

Мирослав ГОЛОВЧУК

ВПЛИВ МІКРОГЕТЕРОГЕННОСТІ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДУГОВИХ ПОКРИТТІВ ІЗ ПОРОШКОВИХ ДРОТІВ

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: golovchuk86@gmail.com*

Myroslav GOLOVCHUK

MICROHETEROGENEITY INFLUENCE ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTRIC ARC COATINGS WITH CORED WIRES

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: golovchuk86@gmail.com*

ABSTRACT

The effect of microheterogeneity coatings for electrochemical behavior depending on the diameter of the wire currents and spraying. It is shown that the chemical heterogeneity between chromium for corrosion resistance coatings and there is a clear correlation, by showing electrochemical studies and elemental analysis. Established that changing the current spraying could significantly effect the thermal-sprayed coatings heterogeneity was found that increasing the diameter of the wire is not significantly alter heterogeneity and corrosive properties, but can increase the productivity of the process of spraying.

KEY WORDS: *thermal coating, microheterogeneity, electrochemical properties, current spraying, wire.*

ВСТУП

Електродугова металізація (ЕДМ) є найдешевшим і найпоширенішим методом нанесення зносотривких покриттів. Так при нанесенні покриттів із електродних матеріалів ЕДМ вартість одиниці напиленої площі у 3–5 разів є дешевшою, ніж за плазмового нанесення покриттів. Використання порошкових дротів для формування електродугових покриттів дозволяє розширити сферу застосування електродугових покриттів і зносо-, і корозійно тривких [1-3]. Для покриттів із порошкових дротів характерною є висока структурна гетерогенність, яка зумовлена тим, що через швидкоплинність процесів плавлення у дузі шихтові матеріали не встигають повністю розчинитись у розплаві оболонки ПД і не утворюють загальної ванни, а отже, формується гетерогенний за хімічним складом розплав, при диспергуванні якого на краплини формується електродугове покриття [4-7]. Структурна гетерогенність суттєво впливає на фізико-механічні характеристики, зносо- та корозійну тривкість покриттів.

Дана робота присвячена дослідженню впливу мікрогетерогенності електродугових покриттів на їх електрохімічну поведінку залежно від діаметру дроту та струмів напилення.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводили на зразках з нанесеними покриттями, поверхню яких шліфували та полірували. Покриття отримували методом електродугового напилення на підкладку зі сталі Ст3 шляхом розпилення електродного порошкового дроту Ø 1,6 мм та Ø 2,4 мм в оболонці зі сталі 08кп, наповненої шихтою. Хімічний склад дроту наведений у таблиці 1.

Таблиця 1. Хімічний склад порошкових дротів

Table 1 Chemical composition of the powder wire

Елемент	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	W
Вміст, mass. %	74,37	2,80	0,30	0,39	0,02	0,03	21,10	0,60	0,40

Для напилювання використовували електродуговий металізатор Me-2. Напилювання зразків здійснювали за напруги 30 В; віддалі від сопла до підкладки 100 мм; тиску повітря 0,65 МПа. Струм напилення становив 100, 125, 150 та 180 А.

У результаті напилення формується покриття, яке складається з ламелей, відмінних за хімічним складом та порами, кількість і розмір яких залежить від режимів нанесення та шихти. Це призводить до формування гетерогенності, яку визначали за коефіцієнтом мікрогетерогенності [5], який характеризує відхилення вмісту кожного з елементів легування в межах окремої ламелі від його вмісту у покритті. Загалом він свідчить про повноту сплавлення шихти та оболонки. Для визначення коефіцієнта мікрогетерогенності проводили локальний хімічний аналіз за допомогою електронного сканівного мікроскопа EVO 40XVP із системою мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA ENERGY 350. Порівнювали інтегральний вміст конкретного елемента легування на ділянці площею 10 мм² з його локальним вмістом на прямокутних ділянках площею 35·10⁻⁴ мм², які за величиною співмірні з середньою площею ламелей у покриттях. Визначення покриття виконували як мінімум на п'яти ділянках, які розташовані одна від одної на віддалі 5 мм за шириною плями пучка напилення, яка становила 25...30 мм.

Поляризаційні залежності зразків з сталі Ст3 з нанесеними електродуговими покриттями знімали у 3 %-му розчині NaCl у потенціодинамічному режимі з використанням потенціостата AutoTafel (ACM Instruments). Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, допоміжний – платиновий. Швидкість зміни потенціалу складала 1 мВ/с. Поляризаційні криві використовували для визначення швидкості корозії та отримання інформації про характер корозійного процесу. Швидкість корозії визначали екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних кривих на потенціал корозії. На зразках для електрохімічних досліджень виокремлювали робочу частину площею 0,5 см² нанесенням ізоляційного водостійкого лакового покриття. Для уникнення впливу поруватості покриття на електрохімічні характеристики його просочували воском.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

До основних причин, що спричиняють МГ покриттів, слід віднести параметри напилювання (дистанція, діаметр дроту і тиск струменя газу) та хімічний склад шихти ПД. Через швидкоплинність процесів, що відбуваються під час нанесення електродугових покриттів з ПД, шихтові матеріали, які забезпечують покриття елементами легування, не встигають повною мірою розчинитись у розплаві оболонки, щоб утворити гомогенний розплав. Краплини, які утворюються під час диспергування розплаву ПД струменем повітря, відрізняються за хімічним складом, а відповідно відрізняються і структурні складові покриттів. Локальним аналізом поверхні встановлено (рис. 1), що існує різниця між вмістом елементів у масових процентах на ділянках аналізу.

Показано, що для покриття системи Fe-Cr-C вміст хрому та заліза може відрізнитися на окремих ділянках на 8...10%, а кисню – на 2,5...3%. Відмінність у вмісті інших елементів, таких як W, V, S, P, Mn, Si і C не перевищує 1%. Це дає можливість вважати, що основними елементами, які будуть визначати електрохімічні властивості покриттів будуть залізо, хром і кисень, тому для вивчення впливу режимів напилення (струму дуги та діаметру дроту) обмежилися визначенням коефіцієнта мікрогетерогенності покриттів K_{MG} за трьома елементами.

K_{MG} визначали за формулою [5]:
$$K_{MG} = \left(\sum_{i=1}^n |c_{сер} - c_i| \right) / n \times c_{сер}$$
 де n – кількість прямокутних

ділянок площею 35·10⁻⁴ мм², на яких визначається маспектральний вміст елементів. Коефіцієнт K_{MG} характеризує відхилення вмісту кожного з трьох елементів легування у межах окремої ламелі c_i від його середнього вмісту $c_{сер}$ у покритті. Загалом коефіцієнт K_{MG} свідчить про повноту сплавлення шихти та оболонки. Якщо шихта та оболонка сплавляються повністю з утворенням гомогенного розплаву, утворене з нього покриття також буде гомогенним. У цьому випадку коефіцієнт K_{MG} прямує до нуля. Коли ж шихта та оболонка не сплавляються, K_{MG} прямує до одиниці.

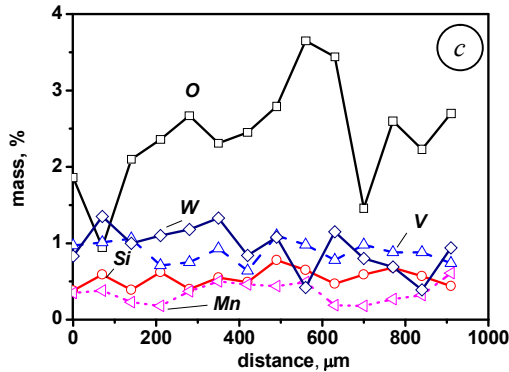
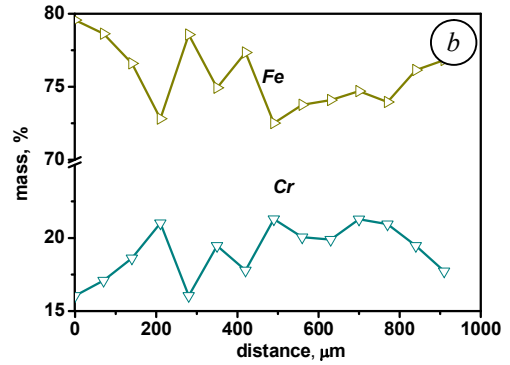
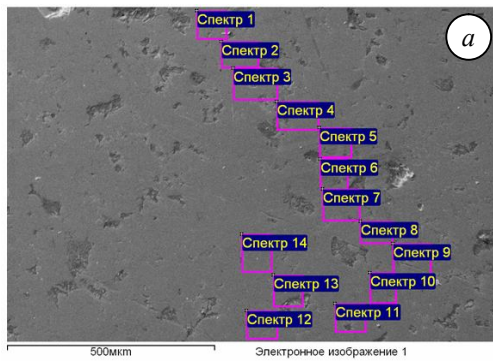


Рис. 1. Поверхня газотермічного покриття з ділянками локального хімічного аналізу (a) та їх розподіл по лінії (b, c).

Fig. 1. Gas-thermal coating surface with lots of local chemical analysis of elements (a) and their distribution along the line (b, c).

Встановлено (рис. 2), що зі зростанням струму напilenня гетерогенність покриттів, які формуються з дротів діаметром 1,6 та 2,4 мм, за хромом має подібну залежність і зростає. Для покриття, сформованого із дроту діаметром 1,6 мм за струму 100 А, гетерогенність є найменшою, оскільки за даного режиму поєднані необхідні умови для розплавлення і переміщення матеріалу до поверхні підкладки.

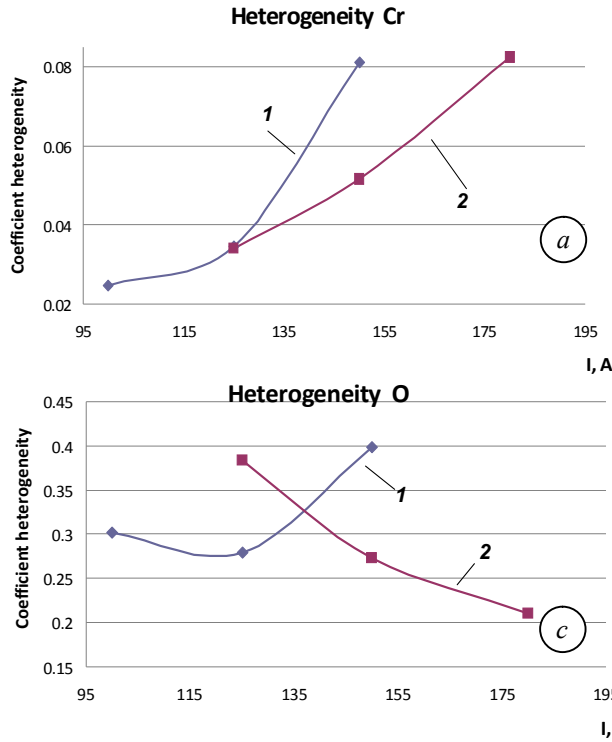


Рис. 2. Коефіцієнт гетерогенності покриттів, сформованих із дротів діаметром 1,6 (1) та 2,4 (2) мм за різних струмів напilenня.

Fig. 2. Coefficient heterogeneity of coating formed from wires with a diameter 1.6 (1) and 2.4 (2) mm at different currents spraying.

Це означає, що час існування розплавленого матеріалу достатній для перемішування елементів шихти і оболонки дроту, а також величина крапель і їх температура при переміщенні на основу сприяють гомогенізації. Із підвищенням струму напilenня для покриттів із обох

діаметрів дротів збільшується гетерогенність, і її коефіцієнт становить $\sim 0,08$ за максимальних струмів. Зростання гетерогенності пов'язано зі зменшенням часу існування розплавленого матеріалу в зоні горіння дуги, а, відповідно, і недостатнім періодом для взаємодії та гомогенізації матеріалів у ванні, що можна підтвердити величиною проплавлення дроту за різних струмів напильня (рис. 3 *a, b*).

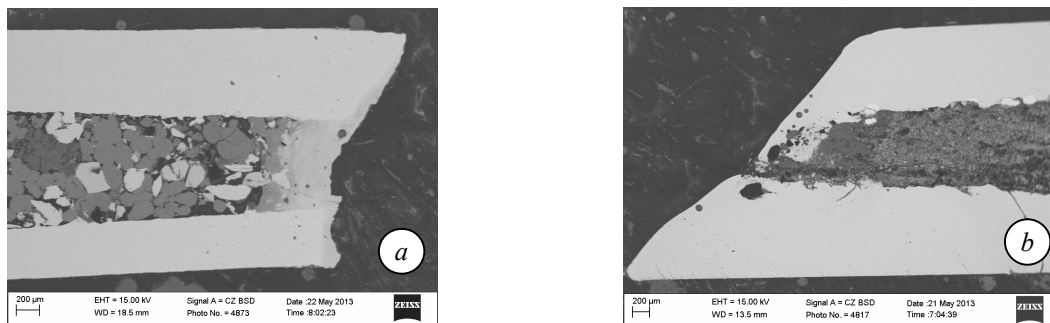


Рис. 3. Структура проплавленого порошкового дроту діаметром 1,6 мм за струму напильня 100 А (*a*) та 150 А (*b*).

Fig. 3. Structure molten powder wire diameter of 1.6 mm by spraying current 100 A (*a*) and 150 A (*b*).

Коефіцієнта гетерогенності заліза у 2–5 разів менший порівняно із хромом і зі зростанням струмів напильня він знижується, оскільки вищі параметри дуги сприяють повнішому сплавленню матеріалу оболонки дроту з його шихтою. Для дроту діаметром 2,4 мм за струму 180 А гетерогенність за залізом суттєво зростає і значення коефіцієнта становить $\sim 0,165$, оскільки під час формування покриття, за даного режиму, параметри дуги не сприяють повноцінному сплавленню матеріалу оболонки і наповнювача дроту.

Для гетерогенності за киснем для покриттів з обох дротів зі зростанням струмів напильня спостерігається зниження значень її коефіцієнта, так як формування покриття проходить інтенсивніше, що зменшує час для окиснення ламелей на підкладці. Проте за струму 150 А і діаметру дроту 1,6 мм відносний розкид за киснем зростає, так як краплини, відбившись від поверхні, частково окиснюються і повторно захоплюються потоком повітря та вже практично у твердому стані осідають на поверхню напильювання, чим сприяють підвищенню вмісту кисню у покритті та його нерівномірному розміщенню.

Таким чином, гетерогенність покриттів залежить від режимів напильня та діаметру дротів, що дає змогу керувати даним критерієм під час процесу нанесення. Для досліджуваних покриттів значення коефіцієнта гетерогенності заліза проти з коефіцієнта гетерогенності за хромом є у 2–5 разів, а кисню – на порядок більший.

Електрохімічні дослідження газотермічних покриттів у 3%-му розчині NaCl показали чітку кореляцію між мікрогетерогенністю за хромом (рис. 2 *a*) та густиною струму корозії (рис. 4) для всіх струмів напильювання та діаметрів дротів. За максимальної мікрогетерогенності ($\sim 0,08$), визначеної за розподіленням хрому по поверхні, густина струмів є також максимальною і становить $\sim 0,0023$ мА/см². Найменший струм корозії відповідає найменшій гетерогенності за хромом для покриття, сформованого з дроту 1,6 мм за струму напильня 100 А. Така кореляція пов'язана із залежністю між структурно-фазовою та електрохімічною гетерогенністю ламелей покриття, тобто різниця між хімічним складом і структурними характеристиками ламелей у покритті сприяє утворенню локальних гальванопар з різницею електродних потенціалів. Зростання різниці між електродними потенціалами ділянок поверхні призводить до збільшення струмів корозії за рахунок руйнування або утворення нещільних поверхневих плівок, а отже, і до зниження корозійної тривкості покриттів.

За високої гетерогенності за киснем її вплив на корозійні процеси не спостерігається, оскільки практично весь кисень знаходиться в оксидах, які є слабкими катодами проти основних структурних складових, що приймають участь корозійних процесах.

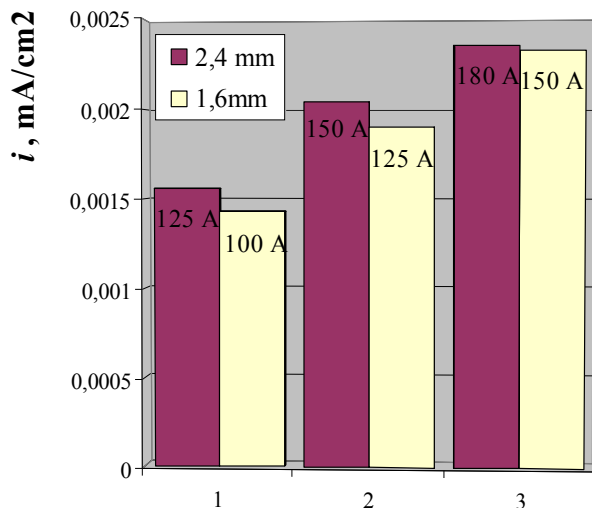


Рис. 4. Густина струмів корозії газотермічних покриттів, сформованих із дротів діаметром 1,6 та 2,4 мм за різних струмів напилення.

Fig. 4. Density currents of coating formed from wires with a diameter 1.6 and 2.4 mm at different currents spraying.

ВИСНОВКИ

1. На основі електрохімічних досліджень та елементного аналізу показано, що між хімічною гетерогенністю за хромом та корозійною тривкістю покриттів існує чітка кореляція.
2. Встановлено, що змінюючи струм напилювання, можна суттєво впливати на гетерогенність газотермічних покриттів.
3. Виявлено, що збільшення діаметру дроту не суттєво змінює гетерогенність і корозійні властивості, однак дозволяє збільшити продуктивність процесу напилення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Електродугові відновні та захисні покриття / В.І. Похмурський, М.М. Студент, В.М. Довгунік, Г.В. Похмурська, І.Й. Сидорак. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2005. – 190 с.
2. Корозійна тривкість електрометалізаційних покриттів з порошкових дротів / М.М. Студент, І.Й. Сидорак, Ю.В. Дзьоба, В.М. Довгунік // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – Спец.вип. № 3, Т. 2. – С. 545-548.
3. Застосування електродугової металізації порошковими дротами системи Fe-Cr-C-Al для відновлення деталей машин / В.І. Похмурський, М.М. Студент, В.М. Довгунік, І.Й. Сидорак // Машинознавство. – 1999. – № 1. – С. 13-18.
4. Wielage B., Pokhmurska H., Student V., Gvozdeckii V., Syupnyckyj T., Pokhmurskii V. Iron-based coatings arc-sprayed with cored wires for applications at elevated temperatures // Surfase & Coatings Technology. – 2013. – 220. – P. 27-35.
5. 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 // Journal of Thermal Spray Technology. – 2013. – Vol. 22, Iss. 5. – P. 808-819.
6. Arc sprayed wear resistant coatings from iron-based cored wires as an alternative to hard chrome plating / H. Pokhmurska, M. Student, T. Stupnytskyi, V. Pokhmurskii, B. Wielage // Proc. conf.-exposition ITSC - 2014. – May 21-23, 2014. – Barcelona, Spain. – 9 p.
7. Гвоздецький В. Особливості газової корозії електродугових покриттів із порошкових дротів системи Fe-Cr-B-C-Al // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – Спец.вип. № 10, Т. 2. – С. 661-665.