

УДК 621.793

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НАПЛАВЛЕННЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ

Константинов В.М. (Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь)

Изучено влияние бора на коррозионную стойкость в кислых и щелочных средах наплавленных покрытий из борсодержащих сплавов на железной основе. Установлено экстремальное влияние, зависящее от легирующих элементов и структурного состояния сплава. Высокая коррозионная стойкость характерна для эвтектических структур, легированных хромом и никелем.

Введение

Проблема защиты от коррозии была и остается актуальной для большинства отраслей промышленности. Характерной и экономически очевидной тенденцией современного этапа развития упрочняюще-реновационных технологий является вытеснение импортных дорогостоящих никелевых самофлюсующихся порошковых сплавов более доступными сплавами на железной основе [1]. Однако есть области, где позиции никелевых покрытий до недавнего времени оставались незыблемыми. Это, в первую очередь, упрочнение деталей, работающих в условиях интенсивного коррозионного воздействия. Характерным примером являются быстро изнашиваемые детали химических и горно-обогачительных производств. Традиционно считается, что в этих условиях наплавочные сплавы на железной основе непригодны.

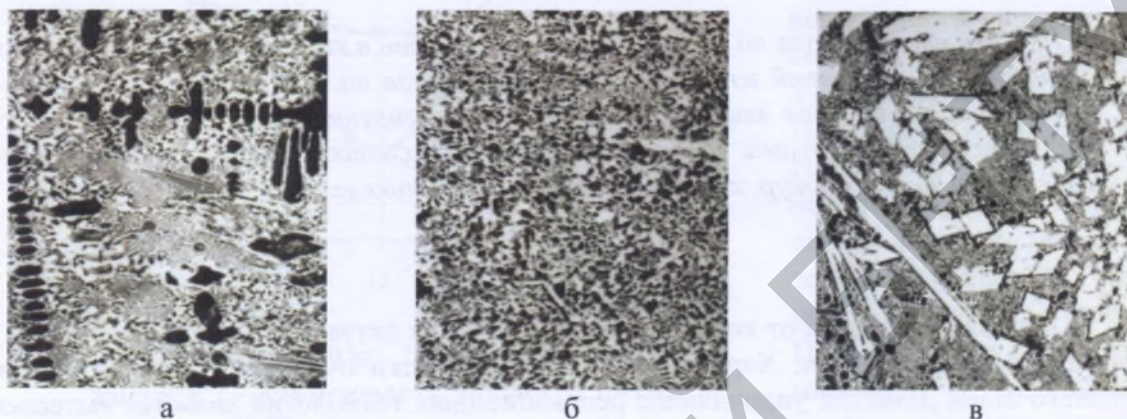
Выполненные ранее работы позволили значительно расширить технологические возможности получения наплавочных сплавов на железной основе, используя различные схемы легирования [1, 2]. Поэтому актуальным является анализ коррозионной стойкости наплавленных борсодержащих покрытий различного состава в технологических средах и определение путей повышения их коррозионной стойкости.

Результаты исследований

Общеизвестно, что коррозионная стойкость при прочих равных условиях зависит от природы основы сплава, параметров легирования и структурного состояния [3]. Традиционно высокая коррозионная стойкость Ni-сплавов обусловлена, в первую очередь, высокой пассивационной способностью основы сплава. В большинстве изученных коррозионных сред сплав ПГ-10Н01 демонстрирует высокую пассивационную способность и коррозионную стойкость (4-й балл коррозионной стойкости). Исключение составляет водный раствор азотной кислоты, в котором анализируемый сплав относится к группе малостойких (таблица 1). Очевидно, что железо, как основа сплава, существенно уступает никелю по коррозионной стойкости. Наиболее низкой коррозионной стойкостью характеризуются сплавы системы Fe – C – B. В большинстве изученных сред они являются малостойкими. Это обусловлено в первую очередь отсутствием в основе элементов, обеспечивающих самопассивирование сплава.

Как известно [4], наличие диффузионного боридного слоя на поверхности стальной детали повышает коррозионную стойкость в кислых средах неокислительного характера (серная, соляная кислота), что обусловлено торможением процесса анодного растворения. Аналогичный эффект авторы [5] наблюдали в щелочных средах. Анали-

зируемые в настоящей работе сплавы являются гетерогенными с ярко выраженными зонами доэвтектического, эвтектического и заэвтектического строения (рисунок) [1]. Поэтому их коррозионная стойкость отличается от стойкости гомогенных боридных слоев. Из всех изученных железо-бор-углеродистых сплавов минимальные коррозионные потери в щелочных средах и соляной кислоте отмечены у сплавов с минимальным содержанием углерода. Это хорошо согласуется с традиционными представлениями [3].



а – доэвтектический сплав, эвтектика и дендриты твердого раствора; б – сплав эвтектической концентрации; в – заэвтектический сплав, эвтектика и избыточные борсодержащие фазы

Рисунок – Типичные микроструктуры борсодержащих износостойких сплавов на железной основе, $\times 400$

Бор обеспечивает высокую износостойкость указанных сплавов. Поэтому закономерен интерес к влиянию бора на коррозионную стойкость. Для гетерогенных сплавов существенное влияние имеет соотношение анодных и катодных участков. Причем электрохимическая картина доэвтектического и заэвтектического сплава будут различны. Обнаружено экстремальное влияние бора на коррозионную стойкость борсодержащих сплавов [2]. Минимальная коррозионная стойкость соответствует эвтектическим сплавам, максимальная – заэвтектическим. Избыточные боридные фазы в этом случае являются катодными участками (рисунок в). Уменьшение количества анодных участков в структуре сплава способствует повышению коррозионной стойкости.

Легирование железобористых сплавов пассивирующими элементами способствует повышению коррозионной стойкости. Для щелочных сред (NaOH и NaCl) введение 4 % хрома переводит сплав в группу стойких. Дальнейшее повышение степени легированности весьма незначительно изменяет коррозионное поведение железобористых сплавов в указанных средах. В слабоагрессивных средах анализируемые сплавы разрушаются преимущественно равномерно, в отдельных случаях присутствуют коррозионные пятна.

Анализ результатов коррозионных испытаний в агрессивных средах (H_2SO_4 , HNO_3) свидетельствует о необходимости дополнительного легирования сплавов пассивирующими элементами, в первую очередь – хромом (таблица 1). Повышение содержания хрома более 18 % позволяет значительно повысить коррозионную стойкость сплавов в 10 %-ном растворе соляной кислоты, переводя их в группу стойких. Меньшее количество хрома в сплаве приводит к активной местной неравномерной и язвенной коррозии. В растворе серной кислоты хромоникелевое легирование железобористых сплавов несколько повышает коррозионную стойкость, переводя сплав из группы нестойких в группу малостойких.

Таблица 1 – Коррозионная стойкость наплавленных слоев в лабораторных коррозионных средах

Наплавленный сплав	Скорость коррозии [мм/год] за время испытаний, часов				Балл коррозионной стойкости по 10-балльной шкале	Тип коррозии*
	5	25	50	100		
30 %-ный раствор NaOH						
ПГ-10Н01	0,400	0,100	0,081	0,046	4	1
ПР-Х4Г2Р4С2Ф	0,085	0,060	0,050	0,038	4	1
ПР-Х14Ф6С3Р3	0,255	0,115	0,070	0,048	4	1
Сталь 12Х18Н9	0,027	0,0021	0,01	0,005	3	1
ГДЖВ+4%В	0,092	0,058	0,046	0,05	4	1
ПР-45Р4	0,260	0,148	0,132	0,121	6	2
ПР-Х18Н9Р4	0,150	0,071	0,046	0,025	4	1
ПР-06ХН28МДТР4	0,091	0,038	0,021	0,012	4	1
3 %-ный раствор NaCl						
ПГ-10Н01	0,298	0,081	0,064	0,029	4	1
ПР-Х4Г2Р4С2Ф	0,085	0,043	0,051	0,040	4	1
ПР-Х14Ф6С3Р3	2,390	0,639	0,399	0,206	6	2
Сталь 12Х18Н9	0,106	0,058	0,032	0,017	4	1
ПР-Х18Н9Р4	0,153	0,041	0,031	0,027	4	1
ПР-06ХН28МДТР4	0,280	0,200	0,110	0,060	5	1
10 %-ный раствор H ₂ SO ₄						
ПГ-10Н01	0,116	0,035	0,034	0,023	4	1
ПР-Х4Г2Р4С2Ф	42,471	88,951	76,861	62,612	10	2
ПР-Х14Ф6С3Р3	29,600	6,540	3,330	2,709	8	4
Сталь 12Х18Н9	1,200	0,283	0,147	0,083	3	1
ПР-Х18Н9Р4	18,200	8,725	4,007	3,900	8	10
ПР-06ХН28МДТР4	6,950	5,190	4,650	3,264	8	10
10 %-ный раствор HCl						
ПГ-10Н01	1,104	0,251	0,156	0,083	5	1
ПР-Х4Г2Р4С2Ф	5,190	2,607	2,700	4,078	8	2
ПР-Х14Ф6С3Р3	24,820	22,650	17,407	11,920	10	2
Сталь 12Х18Н9	1,100	0,600	0,410	0,300	6	1
ПР-Х18Н9Р4	2,590	0,610	0,336	0,180	6	1
ПР-06ХН28МДТР4	0,280	0,200	0,110	0,060	5	1
10 %-ный раствор HNO ₃						
ПГ-10Н01	2,950	9,575	6,213	4,309	8	10
ПР-Х4Г2Р4С2Ф	464,0	203,7	полное разрушение образца			
Сталь 12Х18Н9	0,132	0,037	0,019	0,009	3	1
ПР-Х18Н9Р4	121,5	84,330	61,220	39,430	10	10
ПР-06ХН28МДТР4	6,750	6,500	7,699	9,100	9	10

* 1 – сплошная коррозия; 2 – местная неравномерная коррозия; 4 – язвенная коррозия; 6 – поверхностная коррозия; 10 – избирательная коррозия

Следует отметить, что легирование 28 % хрома не дает ожидаемого эффекта. Сплав по-прежнему имеет 8-й балл коррозионной стойкости. Наиболее низкая коррозионная стойкость анализируемых сплавов в растворе азотной кислоты. Причем традиционное легирование хромом и никелем дает незначительный эффект. Негативным фактором является наличие ярко выраженной избирательной коррозии гетерогенных бористых сплавов, как на никелевой так и на железной основах.

В технологических средах нефтехимического производства легированные бористые сплавы на железной основе приближаются по коррозионной стойкости к сплавам на никелевой основе (таблица 2). Исключение составляет краситель искусственных волокон, в котором указанные сплавы являются малостойкими.

Таблица 2 – Коррозионная стойкость наплавленных слоев в технологических коррозионных средах нефтехимического производства

Материал наплавки	Скорость коррозии [мм/год] за время испытаний, часов				Балл коррозионной стойкости по 10-балльной шкале	Тип коррозии*
	5	25	50	100		
роданистый натрий NaSCN (раствор прядильного производства)						
ПГ-10Н01	0,261	0,104	0,068	0,133	6	2
Сталь 12Х18Н9	0,240	0,064	0,069	0,053	5	1
ПР-Х18Н9Р4	0,460	0,220	0,170	0,175	6	1
ПР-06ХН28МДТР4	1,000	0,250	0,146	0,196	7	1
водный раствор муравьиной и щавелевой кислот (краситель искусственных волокон)						
ПГ-10Н01	0,570	0,205	0,189	0,137	6	1
Сталь 12Х18Н9	0,150	0,045	0,025	0,014	4	1
ПР-Х18Н9Р4	3,080	1,900	1,660	1,790	8	6
ПР-06ХН28МДТР4	0,699	1,060	1,480	1,570	8	10
деметилформамид муравьиной кислоты HNON(CH ₃) ₂ (растворитель прядильного производства)						
ПГ-10Н01	0,396	0,106	0,066	0,036	4	1
Сталь 12Х18Н9	0,125	0,035	0,038	0,025	4	1
ПР-Х18Н9Р4	0,730	0,630	0,097	0,057	5	1
ПР-06ХН28МДТР4	0,380	0,093	0,170	0,102	6	1
*1 – сплошная коррозия; 2 – местная неравномерная коррозия; 4 – язвенная коррозия; 6 – подповерхностная коррозия; 10 – избирательная коррозия						

Введение бора в сплав 06ХН28МДТ, имеющий высокую коррозионную стойкость, переводит его в группу понижено стойких. Коррозионная стойкость бористых сплавов на железной основе в технологическом растворе серной кислоты является неудовлетворительной (таблица 3). Повышение электродного потенциала указанных сплавов в растворе ингибированной соляной кислоты свидетельствует о пассивировании поверхности сплава. Однако в этом случае наблюдается избирательная коррозия и фрагменты коррозионного растрескивания. Отметим, что никелевые сплавы в указанной технологической среде так же подвержены язвенной и точечной коррозии. В изученных технологических средах (таблица 3) никелевые бористые сплавы на железной и никелевой основе имеют близкие антикоррозионные свойства и относятся к группе стойких (4,5 балл коррозионной стойкости). Потенциометрические измерения подтверждают высокую пассивационную способность хромоникелевых бористых сплавов в щелочных технологических средах.

Анализ результатов проведенного комплекса исследований и литературных данных позволил сформулировать ряд особенностей коррозионного поведения борсодержащих сплавов на железной основе [6].

Гетерогенизация структуры сплава в результате легирования бором снижает коррозионную стойкость сплава. Степень этого снижения зависит от ряда факторов: электрохимической картины сплава, наличия пассивирующих и депассивирующих легирующих элементов типа коррозионной среды, структурного состояния сплава и качества наплавленного слоя.

Таблица 3 – Коррозионная стойкость наплавленных слоев в технологических средах

Характеристика технологической среды	ПГ-10К01		ПГ-10Н01		ПР-Х18Н9Р4	
	скорость коррозии, г/м ² ·г – 1					
	стационарный потенциал сплавов (г/м ² ·г)/эВ – 2					
	1	2	1	2	1	2
технологическая серная кислота, 27,8 %, 24,5 °С	0,078	+0,010	0,097	-0,041	10,57	-0,179
ингибированная соляная кислота 21,9 %, 26 °С	0,231	+0,004	0,346	+0,037	0,334	-0,06
каустик 428 г/л ед. NaOH, 42 °С	0,0019	-0,560	0,0022	-0,573	0,019	-0,924
хлористый натрий 312,4 г/л, 60 °С	0,052	-0,175	0,051	-0,060	0,048	-0,062

Для всех изученных борсодержащих сплавов на железной основе влияние углерода является отрицательным. В слабоагрессивных щелочных средах железо-боруглеродистые сплавы корродируют быстрее, чем аналогичные сплавы без бора. В то же время сплавы системы Fe – В с минимально возможным содержанием углерода демонстрируют удовлетворительную коррозионную стойкость (4 балл). Это обусловлено изменением электрохимической картины борсодержащего сплава с углеродом и низкой коррозионной стойкостью бороцементита. Для хромоникелевых борсодержащих сплавов на железной основе отрицательное влияние углерода проявляется еще более ярко. Увеличение содержания углерода в сплаве с 0,12 % до 0,24 % приводит к снижению коррозионной стойкости в хлорсодержащих средах (HCl, NaCl) в 2,1-3,3 раза. Причины этого аналогичны ситуации в хромоникелевых сталях [3].

Легирование борсодержащего сплава традиционными пассивирующими элементами позволяет повысить его коррозионную стойкость. Для слабоагрессивных сред достаточно 4 % хрома (ПР-Х4Г2Р4С2Ф). Обеспечение коррозионной стойкости в растворах кислот требует более существенного легирования хромом и никелем. Следует признать, однако, что для работы в растворах серной и особенно азотной кислот эти сплавы не пригодны вследствие ярко выраженной избирательной коррозии. Наиболее рациональным является легирование сплава хромом и никелем по схеме 18-9 (18 % Cr, 9 % Ni). Дальнейшее увеличение количества этих элементов не дает ожидаемого существенного эффекта вследствие гетерогенности сплава.

Регулирование структурного состояния сплава термической обработкой позволяет улучшить коррозионную стойкость за счет уменьшения гетерогенности. Закалка боридных хромоникелевых сплавов повышает коррозионную стойкость в 10 %-ном растворе H₂SO₄ в 6 раз. При этом избирательная коррозия сплава уменьшается. Аналогичный эффект получен при скоростном охлаждении наносимого слоя. С этих позиций способы наплавки, обеспечивающие максимальный градиент температур (плазменная, лазерная), являются предпочтительными.

Влияние бора на коррозионную стойкость анализируемых сплавов противоречиво. С одной стороны, обеспечивая самофлюсование сплава при наплавке, бор способствует получению качественного беспористого слоя, что само по себе способствует повышению коррозионной стойкости. Это особенно актуально для гетерогенных покрытий, для которых даже незначительные дефекты становятся очагами катастрофического коррозионного разрушения. Следует отметить так же позитивное влияние бора на стойкость нержавеющей сталей против межкристаллитной коррозии (МКК), обусловленной рафинирующим действием боридной эвтектики и измельчением структуры. По данным разных источников оптимальным в этом случае является содержание бора 0,4-0,5 %

[7, 8]. В наших экспериментах наличие МКК так же зафиксировано не было. С другой стороны, гетерогенизация сплава при легировании бором обуславливает снижение коррозионной стойкости. С этой точки зрения уменьшение площади анодных участков сплава при увеличении количества избыточных боридов способствует повышению коррозионной стойкости.

Заключение

Бор оказывает экстремальное влияние на коррозионную стойкость наплавленных покрытий на железной основе. Это обусловлено структурным состоянием сплава и наличием пассивирующих элементов. Наиболее высокая коррозионная стойкость в исследованных технологических кислых и основных жидких средах характерна для заэвтектических концентраций бора для хромоникелевых износостойких наплавов на железной основе.

Список использованных источников

1. **Пантелеенко, Ф.И.** Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них / Ф.И. Пантелеенко. – Минск: УП «Технопринт», 2001. – 300 с.
2. **Ворошнин, Л.Г.** Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО / Л.Г. Ворошнин, Ф.И. Пантелеенко, В.М. Константинов. – 2-е изд. – Минск: УП «Технопринт», 2002. – 175 с.
3. **Химушин, Ф.Ф.** Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. – М.: Metallurgiya, 1967. – 798 с.
4. **Ворошнин, Л.Г.** Антикоррозионные диффузионные покрытия / Л.Г. Ворошнин. – Минск: Наука и техника, 1981. – 296 с.
5. **Зорин, А.А.** Исследование коррозионного и электрохимического поведения борированных сталей / А.А. Зорин, О.В. Каспарова, Н.И. Хохлов // Защита металлов. – 1989. – Т. 25, № 3. – С. 390-398.
6. **Пантелеенко, Ф.И.** Пути повышения коррозионной стойкости плазменных слоев из самофлюсующихся сплавов на железной основе / Ф.И. Пантелеенко, В.М. Константинов, О.П. Штемпель // Машиностроение: сб. науч. тр. / Под ред. И.П. Филонова. – Минск: Технопринт, 2002. – С. 226-232.
7. **Медовар, Б.И.** Аустенитно-боридные стали и сплавы для сварных конструкций / Б.И. Медовар, Н.И. Пинчук, Л.В. Чекотило. – Киев: Наукова думка, 1970. – 145 с.
8. **Дергач, Т.А.** Влияние бора на структуру и стойкость против МКК аустенитной нержавеющей стали / Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин // Защита металлов. – 1989. – Т. 25, № 3. – С. 498-502.

Konstantinov V.M.

Corrosion resistance of wearproof hard faced coatings made of boron containing alloys on the ferrous base

The article considers the boron influence on corrosion resistance of hard faced coatings made of boron containing alloys on the ferrous base in acid and alkaline media. The extreme influence was established subjected to alloying elements and alloy structure. It was shown that a high corrosion resistance is typical for hypereutectic structures alloyed with nickel and chromium.

Поступила в редакцию 13.05.2014 г.