

УДК 621.791.92

## ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ ТРИВКОСТІ НАПЛАВЛЕНОГО ПІД ШАРОМ ФЛЮСУ ПОКРИВУ З ВИСОКОХРОМИСТОГО ПОРОШКОВОГО ДРОТУ

Ю. М. КУСКОВ<sup>1</sup>, В. А. ЖДАНОВ<sup>1</sup>, І. О. РЯБЦЕВ<sup>1</sup>, М. М. СТУДЕНТ<sup>2</sup>,  
Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ;

<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Запропоновано корозійну тривкість покриття, наплавленого під шаром флюсу порошковим дротом ПП-Нп-30Х20МН, підвищити зміною способу підготовки його шихти, введенням модифікувальних додатків до неї та ультразвуковою ударною обробкою наплавленої поверхні. Встановлено, що на цю характеристику відчутніше впливають шихтові матеріали в порошковому дроті, піддані рафінуванню електрошлаковим переплавом. Опір корозії збільшує невелика кількість ітрію, введеного в шихту. Ультразвукова обробка наплавленої поверхні може поліпшити корозійну тривкість металу, але для цього потрібні додаткові дослідження.

**Ключові слова:** корозія, наплавлення, шихта порошкового дроту, добавки, ультрадисперсні частинки, електрошлаковий переплав, зміцнення наплавленого металу, плунжери, штоки.

**Вступ.** Плунжери гідростійок механізованих клітей шахтного виробництва захищають від абразивного зношування, наносячи гальванічний хром. Однак цей метод екологічно небезпечний. Тому потрібні технології, здатні його замінити. До таких альтернативних способів можна віднести газополуменеве та плазмове напильнення, електродугову металізацію та наплавлення під шаром флюсу порошковим дротом (ПД).



Рис. 1. Корозійні пошкодження хромованої поверхні штока після експлуатації.

Fig. 1. Corrosion damage of the chrome stem surface after use.

Останній спосіб досить простий, пройшов промислово перевірку і придатний не тільки під час виготовлення, а й відновлення зношених робочих поверхонь, що містять залишки хромового покриття (рис. 1) [1–3].

Однак під час наплавлення зносотривких шарів із ПД формується досить гетерогенний за вмістом хрому покриття. У місцях, де хрому менш ніж 12 mass%, локалізується корозія. Для підвищення корозійної тривкості таких шарів пропонуємо:

– регулювати розміри частинок шихтових матеріалів і їх якість, вводячи до складу шихти модифікувальні добавки, та отримати шихту ПД, частина компонентів якої виготовлена електрошлаковим переплавом (ЕШП) (рафіну-

ванням) або має вигляд ультрадисперсних частинок (УДЧ);

Контактна особа: Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА, e-mail: fminanu1978@gmail.com

– використати високочастотну ультразвукову ударну обробку (УУО) наплавленого шару.

Поштовхом до цього дослідження стала інформація [4] про технічну ефективність та економічну доцільність мікролегування металу зварного шва рідко- та лужноземельними елементами – модифікаторами, щоб підвищити корозійну тривкість зварних металоконструкцій нафтогазових об'єктів. Різде гальмування корозії виявили під час легування металу Се, Y, Ва та Са. У наплавленому металі зварних швів, економно модифікованому мікрододатками, є незначна концентрація розчинених газів (кисню, азоту та водню), а також шкідливих домішок (сірки та фосфору), що пояснюють хімічною спорідненістю Се, Y, Ва та Са до них. У результаті утворюються термодинамічно міцні та майже нерозчинні в рідкому металі оксиди, нітриди та гідриди, які під час плавлення надходять у шлак, сприяючи рафінуванню металу.

Встановлено позитивний вплив модифікування наплавленого металу типу 15X8H2M1 ітрієм, внаслідок чого подрібнюється первинна структура, змінюються склад, форма, розмір та характер розподілу неметалевих включень, а також підвищується їх дисперсність. Це врешті-решт поліпшує механічні властивості, зносо- і термотривкість наплавленого металу. Можна припустити, що ітрії підвищуватиме також і його опір корозії.

Залишкові термічні напруження розтягу та механічні, сконцентровані навколо неметалевих включень, суттєво впливають на взаємодію металу з активними рідкими середовищами. Об'ємно-напружений стан, що виникає біля включень, спричиняє дифузію компонентів рідкого середовища в цю зону, через що збільшується площа контакту середовища з металом, активізованим деформацією. Тому адсорбційний, корозійний і будь-який вплив активних рідких середовищ на забруднений нерафінований метал значно сильніший, аніж на чистий, рафінований [6, 7].

Позитивну дію ЕШП на властивості металу виявили раніше, застосовуючи шихту ПД для наплавлення інструментальної сталі, виготовленої з лігатури ЕШП і феросплавів [8]. Технологія використання УДЧ, щоб поліпшити якість та експлуатаційні характеристики металу, заснована на уявленнях про т.зв. структурну спадковість системи шихта–розплавлений метал–твердий вилівок та ефект зміни кристалізації рідкого металу за наявності в ньому порівняно невеликої кількості “затравних” частинок. Перше ґрунтується [9] на залежності структури та властивостей вилівка від характеристик шихтових матеріалів: що менші розміри частинок, то тонша структура металу і вищі його експлуатаційні характеристики. Відчутний модифікувальний ефект одержали під час введення в рідкий метал невеликої кількості УДЧ шихти [10], які є потенційними центрами кристалізації.

Раніше проаналізовано [11, 12] можливість використання ефекту структурної спадковості в наплавленому (зварювальному) виробництві. Експериментально виявили, що вихідна структура та гранулометричний склад порошку впливають на структуру металу 10P6M5, наплавленого плазмовим методом [12]. Встановили, що поверхнєве пластичне деформування (ППД) змінює структуру поверхневого шару металу, підвищує твердість та зносотривкість, зменшує залишкові напруження стиску та збільшує корозійну тривкість [13]. Одним з найперспективніших методів ППД є високочастотне механічне проковування, відоме в зарубіжній літературі як УУО.

Тому мета цього дослідження – з'ясувати вплив модифікувальних мікрододатків та УДЧ у шихті ПД типу ПП-Нп-30X20МН, а також високочастотної УУО на властивості наплавленого металу.

**Методика експерименту.** Як основний легувальний складник шихти обрали високовуглецевий ферохром ФХ800, шматки якого дробили до розміру зерен  $\varnothing 2...3$  mm. Далі переплавляли у струмопідвідному кристалізаторі  $\varnothing 90$  mm, що

одночасно підтримував ЕШП, обертав шлакову та металеву ванни і формував вилівок. Щоб уникнути дугового процесу та мінімізувати вигорання хрому, плавлення розпочинали з заливання в кристалізатор розплавленого в окремій ємності шлаку (“рідкий старт”). Вилівок дробили та просіювали на ситах, щоб отримати зерна порошку розміром  $\leq 0,3$  mm. Надалі порошок ферохрому (лігатуру) вводили у шихту, яку готували згідно з технологією виготовлення звичайного ПД.

Для корозійних випробувань підготували зразки, наплавлені ПД-Нп-30Х20МН, одержаним різними методами, та монолітним дротом зі сталі 30Х20МН. Наплавлені шари формували з ПД, в шихту якого додатково вводили 3% модифікаторів: Al–Ce (див. таблицю, зразок 1), Y (зразок 2) та Si–Ca (СК-30) (зразок 3); який містив порошок ферохрому ФХ800 (лігатури), одержаний ЕШП з подальшим подрібненням та отриманням зерен порошку розміром  $\leq 0,3$  mm (зразок 4); шихту (30% фракції  $\leq 50$   $\mu\text{m}$ ) якого замішували на полівініловому спирті, утворюючи після просушування конгломерат (зразок 5); шихту (30% фракції  $\leq 50$   $\mu\text{m}$ ) якого замішували на клеї КМЦ (зразок 6).

Шари, сформовано наплавленням із монолітного дроту 30Х20МН, досліджували у вихідному стані (зразок 7) та після УУО (зразок 8). УУО шліфованої поверхні здійснювали впродовж 2...3 min за допомогою обладнання USTREAT-3.0, в якому ручний компактний ударний інструмент з п’єзокерамічним перетворювачем з’єднаний з ультразвуковим генератором [14].

Наплавлені зразки випробовували на корозійну тривкість у потенціодинамічному режимі з використанням вольтамперометричної системи СВА-1Б-М. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1. Швидкість зміни потенціалу 2 mV/s. За поляризаційними кривими визначали швидкість ( $i_{\text{кор}}$ ) та потенціал корозії ( $E_{\text{кор}}$ ). Для електрохімічних досліджень робочу частину поверхні зразка відокремлювали циліндричними комірками площею 2  $\text{cm}^2$ . Корозивним середовищем слугував 3%-й розчин NaCl. Температура середовища  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Плинність протертого порошку оцінювали за ГОСТ 20899-98.

**Результати досліджень.** Виявили, що дрібнодисперсний складник різко погіршує сипучість (плинність) шихти ПД: на стрічці дозатора установки для волочіння ПД утворюються окремі локальні шари, колір яких відрізняється від решти. Просушування ( $150^\circ\text{C}$ , витримка в печі 2 h з подальшим охолодженням у ній) не поліпшує плинності. Тому скористалися технологічними прийомами, які застосовують у порошковій металургії та під час наплення: перед дозуванням шихту огрудковували і просіювали (протирали) через сита. При цьому огрудковували двома способами: замішували на полівініловому спирті та клеї КМЦ. В результаті отримали шихту зі задовільною сипучістю, що дало можливість виготовити з неї відповідні ПД зі стабільним горінням дуги, а отже, забезпечити якісне наплення.

Для вивчення процесів, що виникають внаслідок контактування матеріалів із корозивним середовищем, використовували метод вольтамперометрії, який дає можливість виявити особливості електрохімічних реакцій на поверхні матеріалу. Як базову застосовували поляризаційну криву, яка максимально відтворює реальні процеси на поверхні системи матеріал–середовище [15]. Її форма свідчить про ідентичність процесів, що відбувається на електроді у катодній області потенціалів за цих умов (рис. 2). Внаслідок анодної поляризації наплавлених шарів поверхні розчиняються за активно-пасивним механізмом. Поступове зміщення значень потенціалу в анодну область від потенціалу корозії супроводжується початковим суттєвим зростанням швидкості розчинення з подальшою стабілізацією.

Отже, електрохімічна корозія протікає з незначною перевагою анодного контролю ( $b_a \geq b_c$ ) для зразків № 1; 5; 6; 8 (див. таблицю), причому поступове зміщення потенціалу в анодну область від значень потенціалу корозії супроводжується

досить повільним зростанням швидкості розчинення без чіткої області пасивності. Досліджені шари схильні до пасивації та утворення на поверхні хемосорбованої оксидної плівки На зразку № 7 електрохімічна корозія протікає за змішаним контролем ( $b_c \approx b_a$ ), а на № 4 – з катодним.

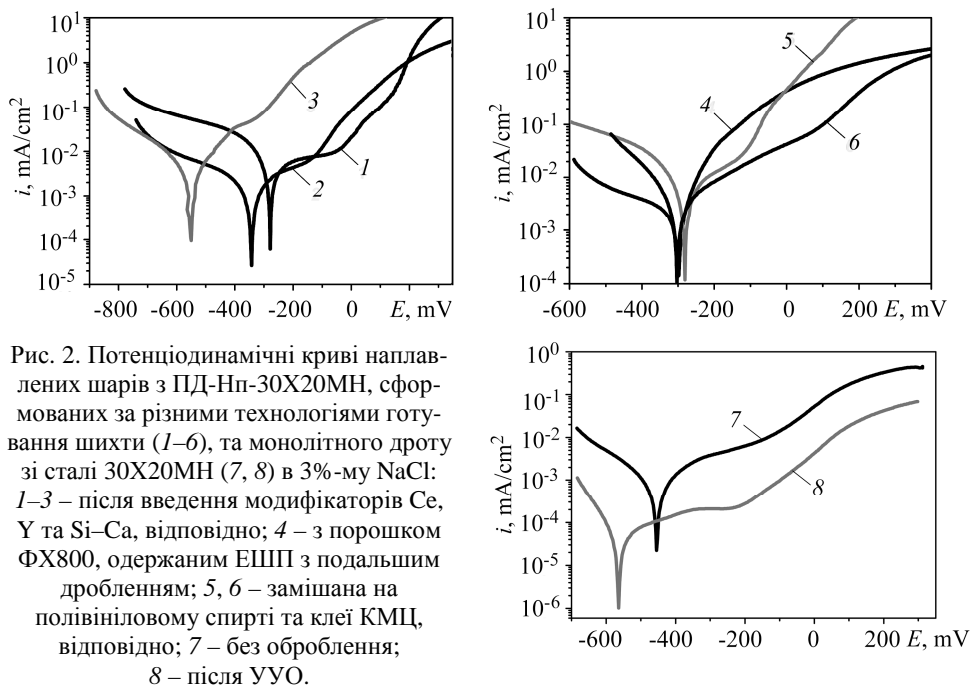


Рис. 2. Потенціодинамічні криві наплавлених шарів з ПД-Нп-30Х20МН, сформованих за різними технологіями готування шихти (1–6), та монолітного дроту зі сталі 30Х20МН (7, 8) в 3%-му NaCl: 1–3 – після введення модифікаторів Се, Y та Si–Ca, відповідно; 4 – з порошком ФХ800, одержаним ЕШП з подальшим дробленням; 5, 6 – замішана на полівініловому спирті та клеї КМЦ, відповідно; 7 – без оброблення; 8 – після УУО.

Fig. 2. Potentiodynamic curves of the deposited ПД-Нп-30Х20МН layers obtained by various techniques of preparing a powder wire charge (1–6) and a monolithic 30Х20МН steel wire (7–8) in 3% NaCl: 1–3 – after introduction of modifiers Ce, Y and Si–Ca, respectively; 4 – with a charge containing ФХ800 powder with following crushing; 5, 6 – charge mixed on polyvinyl alcohol and the КМЦ glue, respectively; 7 – without treatment; 8 – after ultrasonic shock treatment.

#### Корозійна тривкість наплавлених ПД-Нп-30Х20МН та монолітним дротом 30Х20МН шарів залежно від особливостей їх одержання

№ зразка	Особливості формування наплавленого шару	$E_{\text{сог}}$ , mV	$i_{\text{сог}} \times 10^{-4}$ , mA/cm <sup>2</sup>
1	Шихта ПД з 3% Al–Ce	–277	25
2	Шихта ПД з 3% Y	–330	20,4
3	Шихта ПД з 3% Si–Ca (СК-30)	–545	32,5
4	Шихта ПД з ФХ800 (лігатури), одержана ЕШП з подальшим подрібненням	–297	16,1
5	Шихта ПД (30% фракції $\leq 50 \mu\text{m}$ ) замішана на полівініловому спирті	–288	52,8
6	Шихта ПД (30% фракції $\leq 50 \mu\text{m}$ ) замішана на клеї КМЦ	–303	38,6
7	Монолітний дріт	–457	6,66
8	УУО наплавленого шару	–568	0,484

Виявили, що найбільше на корозійну тривкість наплавленого шару впливає склад дроту. Зокрема, незалежно від способу готування шихти, одержані шари мають у 3–8 разів вищі струми корозії, ніж з монолітного дроту. Найефективнішим модифікувальним мікрододатком, який підвищує корозійну тривкість наплавленого шару, є ітрій. Струми корозійного шару на 18 та 37% нижчі, ніж з Се та Са відповідно. Протикорозійні властивості металу суттєво поліпшуються, коли частину шихти отримували рафінувальним переплавом.

Опір корозії наплавленого шару 30X20МН можна поліпшити УУО: подрібнюючи первинну структуру до нанорозмірів і формуючи збагачену хромом оксидну плівку, а також збільшуючи мікротвердість внаслідок підвищення кількості мартенітного складника. Проте така методика вимагає подальшого вивчення, щоб оптимізувати тривалість обробки та товщину наплавленого шару (враховуючи полірування з попереднім шліфуванням робочої поверхні виробу).

### ВИСНОВКИ

Опір корозії наплавленого під шаром флюсу ПД-Нп-30X20МН покриття можна поліпшити за допомогою спеціальної підготовки шихти та ультразвуковою обробкою наплавленого шару. Встановлено, що з введенням 3% ітрію у склад ПД корозійна тривкість наплавленого шару підвищується на 18 та 37% порівняно з введенням Се та Са. Протикорозійні властивості покриття суттєво поліпшуються, коли частину шихти отримувати рафінувальним переплавом. Виявлено, що незалежно від способу підготовки шихти ПД, одержані шари мають у 3–8 разів вищі струми корозії, ніж шар з монолітного дроту. Найефективнішою для підвищення корозійної тривкості наплавленого шару є ультразвукова обробка.

*РЕЗЮМЕ.* Предложено коррозионную стойкость покрытия, наплавленного под флюсом порошковой проволокой ПП-Нп-30X20МН, повышает, изменяя способ подготовки ее шихты, вводя модифицирующих добавок и ультразвуковой ударной обработкой наплавленной поверхности. Установлено, что на его коррозионную стойкость наиболее существенно влияет содержание шихтовых материалов в порошковой проволоке, подвергнутые рафинирующему электрошлаковому переплаву. Повышает сопротивление коррозии небольшое количество иттрия. Ультразвуковая обработка наплавленной поверхности может улучшить коррозионную стойкость металла, но для этого нужны дополнительные исследования.

**Ключевые слова:** *коррозия, наплавка, шихта порошковой проволоки, добавки, ультрадисперсные частицы, электрошлаковый переплав, упрочнение наплавленного металла, плунжеры, штоки.*

*SUMMARY.* The possibility of increasing the corrosion resistance of a metal deposited under flux with cored wire ПП-Нп-30X20МН is investigated by changing the method of preparing its charge, introducing modifying additives and ultrasonic shock treatment of the weld surface. It is established that the use of charge materials, subjected to refining electroslag remelting, in the charge of the flux-cored wire has the greatest influence on the corrosion resistance of the metal. The introduction of a small amount of yttrium into the mixture increases corrosion resistance. Ultrasonic treatment of the weld surface may be a promising way to improve the corrosion resistance of the metal, but this technique of external influence on the weld surface of the product requires additional research.

**Keywords:** *corrosion, alloying, cored wire charge, additives, ultra-dispersion particles, electroslag remelting, strengthening of weld metal, plunger, stems.*

*Робота виконана за фінансової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України “Надійність і довговічність матеріалів, конструкцій, обладнання та споруд” (Ресурс-2).*

1. Восстановление дуговой наплавкой под флюсом штоков и плунжеров шахтных гидрокрепей / Ю. М. Кусков, И. А. Рябцев, Ю. В. Демченко, А. М. Денисенко // Сварщик. – 2008. – № 2. – С. 13–15.

2. *Влияние технологии наплавки на сопротивление наплавленного металла коррозии применительно к условиям эксплуатации деталей гидравлических устройств* / Ю. М. Кусков, В. А. Жданов, В. А. Тищенко, М. М. Студент, Н. Р. Червинская // *Автомат. сварка*. – 2016. – № 10. – С. 35–38.
3. *Влияние модифицирующих микродобавок на коррозионную стойкость сварных соединений нефтегазопроводов* / В. Д. Макаренко, В. А. Беляев, Н. Н. Прохоров, С. П. Шатило, Н. Е. Гальченко, В. Ю. Чернов, М. Ю. Мухин // *Сварочное производство*. – 2001. – № 4. – С. 13–19.
4. *Влияние иттрия на свойства хромистого наплавленного металла* / Г. С. Микаелян, Н. Л. Карета, Г. Н. Гордань // *Автомат. сварка*. – 1987. – № 12. – С. 16–19.
5. *Стойкость стали 16ГНМ после электрошлакового переплава против коррозионного растрескивания* / Н. А. Лангер, З. В. Юшкевич, В. А. Ковалев // *Автомат. сварка*. – 1968. – № 1. – С. 76–77.
6. *Электрошлаковый металл* / Под ред. Б. Е. Патона и Б. И. Медовара. – К.: Наук. думка, 1981. – 680 с.
7. *Кусков Ю. М., Кузьменко О. Г., Лентюгов И. П.* Влияние способа приготовления шихты порошковой проволоки на свойства наплавленного металла // Тез. Междунар. конф. “Сварка и родственные технологии – в третье тысячелетие”, 26.11.2008. – К.: Ин-т электросварки им. Е. О. Патона, 2008. – С. 80–81.
8. *Никитин В. И.* Из истории наследственности // *Металлургия машиностроения*. – 2009. – № 2. – С. 11–17.
9. *Никитин В. И.* Основные закономерности структурной наследственности в системе “Шихта–Расплав–Оливка” // *Литейное производство*. – 1991. – № 4. – С. 4–5.
10. *Рябцев И. А.* Структурная наследственность в системе исходные материалы–металлический расплав–твердый металл // *Автомат. сварка*. – 2006. – № 11. – С. 11–16.
11. *Влияние исходной структуры и гранулометрического состава порошка на структуру металла 10Р6М5, наплавленного плазменным способом* / И. А. Рябцев, Е. Ф. Переплетчиков, И. В. Миц, И. А. Бартев // *Автомат. сварка*. – 2007. – № 10. – С. 23–28.
12. *Соловей С. А.* Современное состояние методов повышения коррозионной стойкости и сопротивления коррозионной усталости сварных соединений. (Обзор) // *Автомат. сварка*. – 2017. – № 3. – С. 51–58.
13. *Влияние коррозионных повреждений на циклическую долговечность тавровых сварных соединений, обработанных высокочастотной механической проковкой* / В. В. Кныш, С. А. Соловей, Л. И. Ныркова, Л. Г. Шитова, А. А. Кадышев // *Автомат. сварка*. – 2016. – № 9. – С. 46–51.
14. *Жук Н. П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Metallургия, 1976. – 472 с.

*Одержано 20.06.2019*