

УДК 539.926:627.527

М.С. Хома¹, Є.Ф. Перепльотчиков², Х.Б. Василів², В.А. Винар¹, І.О. Рябцев², Н.Б. Рацька¹,
В.Р. Івашків¹

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України¹

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України²

КОРОЗИЙНІ І ТРИБОКОРОЗИЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТЬ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА, НІКЕЛЮ І ХРОМУ У СЕРЕДОВИЩАХ, ЩО МІСТЯТЬ СІРКОВОДЕНЬ, ХЛОРИДИ ТА АМІАК

Досліджено характеристики корозії і трибокорозії сплаву на основі системи Fe-Ni-Cr-B, отриманого плазмовим наплавленням. Найменша швидкість корозії сплаву у розчині 3% NaCl+NH₃, у NaCl + H₂S вища у ~2 рази, у 3% NaCl – утричі. При терті у 3% NaCl зношування відбувається внаслідок механічного стирання і розчинення матеріалу. У 3% NaCl+NH₃ виявлено високу швидкість формування вторинних структур на поверхні після її активації тертям, що сприяє збільшенню зносу. У 3% NaCl+H₂S на поверхні тертя формуються вторинні структури, які сприяють зниженню коефіцієнта тертя. Виявлено кореляцію між коефіцієнтами тертя і потенціалами трибокорозії.

Ключові слова: плазмово-порошкове наплавлення, корозія, трибокорозія, сірководень, хлориди, аміак.

М.С. Хома¹, Є.Ф. Перепльотчиков², Х.Б. Василів², В.А. Вынар¹, И.А. Рябцев², Н.Б. Рацкая¹,
В.Р. Ивашкив¹

Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины¹

Институт электросварки им. Е.А. Патона НАН Украины²

КОРРОЗИОННЫЕ И ТРИБОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И ХРОМА В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРОВОДОРОД, ХЛОРИДЫ И АММИАК

Исследованы характеристики коррозии и трибокорозии сплава на основе системы Fe-Ni-Cr-B, полученного плазменной наплавкой. Минимальная скорость коррозии сплава в растворе 3% NaCl + NH₃, в NaCl + H₂S выше в ~ 2 раза, в 3% NaCl - втрое. При трении в 3% NaCl износ происходит вследствие механического истирания и растворения материала. В 3% NaCl + NH₃ выявлена высокая скорость формирования вторичных структур на поверхности после ее активации трением, что способствует увеличению износа. У 3% NaCl + H₂S на поверхности трения формируются вторичные структуры, снижающие коэффициент трения. Выявлена корреляция между коэффициентами трения и потенциалами трибокорозии.

Ключевые слова: плазменно-порошковая наплавка, коррозия, трибокорозия, сероводород, хлориды, аммиак.

M.S. Khoma¹, E.F. Pereplotchikov², Kh.B. Vasyliv², V.A. Vynar¹, I.A. Ryabtsev², N.B. Ratska¹,
V.R. Ivashkiv¹

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAN of Ukraine¹

Paton institute of electric welding of NAN of Ukraine²

CORROSION AND TRIBOCORROSION PROPERTIES OF PLASMA COATINGS ON THE BASE OF IRON, NICKEL AND CHROMIUM IN ENVIRONMENTS WHICH CONTAIN HYDROGEN SULFIDE, CHLORIDE AND AMMONIA

Corrosion and tribocorrosion of Fe-Ni-Cr-B alloy, obtained by plasma surfacing, have been investigated. The smallest corrosion rate of an alloy is in a solution of 3% NaCl + NH₃, in NaCl + H₂S is ~ 2 times higher, in 3% NaCl is three times higher. Wear at the friction in 3% NaCl occurs due to mechanical abrasion and dissolution of the material. Secondary structures are formed on the surface at the friction in 3% of NaCl + NH₃ and 3% NaCl + H₂S. It increases the wear in the first case and reduces it in the second one. The correlation between coefficients of friction and potentials of tribocorrosion is revealed.

Key words: plasma-powder surfacing, corrosion, tribocorrosion, hydrogen sulfide, chlorides, ammonia.

Постановка проблеми. Одночасний вплив корозійно-агресивного середовища і механічного зношування за різних умов контактної взаємодії призводить до виникнення особливого виду зношування: корозійно-механічного. Воно є причиною зниження довговічності багатьох деталей обладнання і споруд у нафтовій, газовій, нафтохімічній промисловості, наприклад, запірних елементів арматури, торцевих ущільнень, підшипників ковзання тощо [1-5].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. За одночасної дії корозії і зносу відбувається зміна хімічного складу, морфології, рельєфу та інших характеристик контактуючих рухомих поверхонь. При цьому загальний рівень трансформації матеріалу не визначається сумою окремо взятих корозії і зносу. Він або вищий, що свідчить про синергетичну взаємодію корозійного і механічного чинників, або нижчий, що ілюструє їх антагоністичний взаємовплив [3].

При терті в корозивному середовищі відбувається пошкодження пасивної плівки механічним зносом, що призводить до її локального потоншення або руйнування та оголення металу. Як правило, плівка самовільно відновлюється шляхом окислення металу, що часто супроводжується його корозійним розчиненням. Водночас зміна поверхневих властивостей і накопичення продуктів зносу в контакті може змінити трибологічні умови і, таким чином, зменшити чи збільшити швидкість механічного зносу [6].

Швидкість механічного пошкодження плівки залежить в першу чергу від трибологічних параметрів (навантаження, швидкості, твердості, шорсткості поверхні тощо), а швидкість відновлення пасивної плівки регулюється хімічними і електрохімічними параметрами (хімічним складом середовища, засобами перенесення маси, рН, електрохімічними властивостями металу, переважаючим потенціалом) [3,6].

Швидкість локальних процесів депасивації і репасивації разом з втратою металу від зносу визначають загальну швидкість трибокорозії. Вивчення цих процесів передбачає комплексні механічні, електрохімічні та матеріалознавчі дослідження.

Багатокомпонентні сплави на основі заліза, нікелю і хрому, отримані методом плазмово-порошкового наплавлення, застосовують для підвищення зносо-, корозійної та трибокорозійної стійкості деталей. Зокрема даним способом відновлюють поверхні запірних шибєрів та інших деталей нафтогазовидобувного обладнання [9,10]. В ІЕЗ ім. Є.О. Патона розроблено плазмове покриття на основі системи Ni-Fe, яке відзначається високою зносотривкістю на повітрі і може бути перспективним для застосування в умовах трибокорозії [7,8]. Для вивчення властивостей наплавлених шарів необхідно знати їх характеристики за умов експлуатації в різних середовищах.

Постановка завдань. Метою даної роботи було вивчення корозійних та трибокорозійних властивостей плазмового покриття на основі системи Ni-Fe у середовищах, що містять сірководень, хлориди та аміак.

Методики експериментальних досліджень. Для наплавлення використовували універсальну установку ОБ2184 на базі апарату А1756, розроблену у ІЕЗ ім. Є.О. Патона. Плазмово-порошкове наплавлення здійснювали на зразках зі сталі 20 розміром 160×40×20 мм. Режим наплавлення: струм 250...300 А, подача порошку 3 кг/год, швидкість наплавлення 6 м/год, розмах коливань плазмотрона 24 мм, їх частота 45 хв⁻¹. Витрати транспортувального, плазмоутворювального та захисного газів (аргон в усіх випадках) відповідно 3; 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. Хімічний склад порошку для наплавлення наведено у табл. 1.

Таблиця 1.

Хімічний склад порошку для плазмово-порошкового наплавлення

Елементи	C	Cr	Si	Mn	Ni	Fe	B
Концентрація, мас %	0,8	18	3,5	≤ 1,0	35	35	2,5

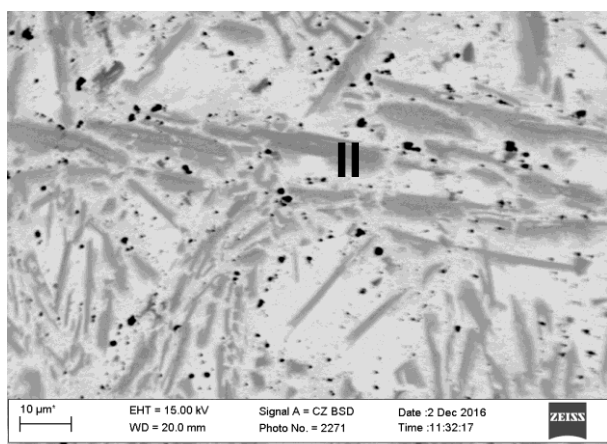
Трибологічні дослідження виконували на установці тертя зі зворотно-поступальним рухом індентора за схемою кулька–площина. Контртіло – керамічна кулька (Al₂O₃) діаметром 9 мм. Прикладене нормальне навантаження 10 Н, довжина доріжки тертя 16 мм, швидкість переміщення індентора 0,003 м/с. Зразки для досліджень полірували до шорсткості R_z = 2,5 мкм.

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

Електродні потенціали досліджуваних зразків, які були робочими електродами, у корозивних середовищах вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електроду порівняння. Допоміжний електрод платиновий. Середовища для корозійних та трибокорозійних випробувань: вільноаерований 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 обговорення. У результаті плазмового наплавлення отримано гетерогенне покриття (рис.1). Воно складається з аустенітної основи I з концентрацією нікелю до 70% (рис.1), складової II, збагаченої хромом (~65%) та точкових включень III розміром до 2 мкм, основними компонентами яких є вуглець (~48%), залізо (~14%) і нікель (~31,8%). Мікротвердість складової, збагаченої хромом, на 30...70% вища, ніж аустенітної, що може бути пов'язано з присутністю карбідів хрому Cr₇C₃. Скретч-аналіз показав, що фаза, збагачена нікелем,

пластичніша, ніж хромовмісна, оскільки ширина подряпини на ній на третину більша, ніж на поверхні темнішої складової через пластичне витіснення матеріалу. [1].



Складова	I	II	III
Si	6,22	-	
C	2,66	-	48
Cr	2,63	64,56	
Fe	18,06	28,54	14
Ni	69,35	6,90	31,8
Mn	1,07	-	
H_{μ} , ГПа	7,0...7,5	10,1...12,2	-

Рис. 1. Мікроструктура і хімічний склад (мас.%) структурних складових металу, наплавленого порошком дослідного Ni-Fe сплаву

Завдяки гетерогенній структурі і поєднанню механічних властивостей її складових, плазмове покриття проявляє високу зносотривкість при терті без змащування на повітрі. Під час тертя твердіша складова забезпечує міцність матеріалу, а пластична деформація м'якшої складової сприяє зниженню коефіцієнтів тертя і зносу [1].

Для визначення корозійної стійкості сплаву досліджували його електрохімічні характеристики в розчинах 3% NaCl, 3% NaCl+H₂S та 3% NaCl+NH₃. Згідно аналізу поляризаційних кривих швидкість корозії сплаву у цих середовищах визначають катодні реакції. Найнижчі значення катодних струмів виявлено у середовищі, насиченому аміаком, в сірководневому вони вищі у ~2 рази, у вільноаерованому – утричі. Характер анодних кривих свідчить про утворення нещільних пасивних плівок, які забезпечують часткове гальмування анодних процесів. Після витримки сплаву у 3% NaCl на його поверхні виявлено локальні ділянки корозії розміром до 20 μm (рис.3а), що містять оксиди металів. У розчині 3% NaCl+H₂S на поверхні утворюються несуцільні плівки, що містять сульфідні і оксидні, насамперед на зернах фаз із низькою концентрацією хрому (рис.3б). Корозійні зміни на поверхні сплавів після витримки у розчині 3% NaCl+NH₃ незначні, що пов'язано зі стійкістю основних компонентів у лужному середовищі (рис.3в). В цілому, корозія поверхні сплаву незначна і має вибірковий характер, що пов'язано з гетерогенністю структури і виникненням локальних гальванопар між її елементами. Мікроелектрохімічна гетерогенність сплаву в цілому не перевищує 0,20...0,075 В, хоча в окремих точках досягає 0,265 В (рис.4).

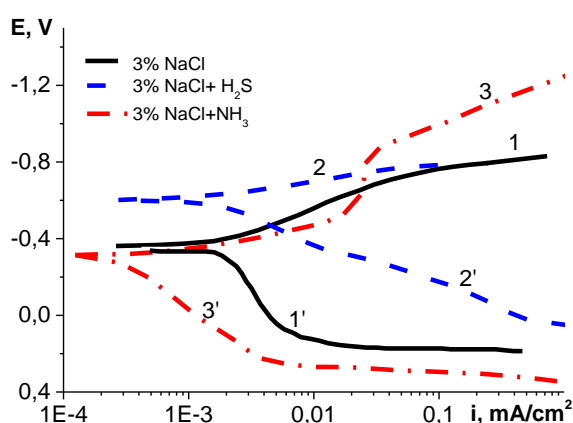


Рис.2. Поляризаційні криві сплаву, отримані у корозійних середовищах: 1,1' – у 3% NaCl; 2,2' - у 3% NaCl+H₂S; 3,3' - у 3% NaCl+NH₃.

Таблиця 2.

Характеристики катодних та анодних процесів на поверхні наплавлених шарів у 3% розчині NaCl

Середовище	$i_{\text{анод}}; \text{mA/cm}^2$	$i_{\text{катод}}; \text{mA/cm}^2$
3% NaCl	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
3% NaCl+H ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
3% NaCl+NH ₃	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$

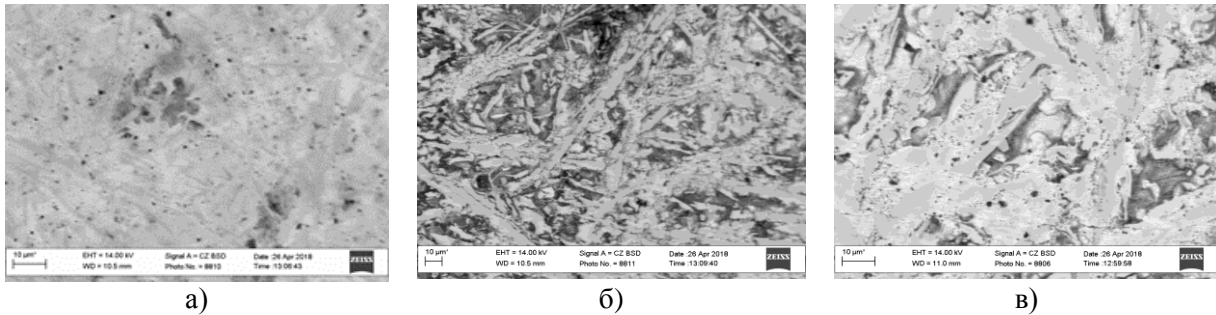


Рис. 3. Поверхні сплаву, після короткочасної витримки у корозійних середовищах а – у 3% NaCl; б – у 3% NaCl+H₂S; в – у 3% NaCl+NH₃.

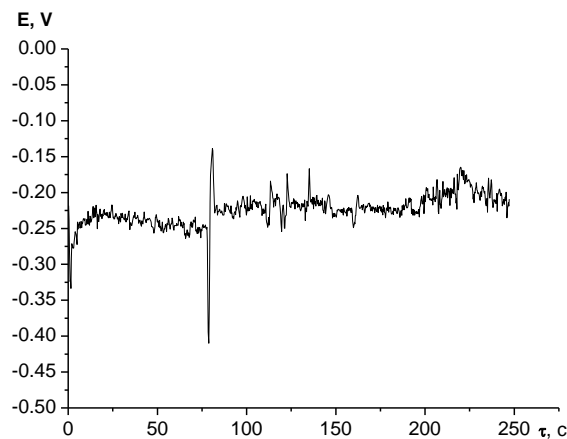


Рис. 4. Мікроелектрохімічна гетерогенність плазмово-порошкового сплаву.

Трибокорозійні характеристики сплаву визначали за реверсивного руху в розчинах 3% NaCl; 3% NaCl+H₂S; 3% NaCl+NH₃. У 3% розчині NaCl коефіцієнти тертя сплаву стабільні протягом всього часу випробувань і не перевищують ~0,12 (рис.4,а). Ширина доріжки зносу не перевищує 140 мкм. На початку тертя виявлено зміщення електродних потенціалів поверхні в катодну ділянку до 0,02...0,03 В внаслідок механічного стирання плівок і активації поверхні. Під час притирання (протягом 350 с) зафіксовано незначне зміщення потенціалів в анодну ділянку, а за усталеного тертя – в катодну. Після припинення фрикційної взаємодії електродні потенціали поверхні зростають на 0,01 В внаслідок відновлення пасивних плівок.

У розчині сірководню коефіцієнти тертя стабільні і не перевищують 0,1. Ширина доріжки тертя ~160 мкм. При терті упродовж перших 2...3 хв електродний потенціал відхиляється в катодну ділянку на ~0,05 В, після чого поступово зміщується в анодну, що пов'язано з формуванням вторинних структур на поверхні тертя. Флуктуації електродних потенціалів за один період тертя несуттєві.

У розчині аміаку коефіцієнти тертя протягом перших 300...400 с поступово зростають до $\mu \sim 0,40$, після чого стабілізуються. Електродні потенціали поверхні з початком тертя зміщуються в сторону катодних значень на 0,15...0,20 В. Протягом кожного циклу реверсивного тертя вони зазнають флуктуацій з амплітудою 0,005...0,01 В, що свідчить про високу швидкість формування вторинних структур на поверхні після її активації тертям. Ширина доріжки зносу найвища і становить ~180 мкм.

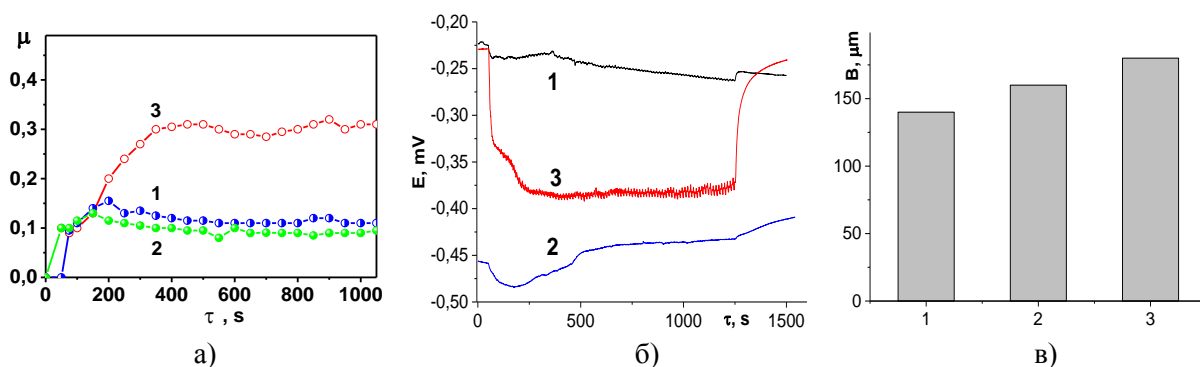


Рис. 5. Зміна коефіцієнтів тертя (а), електродних потенціалів поверхні тертя (б) та ширина доріжки тертя (в) сплаву у розчинах 3% NaCl (1), 3% NaCl+H₂S (2), 3% NaCl+ NH₃ (3).

У результаті проведених досліджень виявлено кореляцію між зміною коефіцієнтів тертя і потенціалами трибокорозії сплаву. Значне зміщення потенціалу при активації пасивної плівки і його коливання у процесі тертя свідчать про високу швидкість формування вторинних структур і визначальний вплив корозійного чинника при терті. Несуттєве зміщення потенціалу корозії з початком тертя і його стабільність під час тертя зумовлено низькою швидкістю хімічних процесів і переважаючим впливом механічного чинника.

Таким чином, при терті сплаву у 3% розчині NaCl швидкість репасивації поверхні низька, тому знос визначається механічним стиранням і розчиненням металу. При терті в 3% розчині NaCl+NH₃ домінуючим є вплив корозійного чинника. Коливання потенціалів корозії свідчить про високу швидкість формування вторинних структур на поверхні після її активації тертям. Нестабільність структури на поверхні тертя сприяє підвищенню коефіцієнта тертя і збільшенню зносу.

Постійне зростання значень електродних потенціалів при терті у 3% розчині NaCl+H₂S свідчить про формування на поверхні вторинних структур, які сприяють зниженню коефіцієнта тертя. Ймовірно, це сульфідні фази, які при терті відіграють роль твердої змазки [1,2].

Висновки

1. Швидкість корозії сплаву у корозійних середовищах визначають катодні реакції. Найнижчі значення катодних струмів виявлено у розчині, насиченому аміаком, в сірководневому вони вищі у ~ 2 рази, у вільноаерованому – утричі. Характер анодних кривих свідчить про утворення нещільних пасивних плівок, які забезпечують часткове гальмування анодних процесів.

2. Виявлено кореляцію між коефіцієнтами тертя і потенціалами трибокорозії покриття. Значне зміщення потенціалу при активації пасивної плівки і його коливання у процесі тертя свідчать про високу швидкість формування вторинних структур і визначальний вплив корозійного чинника при терті. Несуттєве зміщення потенціалу корозії з початком тертя і його стабільність під час тертя зумовлено переважаючим впливом механічного чинника.

3. При терті сплаву у 3% NaCl швидкість репасивації поверхні низька, тому зношування відбувається внаслідок механічного стирання і розчинення матеріалу. При терті в 3% NaCl+NH₃ виявлено високу швидкість формування вторинних структур на поверхні після її активації тертям. Нестабільність структури на поверхні тертя сприяє підвищенню коефіцієнта тертя і збільшенню зносу. При терті у 3% NaCl+H₂S на поверхні формуються вторинні структури, які сприяють зниженню коефіцієнта тертя. Ймовірно, це сульфідні фази, які при терті відіграють роль твердої змазки.

Список використаних джерел.

1. Хома М., Головей С., Івашків В., Василів Х., Чучман М., Рацька Н. Вплив природи сульфідовмісних плівок на характер корозії та наводнювання сталей різної структури в хлорид-ацетатному розчині. – Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів / Спецвипуск журналу «Фізико-хімічна механіка матеріалів». – №12. – Львів. Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України, 2018 – С. 9-13.

2. M.S. Khoma, V.R. Ivashkiv, M.R. Chuchman, Ch.B. Vasylyv, N.B. Ratska, B.M. Datsko Corrosion cracking of ferrite-pearlitic steels of different structure in the hydrogen sulfide environment under static load. - Procedia Structural Integrity. – 13.- 2018. - P. 2184-2189.

3. Landolt D., Mischler S. Tribocorrosion of passive metals and coatings. - Woodhead Publishing Limited, 2011, 554 p.

4. Mischler S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. – Tribology International.– 41.– 2008. – P. 573–583.
5. Mischler, S., Spiegel, A., Stemp, M., Landolt, D. Influence of passivity on the tribocorrosion of carbon steel in aqueous solutions. – Wear. – 2001.– 251.–P.1295–1307.
6. Celis, J.-P., Ponthiaux, P., Wenger, F. Tribo-corrosion of materials: Interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surface. – Wear, 2006.–261.– P.939–946
7. Хома М.С., Перепльотчіков Є.Ф., Василів Х.Б., Винар В.А., Рябцев І.О., Закієв В.І. Плазмово-порошкове наплавлення високолегованих сплавів на основі заліза, хрому і нікелю на низьколеговані конструкційні сталі для підвищення їх зносотривкості. – Фізико-хімічна механіка матеріалів – 2018. – 4. – С.26-31.
8. Гладкий П.В. Переплетчиков Е.Ф., Рабинович В.И. Плазменная наплавка в энергетическом арматуростроении - М.: НИИИНФОРМТЯЖМАШ, 1970. - 36 с.
9. 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. – Volume 52. –Issue 3. –P.365–370.
10. The study of the technology of laser and plasma surfacing of engine valves face made of X40CrSiMo10-2 steel using cobalt-based powders / Klimpel A., Dobrzański L.A., Lisiecki A., Janicki D. – Journal of Materials Processing Technology. –2006. – Vol. 175. – Issue. 1–3. – P. 251-256.

Рецензенти:

Широков Володимир Володимирович, д.т.н., проф., Українська академія друкарства.

Студент Михайло Михайлович, д.т.н., зав. відділу Фізико-механічного інституту ім. Г.В.Карпенка НАН України

Стаття надійшла до редакції 24.04.2019