

УДК 621.793.7

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ ПОКРИВІВ VC–FeCr ТА VC–FeCrCo, ОТРИМАНИХ НАДЗВУКОВИМ ГАЗОПОЛУМЕНЕВИМ НАПИЛЕННЯМ

М. М. СТУДЕНТ¹, Г. В. ПОХМУРСЬКА², Х. Р. ЗАДОРЖНА¹,
Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА¹, В. М. ГВОЗДЕЦЬКИЙ¹, Я. Я. СІРАК¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено покрити системи VC–FeCr завтовшки 100 μm на підкладці із алюмінієвого сплаву Д16, нанесені надзвукним газополумєневим методом напилення (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel Flame Spraying process, паливо пропан–кисень). Для порівняння використано метод плазмового напилення покриттів у динамічному вакуумі, який забезпечує найвищу якість газотермічних покриттів. Порошки для напилення виготовлено методом механічного легування із використанням планетарного млина. Вихідні компоненти – порошки карбїду ванадію, ферохрому та сплаву кобальту із нікелем. Оцінено корозійно-електрохімічну властивість покриттів у 3%-му розчині NaCl за температури 20±0,2°C і виявлено, що вони мають високу корозійну тривкість, яка корелює із їхньою поруватістю. Довготривала експозиція зразків із покритвом у 3%-му розчині NaCl спричиняє проникнення агресивного середовища до межі подїлу покритв–підкладка, що може викликати підпїлкову корозію та відшарування покритва. Встановлено, що найвищу корозійну тривкість має покритв VC–FeCrCo, поруватість якого не перевищує 0,5%, отриманий плазмовим методом у динамічному вакуумі. Його корозійні струми в 2 рази нижчі порівняно з тим же покритвом, отриманим методом HVOF.

Ключові слова: напилення, покритви, корозійна тривкість, надзвукний газополумєневий метод, метод плазмового напилення покриттів у динамічному вакуумі.

Важливе місце в розвитку науково-технічного прогресу займає нанесення захисних покриттів газотермічним напиленням. Під час експлуатації машин та механїзмів їх деталі, здебільшого, працюють в жорстких умовах контакту з високотемпературними газами, різними агресивними середовищами та абразивними речовинами, які спричиняють інтенсивну корозію та знос поверхні. Внаслідок підвищення швидкодїї машин і механїзмів, збільшення їх габаритів і продуктивності, умови роботи поверхні деталей стають жорсткішими. У зв'язку з цим необхідно вжити спеціальні заходи, які забезпечать радикальне підвищення корозійної і зносотривкості та інших важливих характеристик поверхні матеріалів. Цю задачу можна успішно вирішити, застосовуючи методи газотермічного напилення, як способу поверхневого зміцнення матеріалу [1–3].

Газотермічне напилення дає змогу наносити покритви з широким спектром робочих характеристик. На сьогодні накопичено великий досвід практичного застосування цієї технології в різних областях техніки, зокрема металургії, будівництві і ракетобудуванні, електроніці та медицині [4–8].

Серед цих методів надзвукний газополумєневий (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel Flame Spraying process) забезпечує надзвичайно високу міцність зчеплення покриттів із металевою основою, достатньо продуктивний та помірно вартісний [7, 8]. Установки надзвукного напилення сконструйовані за класичною

Контактна особа: М. М. СТУДЕНТ, e-mail: student-m-m@ipm.lviv.ua

схемою роботи рідкопаливних реактивних двигунів, в яких швидкість газового струменя зі сопла пального становить понад 2000 м/с. При цьому досягається висока (99 %) щільність напилених покриттів. Нижче запропоновано використовувати порошкові суміші на основі карбіду ванадію замість карбіду вольфраму. Карбід ванадію має високу мікротвердість та малу питому вагу, тому очікуємо суттєвого здешевлення порошкових сумішей на його основі.

Методика дослідження абразивного зношування. Покриття напиляли з використанням установки (рис. 1) для високошвидкісного напилення покриттів Diamond Jet Hybrid gun (паливо пропан–кисень). Тиск у камері згоряння становив до 1,0 МПа, швидкість частинок – до 650 м/с для порошку 83WC-17Co. Витрата порошку – 10 kg/h. Попередня обробка – дробоструминна + очищення в ультразвуковій ванні (етиловий спирт).

Для порівняння використали метод плазмового напилення покриттів у динамічному вакуумі (ПНПДВ), як такий, що забезпечує їх найвищу якість [7, 8].

Покриття завтовшки 100 мкм напиляли на зразки-диски, вирізані з прутка алюмінієвого сплаву Д16 діаметром 50 мм, товщиною 10 мм. Порошки для напилення виготовляли методом механічного легування із використанням планетарного млина. Вихідні компоненти – порошки карбіду ванадію, ферохрому та сплаву кобальту із нікелем.

Відкрити поруватість визначали найпоширенішим і достатньо точним методом гідростатичного зважування [9, 10]. Зразки зважували на повітрі на електронних аналітичних терезах марки KERN ABJ 220 4M з точністю до 0,0001 г, визначали їх масу m_0 . Пізніше зразки просочували гасом (ГОСТ 4753-49) через його велику проникну здатність. Тривалість просочування 30 min. Далі повторно зважували зразки (m_{sample}). Після цього їх просушували впродовж 10 min та визначали масу гасу в порах (m_{kerosene}):

$$m_{\text{kerosene}} = m_{\text{sample}} - m_0.$$

Густина гасу, необхідну для розрахунку його об'єму в порах, приймали рівною $\rho_{\text{kerosene}} = 0,85 \text{ g/cm}^3$. Він і буде об'ємом відкритих пор у зразку.

Корозійно-електрохімічні властивості покриттів оцінювали в 3%-му розчині NaCl за температури $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Характеристики корозійних процесів досліджували у потенціодинамічному режимі з використанням вольтамперометричної системи СВА-1БМ. Швидкість зміни потенціалу 2 мВ/с. Вимірювали за триелектродною схемою: робочий електрод – покриття на сплаві Д16, електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, допоміжний – платиновий. Поляризаційні криві використовували для визначення швидкості корозії та отримання інформації про характер корозійного процесу [11]. Швидкість корозії визначали екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних кривих на потенціал корозії.

Для електрохімічних досліджень робочу частину поверхні зразка виокремлювали циліндричними комітками площею 2 cm^2 .

Результати експерименту. Поруватість покриттів є важливим чинником, який впливає на корозійну поведінку як покриття, так і матеріалу основи. Коли

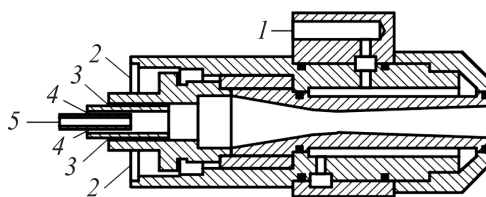
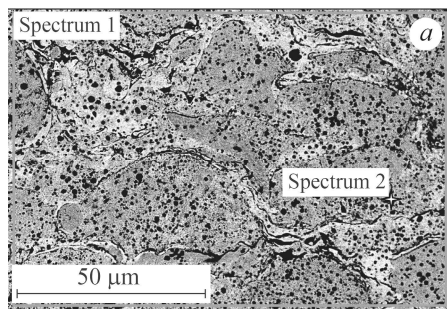


Рис. 1. Схема високошвидкісного порошкового пального HVOF (пальна суміш пропан–кисень (Diamond Jet Hybrid gun)): 1 – охолоджувальна рідина; 2 – стиснене повітря; 3 – паливний газ; 4 – кисень; 5 – порошок і транспортувальний газ.

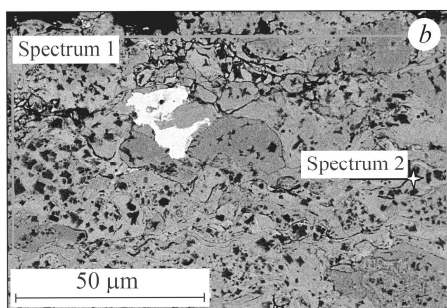
Fig. 1. Scheme of high-speed powder burner HVOF (a combustible mixture of propane–oxygen (Diamond Jet Hybrid gun)): 1 – cooling liquid; 2 – compressed air; 3 – combustible gas; 4 – oxygen; 5 – powder and transport gas.

корозивне середовище проникає крізь пори до основи, то створює умови для підпльовкової корозії з подальшим відшаруванням покриття.

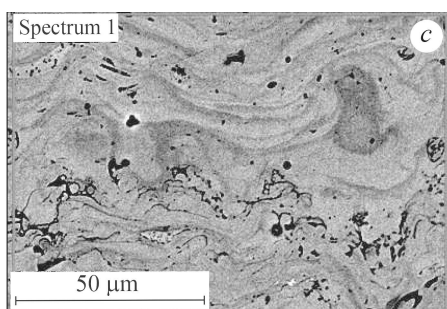
Структури покриттів, отриманих HVOF, практично не відрізняються між собою. Вони мають ламелярну будову, де ламелі – це кристалізовані слабдеформовані краплини порошкової суміші, розділені ледь помітними прошарками оксидів, які в момент удару об напилювану поверхню були в розплавленому стані лише з поверхні. У матричній фазі покриттів на основі ферохрому виявляють розсіяні виділення карбідів ванадію круглої форми (чорні вclusions) розміром від 1...5 μm (рис. 2а). Поруватість покриття не перевищує 2%.



Element	Spectrum 1		Spectrum 2	
	mass%	at. %	mass%	at. %
C K	4,44	17,48	12,49	38,21
Si K	0,35	0,59	–	–
V K	17,58	16,33	76,34	55,08
Cr K	13,09	11,92	6,19	4,38
Fe K	62,84	53,24	2,91	1,92
W M	1,70	0,44	2,07	0,41
Total	100,00		100,00	



Element	Spectrum 1		Spectrum 2	
	mass%	at. %	mass%	at. %
C K	2,70	10,10	2,59	10,43
O K	3,81	10,70	–	–
Si K	1,74	2,79	–	–
V K	18,82	16,62	39,25	37,19
Cr K	24,84	21,49	35,40	32,86
Fe K	37,29	30,04	19,37	16,75
Co K	8,27	6,32	3,39	2,78
Ni K	2,53	1,94	–	–
Total	100,00		100,00	



Element	mass%	at. %
C K	4,47	16,17
O K	3,54	9,62
Si K	0,79	1,23
V K	18,17	15,49
Cr K	12,17	10,16
Fe K	60,85	47,32
Total	100,00	

Рис. 2. Структура покриттів VC–FeCr (а) та VC–FeCrCo (b), одержаних методом HVOF, та VC–FeCrCo, отриманого методом ПНПДВ (с) з відповідними спектральними аналізами.

Fig. 2. Structure of the VC–FeCr (a) and VC–FeCrCo (b) coatings obtained by HVOF method and VC–FeCrCo obtained with plasma spraying of coatings in a dynamic vacuum (PSCDV) (c) with a corresponding spectral analysis.

Додавання порошку CoNi у склад порошкової суміші призводить до появи у покритті крупніших карбідів ванадію, які мають переважно неправильну форму (рис. 2b). Крім цього, у структурі зустрічаються ламелі сплаву CoNi (світлого кольору). Поруватість дещо зменшується і становить 1...1,5%.

Покриви, отримані методом плазмового напилення у динамічному вакуумі, також мають ламелярну будову. Однак на відміну від HVOF покриттів більшість краплин практично сплавлені між собою, а ламелі сильно деформовані, що свідчить про те, що краплини в момент удару об напилювану поверхню були повністю у розплавленому стані. Карбіди ванадію надзвичайно малі – <500 nm (рис. 2c). Поруватість такого покриття суттєво зменшується та не перевищує 0,5%.

Потенціодинамічними дослідженнями покриттів, одержаних методом HVOF у початковий момент їх занурення в 3%-ий розчин NaCl, виявили зсув поляризаційних кривих у позитивну область потенціалів на 250 mV та 300 mV – для покриття, отриманого методом ПНПДВ, порівняно з основою (рис. 3a). Форма кривих свідчить про ідентичність процесів, які відбуваються на електроді у катодній області потенціалів за цих умов.

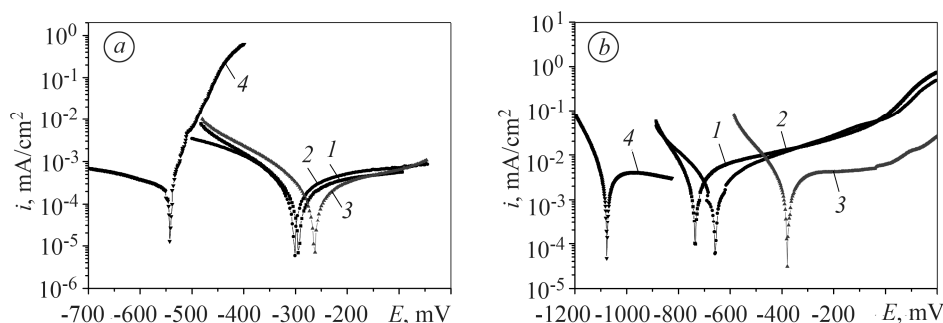


Рис. 3. Потенціодинамічні криві покриттів системи VC–FeCr (1) та VC–FeCrCo (2, 3), одержаних HVOF (1, 2) та ПНПДВ (3) на сплаві Д16 (4) у середовищі 3%-го розчину NaCl: а – без експозиції; б – експозиція 8 days.

Fig. 3. Potentiodynamic curves of the VC–FeCr (1) and VC–FeCrCo (2, 3) coatings, obtained by the HVOF (1, 2) and PSCDV (3), on D16 alloy in 3% NaCl solution: a – without exposition; b – immersion for 8 days.

Анодні гілки потенціодинамічних поляризаційних кривих у середовищі NaCl типові для пасивних матеріалів з низькою густиною струму в широкій області потенціалів (рис. 3). Густина струму пасивного стану для покриттів є порядку 10^{-3} mA/cm². Поступове зміщення потенціалу в анодну область значень від потенціалу корозії супроводжується суттєвим зростанням швидкості розчинення з подальшими стабілізацією через 100...150 mV та повільним зростанням швидкості розчинення без чітко вираженої області пасивності. Анодні струми насичення для покриттів, одержаних методом HVOF, майже однакові.

Проаналізувавши поляризаційні криві (рис. 3), встановили, що електрохімічна корозія основи у початковий момент протікає з катодним контролем ($b_c > b_a$), а покриттів – з анодним ($b_a > b_c$).

Експозиція покриттів впродовж 8 days у корозивному середовищі спричиняє зміщення їх потенціалів корозії в катодну область, а електрохімічна корозія усіх зразків відбувається з анодним контролем. Лише на покритті, отриманому методом ПНПДВ, простежуємо чітку виражену пасивну область (рис. 3b, крива 3). Під час довготривалих досліджень (рис. 4) встановили, що впродовж 8 days стаціонарний потенціал покриттів не досягає потенціалу підкладки – сплаву Д16, який в 3%-му розчині NaCl становить ~ -800 mV. Однак таке суттєве зміщення електродного потенціалу покриттів, одержаних методом HVOF (криві 1 та 2), від

-100 mV до -540 mV свідчить про проникнення корозивного середовища через пори покриву до меж поділу електродугвий покрив-підкладка. Такого ефекту не спостерігали для покриву VC-FeCrCo, отриманого методом ПНПДВ.

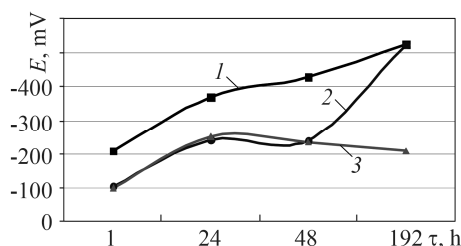


Рис. 4. Зміна у часі електродного потенціалу покривів системи VC-FeCr та VC-FeCrCo, одержаних HVOF (1, 2) та ПНПДВ (3), на Д16 в середовищі 3%-го розчину NaCl: 1 – VC-FeCr; 2, 3 – VC-FeCrCo.

Fig. 4. Change of the electrode potential with time of the VC-FeCr (1) and VC-FeCrCo (2, 3) coatings, obtained by the HVOF (1, 2) and PSCDV (3), on D16 alloy in the 3% NaCl solution: 1 – VC-FeCr; 2, 3 – VC-FeCrCo.

На рис. 5 підсумовано результати корозійно-електрохімічних досліджень покривів на сплаві Д16, одержаних різними методами.

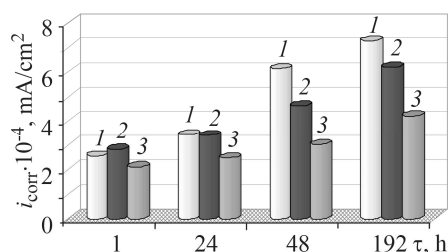


Рис. 5. Залежність корозійної тривкості покривів системи VC-FeCr (1) та VC-FeCrCo (2, 3) в середовищі 3%-го розчину NaCl від способу одержання: 1, 2 – HVOF; 3 – ПНПДВ.

Fig. 5. Dependence of corrosion resistance of the VC-FeCr (1) and VC-FeCrCo (2, 3) coatings in the 3% NaCl solution on the method of receiving: 1, 2 – HVOF; 3 – PSCDV.

Виявлено, що покрив VC-FeCrCo, одержаний методом ПНПДВ, має найвищу корозійну тривкість, яка зумовлена його мінімальною поруватістю. Його струм корозії в 2 рази менший, порівняно з таким же, тільки одержаним методом HVOF. За 24 h корозійна поведінка покривів VC-FeCr та VC-FeCrCo ідентична, проте за подальшої витримки в середовищі 3%-го розчину NaCl струми корозії покриву VC-FeCr зростають інтенсивніше, що очевидно пов'язано із його значнішою поруватістю, яка суттєво збільшує площу взаємодії середовища із покривом.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що найвищу корозійну тривкість газотермічних покривів однакового хімічного складу визначає такий метод напилення, який забезпечує найменшу поруватість покриву. Виявлено, що додавання кобальту у покрив VC-FeCrCo несуттєво підвищує корозійну тривкість покриву внаслідок зменшення його поруватості. Довготривала експозиція в 3%-му розчині NaCl покривів із поруватістю > 0,5% призводить до проникнення корозивного середовища до меж поділу покрив-підкладка, що може спричинити відшарування покриву.

РЕЗЮМЕ. Исследованы покрытия системы VC-FeCr толщиной 100 мкм на подложке из алюминиевого сплава Д16, нанесенные с помощью сверхзвукового газопламенного метода напыления (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel Flame Spraying process, топливо пропан-кислород). Для сравнения использовали метод плазменного напыления покрытий в динамическом вакууме, обеспечивающий высочайшее качество газотермических покрытий. Порошки для напыления изготавливали методом механического легирования с использованием планетарной мельницы. Исходные компоненты – порошки карбида ванадия, феррохрома и сплава кобальта с никелем. Оценены коррозионно-электрохимические свойства покрытий в 3%-ом растворе NaCl при температуре 20±0,2°C и выявлено, что покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью, которая коррелирует с их пористостью. Долговременная экспозиция образцов с покрытием в 3%-ом растворе NaCl приво-

дит к проникновению агрессивной среды к границе раздела покрытие–подложка, что может вызвать подпленочную коррозию и отслоение покрытия. Установлено, что самая высокая коррозионная стойкость у покрытия VC–FeCrCo, пористость которого не превышает 0,5%, полученного плазменным методом в динамическом вакууме. Его коррозионные токи в 2 раза ниже по сравнению с тем же покрытием, полученным методом HVOF.

SUMMARY. The VC–FeCr coatings with a thickness of 100 μm were deposited on a substrate of D16 aluminum alloy using a supersonic gas-flame spraying method (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel Flame Spraying process, fuel propane–oxygen). For comparison, the method of plasma spraying of coatings in a dynamic vacuum was used, which ensured the highest quality of the gas-thermal coatings. Powders for spraying were obtained by mechanical alloying using a planetary mill. The initial components for this were carbide powders of vanadium, ferrochrome and cobalt–nickel alloy. Corrosion-electrochemical properties of the coatings were evaluated in a 3% NaCl solution at a temperature of $20\pm 0.2^\circ\text{C}$. Coatings had high corrosion resistance, that correlated with their porosity. A long-term exposure of the coated samples in the 3% NaCl solution lead to the penetration of the aggressive medium to the coating-substrate interface, which could cause sub-film corrosion and delamination of the coating. It was established that the highest corrosion resistance was observed for the VC–FeCrCo coating, the porosity of which did not exceed 0.5%, obtained by the plasma method in a dynamic vacuum. Its corrosion currents were 2-fold lower compared to the same coating produced by the HVOF method.

1. *Трибологічні властивості комбінованих метало-оксидних шарів на легких сплавах* / М. М. Студент, В. М. Довгунік, М. Д. Клапків, В. М. Посувайло, В. В. Шмирко, А. Р. Кича // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **48**, № 2. – С. 55–65.
(*Tribological properties of combined metal-oxide–ceramic layers on light alloys* / M. M. Student, V. M. Dovhunya, M. D. Klavkiv, V. M. Posuvailo, V. V. Shmyrko, A. P. Kytsya // *Materials Science*. – 2012. – **48**, № 2. – P. 180–190.)
2. *Оптимізація вмісту хрому в порошкових дротах системи Fe–Cr–C, Fe–Cr–B за корозійною тривкістю електродугових покривів* / Т. Р. Ступницький, М. М. Студент, Г. В. Похмурська, В. М. Гвоздецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – **52**, № 2. – С. 23–29.
(*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* / T. R. Stupnyts'kyi, M. M. Student, H. V. Pokhmurs'ka, V. M. Hvozdet's'kyi // *Materials Science*. – 2016. – **52**, № 2. – P. 165–172.)
3. *Iron-based coatings arc-sprayed with cored wires for applications at elevated temperatures* / B. Wielage, H. Pokhmurska, M. Student, V. Gvozdeckii, T. Stupnytskyj, V. Pokhmurskii // *Surf. & Coat. Techn.* – 2013. – P. 27–35.
4. *Arc-sprayed iron-based coatings for erosion-corrosion protection of boiler tubes at elevated temperatures* / V. Pokhmurskyi, M. Student, H. Pokhmurska, V. Gvozdeckii, T. Stupnytskyi, O. Student, B. Wielage, H. Pokhmurska // *J. Therm. Spray Techn.* – 2013. – **22**, № 5. – P. 808–819.
5. *Поліпшення протикорозійних властивостей робочої емульсії шахтних гідросистем* / В. І. Похмурський, І. М. Зінь, М. М. Студент, М. Б. Тимусь, Г. Г. Веселівська, Т. Р. Ступницький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – **53**, № 4. – С. 129–136.
(*Improvement of the anticorrosion properties of a working emulsion of mine hydraulic systems* / V. I. Pokhmurs'kyi, I. M. Zin, M. M. Student, M. B. Tymus, H. H. Veseliv's'ka, T. R. Stupnyts'kyi // *Materials Science*. – 2017. – **53**, № 4. – P. 569–575.)
6. *Gibbs energy calculation of electrolytic plasma channel with inclusions of copper and copper oxide with Al-base* / V. M. Posuvailo, M. D. Klavkiv, M. M. Student, H. V. Pokhmurska, Y. Y. Sirak // *Mat. Sci. and Eng.* – 2017. – P. 157–168.
7. *Студент М. М., Похмурська Г. В., Задорожна Х. Р.* Структура та зносотривкість покривів VC–FeCr та VC–FeCrCo, отриманих надзвуковим газополуменевим напиленням HVOF // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – **54**, № 1. – С. 31–38.
8. *Похмурська Г. В., Студент М. М., Похмурський В. І.* Газотермічні покриття: Навч. пос. – Львів: “Простір-М”, 2017. – 180 с.
9. *ГОСТ 18898–73.* Порошковая металлургия. Изделия. Методы определения плотности и пористости. – М.: Изд-во станд., 1975. – 12 с.
10. *Определение пористости напыленных покрытий методом гидростатического взвешивания* / В. М. Рогожин, Л. В. Акимов, Ю. В. Смирнова // *Порошковая металлургия*. – 1980. – № 9. – С. 42–46.
11. *Лабораторные работы по коррозии и защиты металлов* / Н. Д. Томашов, Н. П. Жук, В. А. Титов, М. А. Веденева. – М.: Металлургия, 1971. – 280 с.

Одержано 12.06.2018