Велика кількість деталей відповідальних агрегатів із конструкційних матеріалів (штоки гідроциліндрів шахтного обладнання та вантажної техніки, деталі листовидної системи поліграфічного обладнання, штоки запірної арматури тощо), захищені зносотривким електродуговим хромом, функціонують в умовах абразивного зношування та граничного тертя. Електродугове хромування екологічно небезпечно, тому в передових країнах світу інтенсивно працюють над його заміною на газотермічне наплення [5, 6], що економічно вигідно, оскільки зменшується кількість використовуваної електроенергії, тривалість нанесення покриттів (у 8–10 разів) та зникає потреба в утилізації токсичних відходів, а необхідний матеріал покриття можна вибрати залежно від поставлених до нього вимог. Зараз для цього застосовують дорогі покриття на основі карбідів хрому, вольфраму, молібдену тощо. Суттєво дешевші електродугові покриття (ЕДП) на основі порошкових дротів (ПД) систем Fe–Cr–C та Fe–Cr–B, однак, вони мають низьку корозійну тривкість [7–9]. Тому пошук шляхів її забезпечення – актуальний та економічно виправданий напрямок досліджень.

**Методика експерименту.** Зразки виготовляли з труби нержавної сталі 08X18H10T діаметром 40 mm, на яку напилували ЕДП систем Fe–Cr–C та Fe–Cr–В з ПД 140X12, 140X12H2ТЮ, 140X14H2ТЮ, 70X12P3ГC2Ю та 70X20P3ГC2Ю діаметром 1,8 mm, оболонка яких виготовлена з низьковуглецевої сталі 0,8 із товщиною стінки 0,4 mm. Як шихтові матеріали використовували порошки ферохрому ФХ-800, феротитану ФТи-40А, ферохромбору ФХБ-2, феромарганцю ФМн-70, ферокремнію ФС-70, хрому Х-99 та самофлюсівного сплаву ПГ-10Н 01. Перед напиленням поверхню зразків піддавали абразивно-струминній обробці корундом до шершавості поверхні  $R_z$  40...45. Покриви наносили електрометалізатором МЕ-2 (виробництво Фізико-механічного інституту) за таких параметрів: напруга на дузі 32 V, сила струму 130...150 А, дистанція напилення 150 mm. Для розпилу використовували повітря під тиском 0,6 МПа. Вихідна товщина покриття після напилення 1,5 mm, а після шліфування 1 mm. Мікроструктуру досліджували на електронному мікроскопі Zeiss EVO XVP 40 з рентгеноспектральним мікроаналізатором INCA Energy 350 (Oxford Instruments). Коефіцієнт мікрогетерогенності покриттів визначали [4] так:

$$K_{MH} = \left( \sum_{i=1}^n |C_{aver} - C_i| \right) / n \times C_{aver}, \quad (1)$$

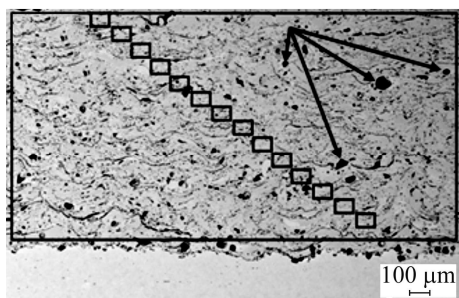


Рис. 1. Схема визначення локального вмісту елементів легування у покритті. Стрілками вказані пори.

Fig. 1. A chart of determination of local content of the alloying elements in coating. Arrows indicate pores.

де  $n$  – кількість прямокутних ділянок площею  $35 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ , на яких спектральним аналізом визначали вміст кожного елемента  $C_i$  у межах окремої ламелі та середній вміст елемента  $C_{aver}$  у покритті (рис. 1). Коефіцієнт  $K_{MH}$  характеризує відхилення концентрації  $C_i$  від  $C_{aver}$  та свідчить про повноту сплавлення шихти та оболонки.

Корозійну тривкість покриттів вивчали в електролітичній комірці, використовуючи потенціостат СВА 1БМ. Вимірювали в 3%-му розчині NaCl за триелектродною схемою: робочий електрод – покриття з ПД на сталі 08X18H10T, електрод порівняння – хлоридсрібний, допоміжний – платиновий.

Струми корозії визначали, екстраполюючи лінійні ділянки поляризаційних кривих на потенціал корозії.

**Результати досліджень та їх обговорення.** ЕДП мають типову ламелярну будову, де ламелі переважно розділені оксидними плівками різних товщини та хімічної природи. Крім цього, у їх структурі часто присутні ділянки зі звареними ламелями. У міжламелярних межах є втілення комплексних оксидів елементів легування ПД, а також пори (рис. 1). До того ж через швидкоплинність процесів під час формування ЕДП з ПД шихтові матеріали дроту не встигають повністю розчинитись в оболонці, щоб утворити гомогенний розплав, тому таким покриттям притаманна суттєво гетерогенна структура.

Порівняно зі суцільними матеріалами хром за вмісту 12 mass% у шихті ПД 140X12, 140X12H2ТЮ та 70X12P3ГC2Ю не забезпечує корозійної тривкості сформованих з них ЕДП у нейтральних водних середовищах. Струми корозії ( $I_{corr}$ ) цих покриттів в 3%-му NaCl такі: 0,039 mA/sm<sup>2</sup> (ЕДП з ПД 140X12), 0,017 (ЕДП з ПД 140X12H2ТЮ) та 0,01 mA/sm<sup>2</sup> (ПД 70X12P3ГC2Ю). Це зумовлено неоднорідним розподілом хрому у ламелях покриттів через їх високу хімічну мік-

рогетерогенність; збідненням твердого розчину покриву цим елементом внаслідок формування з деякої його частини оксидів хрому, що утворюються під час плавлення, диспергування розплаву ПД та транспортування краплин повітряним потоком до поверхні напилення; переходом деякої частини хрому у карбіди (для системи легування Fe–Cr–C) та в бориди (для Fe–Cr–B) під час кристалізації краплин на поверхні напилення, що суттєво знижує його вміст у твердому розчині покриву. Середній вміст хрому в структурі ЕДП з ПД 140X12 дещо перевищує 12 mass%. Однак в окремих його ламелях може бути як дещо меншим від цього значення, так і значно більшим. Коефіцієнт  $K_{MH}$  покриву становить 0,2. Щоб запобігти локальним корозійним пошкодженням покривів, необхідно забезпечити вміст хрому понад 12 mass% у твердому розчині кожної його ламелі, чого досягають відповідною системою легування ПД.

**Вміст хрому (mass%) в окремих ламелях ЕДП з ПД 140X12**

Номер ламелі на аналізованій ділянці										Середнє значення
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
11,87	11,47	13,57	10,01	13,60	12,91	11,05	11,90	13,45	10,32	12,02

Суттєво зменшити коефіцієнт хімічної гетерогенності ( $K_{MH} \rightarrow 0,05$ ) покривів систем Fe–Cr–C та Fe–Cr–B можна введенням до складу шихти ПД феротитану, ферофосфору, хромбору, самофлюсу системи Ni–Cr–B–Si, що утворюють низькотемпературні евтектики між собою та з оболонкою ПД. Обмежують кількість оксидів хрому, додаючи до шихти ПД 1...2 mass% Ti, Al, Si та B, реакції окиснення яких мають від’ємніші значення вільних енергій Гіббса, аніж реакції з хромом, тому їхні оксиди формуватимуться швидше [9].

Під час електродугової металізації ПД уникнути формування карбідів та боридів на основі хрому неможливо. Внаслідок цього зменшується його кількість у твердому розчині ЕДП, що негативно впливає на корозійну тривкість покриву. Введення більшого вмісту потребує обґрунтування, оскільки такі ПД мають обмежені (на рівні 25...29%) значення коефіцієнта заповнення, що ставить певні додаткові вимоги до їх легування.

Для забезпечення корозійної тривкості покривів у нейтральних середовищах запропоновано спеціальні розрахункові формули, які визначають оптимальну кількість хрому в шихті ПД ( $\%Cr_{CW}$ ) і враховують збіднення твердого розчину ним через утворення карбідно-боридної фази залежно від системи легування. Для побудови цих формул використовували результати аналізу хімічної мікрогетерогенності ЕДП, діаграми стану систем Cr–C, Fe–B та Cr–B, а також урахували вигорання вуглецю під час напилення.

Для системи Fe–Cr–C:

$$\%Cr_{CW} = \%Cr_{Solid.sol.} + Cr_{Solid.sol.} \cdot K_{MH} + 11,6 \cdot \%C_{ASC} \cdot F; \quad (2)$$

для системи Fe–Cr–B:

$$\%Cr_{CW} = \%Cr_{Solid.sol.} + Cr_{Solid.sol.} \cdot K_{MH} + 11,11 \cdot \%B \cdot Cr_{Solid.sol.} \quad (3)$$

Перший доданок формули (2) враховує необхідну кількість хрому у твердому розчині покриву для забезпечення його корозійної тривкості в нейтральних середовищах ( $\%Cr_{Solid.sol.}$ ). Другий через коефіцієнт хімічної мікрогетерогенності – неоднорідність розподілу хрому в ламелях покриву. Третій – кількість хрому, витрачену на утворення карбідної фази.

Відомо, що Cr, Ti, Al стабілізують ферит. Тому під час нанесення покривів формуватиметься певна його кількість. Оскільки гранична розчинність вуглецю у фериті 0,02%, а в ПД 140X14 його 1,4 mass% (у самому ж покриві внаслідок ви-

горання після наплення залишиться ~ 0,8 mass% C), то зрозуміло, що в цьому ЕДП утворюватимуться карбіди. Тип карбідної фази та вміст хрому у ній, визначений фазовим аналізом, підтверджують, що в покритвах із 14... 20 mass% Cr формуються комплексні карбіди (FeCr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> із 70 mass% Cr [10].

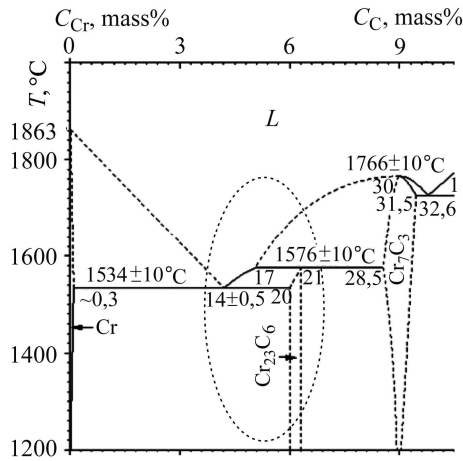


Рис. 2. Частина діаграми стану Cr–C.  
Fig. 2. A part of structure diagram Cr–C.

Далі перетворимо пропорцію у рівняння

$$X\%(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6 = \frac{\%C_{ASC} \cdot 100\%(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6}{6\%C_{ASC}} \quad (5)$$

Тепер враховуємо, що в карбіді цього типу може бути до 70 mass% Cr. Отже, його вміст (%Cr<sub>carb.</sub>) становитиме 70 mass% від X%(FeCr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

Запишемо рівняння і спростимо його:

$$\%Cr_{carb.} = (0,7) \cdot X\%(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6 = (0,7) \cdot \frac{\%C_{ASC} \cdot 100}{6} = 11,6 \cdot \%C_{ASC} \quad (6)$$

Оскільки карбіди формуються тільки у феритній фазі покритву, то добуток вмісту фериту (F) на (%Cr<sub>carb.</sub>) визначає кількість хрому, що піде на формування карбідів. Вміст фериту у формулі (2) слід обчислювати як (%F/100). Для покриттів системи Fe–Cr–B перші два доданки у формулі (3) такі самі, як і для системи Fe–Cr–C, а третій враховує кількість хрому, що йде на утворення хромовмісних боридів – добуток розрахункового коефіцієнта 11,11 на вміст бору і хрому в ЕДП.

Фазовий та спектральний аналізи виявили, що у покритвах із 14...20 mass% Cr та 1...4 mass% B утворюються бориди (рис. 3) типу (FeCr)<sub>2</sub>B (рис. 4), вміст хрому в яких вважаємо мінімально достатнім (12 mass%), щоб забезпечити корозійну тривкість.

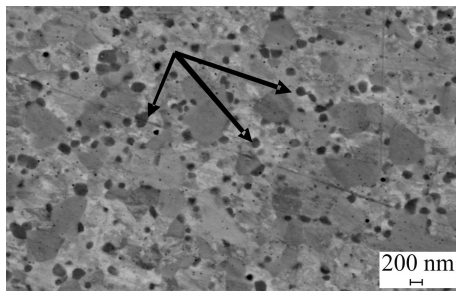


Рис. 3. Виділення боридів у структурі ЕДП з ПД 70X20P3ГC2Ю. Стрілками вказано бориди (FeCr)<sub>2</sub>B.

Fig. 3. Precipitation of borides in the structure of coating from cored wire 70X20P3ГC2Ю. The borides (FeCr)<sub>2</sub>B are indicated by arrows.

Як видно з діаграм стану Fe–B, Cr–B (рис. 4), 100% бориду (FeCr)<sub>2</sub>B утворюється за вмісту бору 9 mass%. Далі будували пропорційну залежність:

$$100\%(\text{FeCr})_2\text{B} - 9\% \text{B}, \quad (7)$$

$$X\%(\text{FeCr})_2\text{B} - \% \text{B},$$

де  $X\%(\text{FeCr})_2\text{B}$  – кількість бориду, що утвориться за вмісту бору в покритті (% B).

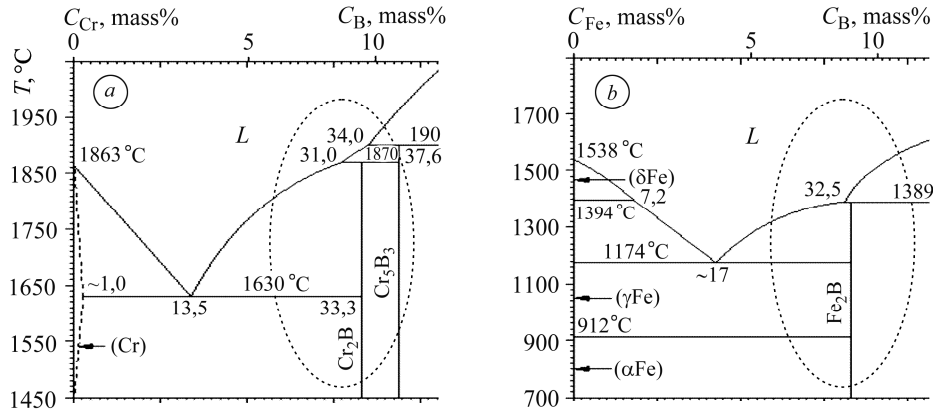


Рис. 4. Частина діаграм стану систем Cr–B (a) та Fe–B (b) з зонами утворення сполук  $\text{Cr}_2\text{B}$  та  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

Fig. 4. Parts of structure diagrams Cr–B (a) та Fe–B (b) with areas of borides  $\text{Cr}_2\text{B}$  and  $\text{Fe}_2\text{B}$  formation.

Перетворимо пропорцію у рівняння і спростимо його:

$$X\%(\text{FeCr})_2\text{B} = \frac{\% \text{B} \cdot 100\%(\text{FeCr})_2\text{B}}{9\% \text{B}} = 11,11 \cdot \% \text{B}. \quad (8)$$

Отже, щоб досягнути корозійної тривкості покриття, мінімальний вміст хрому в ПД систем Fe–Cr–C повинен бути не менше 14 mass%, а для ПД систем Fe–Cr–B – не менше 17 mass%, за умови забезпечення покриттям коефіцієнта хімічної гетерогенності 0,05 та вмісту фериту не більше 20%. Під час визначення струмів корозії електродугових покриттів з ПД систем Fe–Cr–C та Fe–Cr–B, хімічні склади яких оптимізували з урахуванням запропонованих формул, встановили, що для ЕДП з ПД 140X14H2ТЮ  $I_{\text{кор}} = 0,001 \text{ mA/sm}^2$  (рис. 5), а для покриття з ПД 70X20P3ГC2Ю  $I_{\text{кор}} = 0,0004 \text{ mA/sm}^2$  в 3%-му розчині NaCl.

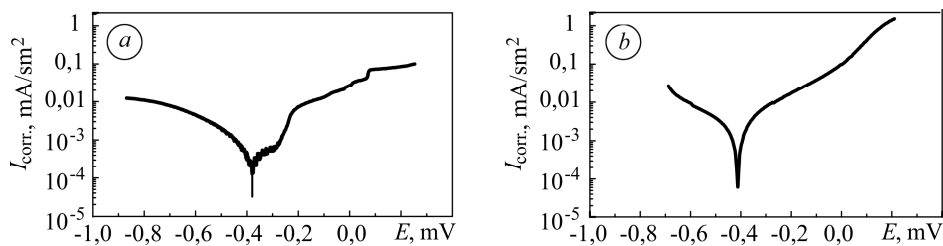


Рис. 5. Поляризаційні криві ЕДП з ПД 70X20P3ГC2Ю (a) та 140X14H2ТЮ (b) у 3%-му NaCl.

Fig. 5. Polarization curves in 3% NaCl solution of arc sprayed coatings from cored wires 70X20P3ГC2Ю (a) and 140X14H2ТЮ (b).

## ВИСНОВКИ

Запропоновано формули для визначення оптимального вмісту хрому у ПД систем легування Fe–Cr–C та Fe–Cr–B, які враховують нерівномірний його розподіл у ламелях покриттів внаслідок їх мікрогетерогенності та збіднення твердого розчину покриття цим елементом через утворення на його основі оксидів, карбідів

та боридів. Під час обчислень вдається забезпечити концентрацію хрому в твердому розчині ламелей покриву понад 12 mass%, що достатньо для гарантування корозійної тривкості ЕДП у нейтральних водних середовищах.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы электродуговые покрытия системы Fe–Cr–C и Fe–Cr–B. Установлено, что 12 mass% хрома недостаточно для обеспечения коррозионной стойкости покрытий в нейтральных водных растворах в отличие от сталей из-за образования на его основе оксидов, карбидов и боридов. Поэтому содержание хрома в соединениях следует учитывать и компенсировать при определении химического состава порошковых проволок (ПП). Произвольное повышение содержания неэффективно, поскольку ПП характеризуются коэффициентом заполнения, который ограничивает заполнение порошковой проволоки легирующими элементами. Следовательно, концентрацию каждого элемента легирования шихты ПП нужно обосновать и рассчитать. Для этого предложены формулы, которые учитывают нелинейное распределение хрома в ламелях покрытий вследствие высокой его микрогетерогенности и обеднение их твердого раствора этим элементом из-за образования оксидов, карбидов и боридов на его основе.

**SUMMARY.** The arc sprayed coatings Fe–Cr–C & Fe–Cr–B with the content of chromium more than 12 mass% are investigated. It is found that this amount of chromium is not enough to provide coatings corrosion resistance in neutral water solutions in contrast to steels, due to the formation of chromium oxides, carbides and borides. To provide coating corrosion resistance, this amount of chromium should be taken into account and compensated during the calculation of cored wires chemical composition. The voluntary increase of the chromium content is not effective since, cored wires are characterized by the filling coefficient which limits the filling of cored wire mixture with alloying elements. Thus, the content of each doped element in cored wires mixture should be well grounded and calculated. Formulas for calculation of the chromium content in Fe–Cr–C & Fe–Cr–B cored wires necessary for ensuring the coatings corrosion resistance in neutral solutions are proposed. They allow us to consider non-linear distribution of chromium in coating lamellas due to their high micro heterogeneity and depletion of their solid solution with this element through the formation of oxides, carbides and borides on its base.

1. *Electrochemical* properties of arc sprayed coatings from cored wires on the basis of cheap ferroalloys / V. Pokhmurskyi, M. Student, N. Chervinska, and T. Stupnytskyy // *Ochrona przed korozja*. – 2013. – № 11. – P. 516–518.
2. *Газообразивная износостойкость при повышенных температурах покрытий, полученных дуговой металлизацией* / В. Похмурский, М. Студент, А. Похмурская, И. Рябцев, В. Гвоздецкий, Т. Ступницкий // *Автомат. сварка*. – 2013. – № 6. – С. 16–23.
3. *Iron-based coatings arc-sprayed with cored wires for applications at elevated temperatures* / B. Wielage, H. Pokhmurska, M. Student, V. Gvozdeckii, T. Stupnytskyy, and V. Pokhmurskyi // *Surface and coating technology*. – 2013. – № 220. – P. 27–35.
4. *Arc-sprayed iron-based coatings for erosion-corrosion protection of boiler tubes at elevated temperatures* / V. Pokhmurskyi, M. Student, V. Gvozdeckii, T. Stupnytskyy, O. Student, B. Wielage, and H. Pokhmurska // *J. of Thermal Spray Technology*. – 2013. – № 22, № 5. – P. 808–819.
5. *Picas J., For A., Mattha Eüs G.* HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves // *Wear*. – 2006. – № 261. – P. 477–488.
6. *Структура, механічні та електрохімічні характеристики корозійностійких электродугових покриттів із порошкових дротів* / В. Похмурський, М. Студент, Т. Ступницький, Н. Червінська // *Наук. нотатки*. – 2013. – 2, № 41. – С. 127–132.
7. *Corrosion Behavior of Wire–Arc–Sprayed Stainless Steel Coating on Mild Steel* / Z. Zeng, N. Sakoda, T. Tajiri // *J. Thermal Spray Technol.* – 2006. – 3, № 15. – P. 431–437.
8. *Influence of process parameters on the quality of thermally sprayed X46Cr13 stainless steel coatings* / M. F. O. Schiefler Filho, A. J. A. Buschinelli, F. Gärtner, A. Kirsten, J. Voyer, and H. Kreye // *J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng.* – 2004. – № 1 (26). – P. 98–106.
9. *Ступницький Т. Р.* Розроблення корозійнотривких зносостійких электродугових покриттів з порошкових дротів базових систем Fe–Cr–C та Fe–Cr–B: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Львів, 2014. – 20 с.
10. *Химушин Ф. Ф.* Нержавеющие стали. – М.: Металлургиздат, 1963. – 600 с.

Одержано 08.09.2015