

УДК 669.14

Ткаченко Ф. К., Ефременко А. В.

ВКЛАД СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ИЗНОС СТАЛЕЙ И ЧУГУНОВ ПРИ УДАРНОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ АБРАЗИВА В ПУЛЬПЕ

Известно, что изнашиванию в коррозионно-активной среде свойственно резкое увеличение скорости износа относительно «сухих» условий испытаний. Это явление носит название трибокоррозионного синергизма [1], и оно связано с взаимно усиливающим влиянием параллельно протекающих процессов деформации поверхности и электрохимической коррозии [2, 3]. Трибокоррозионный синергизм является одной из главных причин ускоренного изнашивания рабочих органов различного оборудования, используемого для ударного измельчения минералов в пульпе – смеси воды (ее растворов) с частицами измельчаемого материала. Определение величины синергетического эффекта, выяснение влияния свойств испытуемого материала на синергизм в конкретных условиях изнашивания представляет значительный интерес для исследователей, поскольку позволяет оценить целесообразность того или иного технологического подхода в достижении высокой долговечности металлоизделий [4, 5]. Несмотря на большое количество работ по данной тематике [2–7], недостаточно освещенными остаются вопросы влияния микроструктурного фактора и среды пульпы на величину синергетического эффекта в условиях ударно-абразивно-коррозионного воздействия.

Целью данной работы является оценка синергетического эффекта при ударно-абразивном изнашивании сталей и чугунов в пульпе различного состава.

Исследовали стали Ст 3, 40Х, 75ХГС, 100ХГС, 20Х13, 08Х18Н9, Х12Ф, 110Г13, 75Х6Г7, 25Х15Г8 и чугуны ИЧ260Х10Г2, ИЧ230Х17Г2, ИЧ230Х29Г2. Сталь Ст 3 находилась в отожженном состоянии, стали 110Г13, 75Х6Г7, 25Х15Г8, 08Х18Н9 подвергали закалке от 1100 °С, остальные сплавы – закалке и отпуску при 200 °С (стали 100ХГС и Х12Ф закаливали от 1000 и 1175 °С для получения аустенитно-мартенситной структуры). Испытания проводили в лабораторной мельнице диаметром 300 мм. Вместе с образцами в нее загружали на 35 об. % абразив (электрокорунд) и заливали воду (водный раствор) для получения пульпы с 40 % жидкой фазы по массе. Испытания длительностью 5 ч проводили в водных растворах NaOH и H₂SO₄ с различным водородным показателем: pH = 1; 1,5; 2; 5; 7; 10; 14. После испытаний определяли потерю массы с единицы площади поверхности образцов.

Коррозионную стойкость сплавов качественно оценивали по величине комбинационного потенциала ($E_{комб}$) и коррозионного тока в гальванической паре «сплав – медь» в дистиллированной воде. Кроме того, определяли потери металла от коррозии в «стационарных» (в отсутствие износа) условиях, соответствовавших испытаниям на износ по продолжительности, количеству образцов и абразива, химическому составу и количеству жидкости, частоте ее замены в ходе испытания.

При оценке величины ударно-абразивно-коррозионного износа (I), на первый взгляд, логичным представляется применение аддитивного подхода, состоящего в том, что контакт металлической поверхности с двумя агрессивными средами – абразивной и коррозионно-активной – должен сопровождаться суммированием результатов этого контакта в виде механического (т. е. связанного с деформацией металла абразивными частицами) износа ($I_{мех}$) и потерь от электрохимической коррозии (C):

$$I = I_{мех} + C. \quad (1)$$

Указанный подход является упрощенным, поскольку он не учитывает эффекты взаимодействий названных выше агрессивных сред, проявляемые лишь при их совместном воздействии на металлическую поверхность. Результаты испытаний, приведенные в табл. 1, показывают, что переход от «сухих» испытаний к испытаниям в пульпе приводит к росту износа на десятки и сотни процентов (в зависимости от сплава), что можно было бы объяснить

лишь электрохимической коррозией. В то же время, потери от «стационарной» коррозии составляют для разных сплавов от 0 до 0,40 % от износа – в щелочной и нейтральной средах, и от 0 до 17 % – в кислой среде. Становится очевидным, что при изнашивании имел место трибокоррозионный синергизм (S), приводящий к значительно более разрушительным последствиям, чем общая коррозия, протекающая в «стационарных» условиях:

$$I = I_{\text{мех}} + C + S. \quad (2)$$

Таблица 1

Удельная потеря массы ($\text{г/мм}^2, \times 10^5$) после изнашивания (числитель) и коррозии (знаменатель) исследованных сплавов в пульпе с различной величиной рН

Сплав («сухой» износ)	рН пульпы						
	14	10	7	5	2	1,5	1
Ст 3 (5,51)	10,26/ 0,05	11,01/ 0,02	11,28/ 0,02	9,19/ 0,01	10,55/ 0,05	11,40/ 0,08	15,44/ 0,27
40Х (4,10)	5,83/ 0,02	6,25/ 0,02	6,51/ 0,03	4,91/ 0,01	5,82/ 0,04	6,53/ 0,06	7,85/ 0,23
75ХГС (3,80)	4,76/ 0,02	5,73/ 0,03	6,33/ 0,07	5,12/ 0,04	5,71/ 0,09	5,19/ 0,12	7,17/ 0,29
100ХГС (3,61)	4,28/ 0,03	5,00/ 0,02	5,14/ 0,01	4,00/ 0,01	4,75/ 0,06	4,65/ 0,09	5,95/ 0,30
20Х13 (3,89)	3,77/ 0,01	3,91/ 0,01	3,95/ 0,00	3,82/ 0,00	4,34/ 0,01	4,35/ 0,02	6,92/ 0,98
08Х18Н9 (4,62)	5,02/ 0,02	4,99/ 0,01	5,05/ 0,01	4,63/ 0,00	5,53/ 0,00	6,02/ 0,04	7,32/ 0,02
Х12Ф (3,84)	3,92/ 0,01	4,08/ 0,00	4,01/ 0,00	3,62/ 0,00	4,38/ 0,01	4,44/ 0,04	6,20/ 0,93
110Г13 (4,31)	5,66/ 0,07	6,74/ 0,06	6,94/ 0,02	6,24/ 0,03	6,67/ 0,09	6,93/ 0,15	8,89/ 1,08
75Х6Г7 (3,90)	4,20/ 0,03	4,50/ 0,03	4,80/ 0,00	4,76/ 0,01	5,01/ 0,01	5,33/ 0,01	8,65/ 0,38
25Х15Г8 (5,40)	4,70/ 0,02	4,95/ 0,01	5,20/ 0,00	4,92/ 0,00	5,20/ 0,02	5,98/ 0,01	15,45/ 0,88
ИЧ260Х10Г2 (4,56)	4,85/ 0,01	5,60/ 0,01	6,35/ 0,01	5,15/ 0,01	5,36/ 0,04	5,55/ 0,05	8,59/ 0,70
ИЧ230Х17Г2 (4,24)	4,58/ 0,04	5,01/ 0,02	5,44/ 0,00	5,43/ 0,00	5,37/ 0,02	5,15/ 0,04	10,35/ 1,75
ИЧ230Х29Г2 (5,55)	4,74/ 0,0	5,26/ 0,01	5,77/ 0,00	4,87/ 0,00	5,26/ 0,00	5,54/ 0,01	16,81/ 0,99

Трибокоррозионный синергизм включает в себя различные эффекты взаимодействия, ведущую роль в которых могут играть как механическое разрушение, так и коррозия. Механическое разрушение может стимулировать коррозию за счет следующих эффектов:

а) разрушение («срыв») абразивными частицами защитной пассивирующей пленки, что способствует анодной деполяризации и активизирует анодное растворение металла;

б) деформация поверхности металла. Поскольку деформация протекает с большими скоростями и локализуется в тонких слоях, эти слои подвергаются значительной структурно-термической активации. В результате резко снижается потенциал и скачкообразно возрастает коррозионный ток между деформированным и недеформированным участками поверхности, а также между участками с разной степенью деформации. Известно явление ускорения коррозии приложением напряжений, однако в данном случае следует говорить о «коррозии при изнашивании». Поскольку коррозию можно рассматривать как механизм пассивации

(т. е. перехода деформированных слоев металла из активированного в термодинамически стабильное состояние), «коррозия при изнашивании» должна протекать со скоростями, превышающими скорость и общей коррозии (в стационарных условиях), и «коррозии под напряжением». В пользу этого говорят данные о температурных «вспышках» в ультратонких поверхностных слоях в контакте с абразивными частицами [6], и о резком повышении коэффициентов диффузии и самодиффузии в деформированных микроучастках металла [8]; все это ускоряет как адсорбцию ионов и молекул из окружающей среды, так и химические реакции формирования защитных пассивирующих пленок. С увеличением активации поверхности (в случае ее пониженной твердости) следует ожидать формирования более толстых и рыхлых пленок, что, в конечном итоге, интенсифицирует износ образца;

в) закрепление («шаржирование») абразивных частиц в поверхности образцов при изнашивании. Фрагментирование этих частиц, а также неметаллических включений (сульфидов, оксидов, силикатов) приводит к возникновению кислородных или водородных (в зависимости от рН пульпы) концентрационных ячеек [7]. Работа ячеек вызывает активное образование анодных участков с формированием питтингов, а накопление продуктов коррозии в питтингах – к возникновению и развитию «фреттинг-трещин».

Электрохимическая коррозия может облегчать механическое разрушение за счет:

а) перевода металла поверхности в фазовые состояния (оксиды, гидроксиды), требующие меньших энергетических затрат при разрушении абразивом;

б) водородного охрупчивания катодных участков, на которых протекает восстановление и моляризация атомарного водорода (при водородной деполяризации).

Определенный вклад в синергизм вносят поверхностные эффекты. Вещества пульпы и продукты изнашивания могут по-разному влиять на поверхностную энергию металла. Если вещества проявляют гидрофильные свойства, то реализуется эффект Ребиндера, заключающийся в облегчении деформации и разрушения приповерхностных слоев. Адсорбция молекул воды и растворенных в ней веществ на стенках, возникающих при деформации микротрещин, способствует их раскрытию путем снижения поверхностной энергии стенок, а также за счет «расклинивающего» давления на стенки трещин [8].

В то же время, если при коррозии возникают плотные, прочно связанные с основой пленки, затрудняющие выход дислокаций на поверхность, то растет деформационное упрочнение поверхности при изнашивании [4]. Также, формирование пассивирующих пленок с текстурированным (по трению) строением снижает силу трения абразива по металлу [4]. Согласно [2], продукты коррозии при определенных условиях снижают абразивный износ. Образованием пассивирующих пленок на поверхности стали UNS S32760 авторы [3] объясняют снижение износа при переходе от испытаний в 3,5 %-м водном растворе NaCl к испытаниям в дистиллированной воде. Таким образом, в ряде случаев синергетический эффект имеет отрицательный знак, т. е., способствует уменьшению износа.

Необходимо также учитывать влияние пульпы на механику взаимодействия абразива с поверхностью образцов. Вязкая среда пульпы замедляет скорость образцов и кусков абразивного материала в мельнице, гасит их энергию, в результате чего меньше энергии затрачивается непосредственно на процесс изнашивания. Кроме того, вода играет роль смазки, уменьшая коэффициент трения абразива по металлу. Поэтому наличие пульпы снижает «механическую» составляющую износа относительно износа при «сухом» измельчении ($I_{сyx}$):

$$I_{мех} = I_{сyx} \cdot (I - k_n), \quad (3)$$

где k_n – понижающий коэффициент, связанный с «механическим» влиянием пульпы.

Таким образом, синергизм механического разрушения и коррозии носит интегральный характер, в котором очень сложно вычленивать долю каждого из синергетических эффектов. Суммарную синергию можно оценить как:

$$S = I - I_{сyx} \cdot (I - k_n) - C. \quad (4)$$

В целом, выражение (4) соответствует методике, изложенной в американском стандарте ASTM G119-93 [1]. Данный стандарт предусматривает также разделение общего синергетического эффекта на составляющие с определением влияния коррозии на механическое разрушение и механического разрушения – на коррозию. Это требует измерений коррозионного тока, протекающего через образец непосредственно в процессе изнашивания. В условиях вращения мельницы и свободного перемещения в ней образцов проведение таких измерений не представляется возможным, поэтому в данной работе ограничились расчетом общего синергетического эффекта по выражению (4).

Коэффициент k_n находится сопоставлением результатов изнашивания сплавов как в «сухих» условиях, так и в пульпе, в которой полностью исключается электрохимическая коррозия. В первом приближении этот коэффициент можно определить по данным об износе сплавов с высокой коррозионной стойкостью. К таковым среди исследованных сплавов относятся 08X18H9, 25X15Г8 и ИЧ230Х29Г2, характеризующиеся максимальными значениями $E_{комб}$ и минимальными величинами коррозионного тока. При переходе от «сухого» помола к помолу в наименее коррозионно-активной среде с $pH = 14$ произошло снижение износа в стали 25X15Г8 на 12,9 % и в чугуне ИЧ230Х29Г2 – на 14,6 %. В стали 08X18H9, напротив, износ увеличился на 7,8 %, что можно объяснить ее низкой твердостью, а, следовательно, – сильной деформационной активацией поверхности, интенсифицирующей «коррозию при изнашивании». С учетом данных для 25X15Г8 и ИЧ230Х29Г2 приняли k_n равным 0,138.

После расчета синергии по выражению (4) определили ее долю в общем износе сплавов ($S\zeta$): $S\zeta = (S/I) \cdot 100$ %. Как следует из рис. 1, при $pH = 14$ синергия в стали 25X15Г8 и чугуне ИЧ230Х29Г2 оказывается практически подавленной, благодаря их высокой коррозионной стойкости. В то же время, для стали 08X18H9 доля синергии в общем износе составила 20,7 %, что объясняется пониженной ударно-абразивной износостойкостью, облегчающей структурно-термическую активацию поверхности стали. Для других высокохромистых сплавов доля S при $pH = 14$ не превышает 20 %. В низколегированных сталях эта величина прогнозируемо возрастает до 27,3–54 %. Здесь пониженным уровнем $S\zeta$ выделяются стали 75ХГС и 100ХГС, обладающие высоким сопротивлением деформации поверхности абразивом. Изменение pH в интервале от 14 до 7 слабо отражается на динамике $S\zeta$ высокохромистых сталей, чугуна ИЧ230Х17Г2, сталей Ст 3 и 110Г13Л. Стали 40Х, 75ХГС, 100ХГС и чугуны ИЧ260Х10Г2, ИЧ230Х29Г2 реагируют на изменение водородного показателя более активно. При $pH = 5$ отмечается существенное снижение $S\zeta$ для большинства сплавов, связанное, очевидно, с наличием наиболее благоприятных условий для пассивации поверхности.

При испытаниях в резко кислой пульпе ($pH = 1$) во всех исследованных сплавах (за исключением 110Г13Л) наблюдается скачок $S\zeta$ предположительно связанный с депассивирующим влиянием среды. Наибольших величин относительно $pH = 2$ он достигает в чугуне ИЧ230Х29Г2 (622,3 %) и стали 25X15Г8 (535,4 %). В стали Х12Ф прирост $S\zeta$ минимален среди всех высокохромистых сталей (30,6 %). Самые низкие темпы прироста синергетической доли износа имеют стали Ст 3 и 110Г13Л (23,8 и 7,2 %, соответственно). В стали 100ХГС прирост $S\zeta$ (28,4 %) в 1,1 и 2,4 раза ниже, чем в сталях Х12Ф и 40Х13, имевших наиболее высокую износостойкость в пульпах с $pH > 1$.

Полученные результаты показывают, что в интервале $pH = 1,5–10$ доля синергии в общем износе сплавов определяется, в основном, их коррозионной стойкостью. На это указывают достаточно высокие значения коэффициента корреляции $S\zeta$ с $E_{комб}$ и низкие значения коэффициента корреляции $S\zeta$ со стойкостью к механическому износу, оцениваемому величиной $(I_{сух})^{-1}$ (табл. 2). При испытаниях в пульпе с $pH = 1$ ситуация кардинально меняется: возрастает коэффициент корреляции $S\zeta$ с $(I_{сух})^{-1}$, а корреляция с $E_{комб}$ снижается почти до нуля. Для низколегированных сталей синергия в основном определяется «механической» износостойкостью (K_3) и слабо – уровнем $E_{комб}$ (K_4). Таким образом, если пульпа и состав сплава способствуют образованию продуктов коррозии в виде плотных защитных пленок,

синергизм слабо зависит от степени структурно-термической активации поверхности абразивными частицами. В средах, препятствующих формированию таких пленок, определяющим для синергии становится способность сплава сопротивляться ударно-абразивному износу.

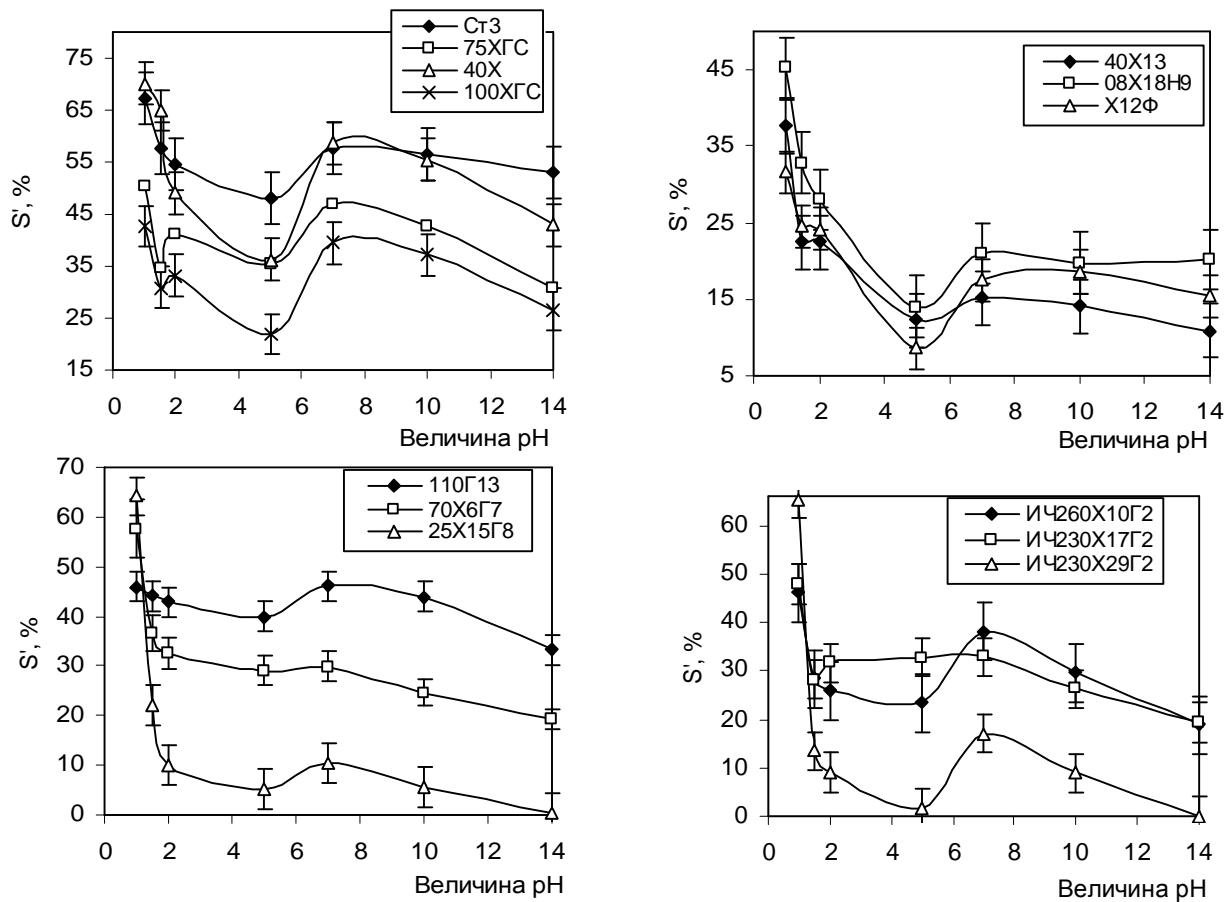


Рис. 1. Вклад синергии в общий износ сплавов в зависимости от рН пульпы

Таблица 2

Корреляция S с $E_{комб}$, $(I_{сух})^{-1}$, $(I_{сух})^{-1}$ для низколегированных сталей, $E_{комб}$ для низколегированных сталей

Коэффициент парной корреляции S с:	Тип раствора (пульпы)						
	pH = 14	pH = 10	pH = 7	pH = 5	pH = 2	pH = 1,5	pH = 1
$E_{комб} - K_1$	-0,78	-0,83	-0,84	-0,88	-0,80	-0,63	-0,13
$(I_{сух})^{-1} - K_2$	-0,58	0,23	0,17	0,15	0,28	0,09	-0,57
$(I_{сух})^{-1}$ (н/л стали) - K_3	0,89	0,71	0,63	0,87	0,82	0,54	0,62
$E_{комб}$ (н/л стали) - K_4	-0,38	-0,07	-0,02	-0,54	-0,30	0,15	0,03

Представляло интерес выяснить, насколько зависит синергетический эффект от сопротивления сплавов механическому износу и коррозии. Эти два фактора можно оценить по величине коэффициентов относительной механической износостойкости и коррозионной стойкости – $e_{мех}$ и $e_{кор}$, соответственно. Данные коэффициенты находили, как:

$$e_{мех} = (I_{сух})_{эт} / (I_{сух})_i; \quad e_{кор} = (E_{комб})_{эт} / (E_{комб})_i, \quad (5)$$

где $(I_{сух})_i$, $(E_{комб})_i$ и $(I_{сух})_{эт}$, $(E_{комб})_{эт}$ – значения для i -го сплава и эталона (Ст 3).

Обработкой полученных результатов с помощью пакета анализа данных Microsoft Excel установлено, что доля синергии в общем износе сплавов с высокой степенью достоверностью (при коэффициенте детерминации $R^2 = 0,91-0,97$) описывается выражением:

$$S\dot{c} = A(e_{\text{мех}})^{-1} + B(e_{\text{кор}})^{-1}. \quad (6)$$

Коэффициенты A и B выражения (6) отражают влияние слагаемых на синергетический эффект. Как следует из рис. 2, при $\text{pH} = 14-7$ коррозионная стойкость превосходит по влиянию механическую износостойкость в 5,2–39,9 раза, а при $\text{pH} = 5$ – в 110,7 раза. В этом интервале pH действует эффективный фактор – защитные пленки, – который нивелирует различия сплавов в склонности к структурно-термической активации при ударно-абразивном разрушении поверхности. В средах с меньшим pH по мере развития дипассивации этот фактор перестает действовать, и влияние механической износостойкости резко возрастает, становясь доминирующим (в 7,2 раза) по сравнению с коррозионной стойкостью. По этой причине в резко кислой среде $\text{pH} = 1$ сталь 100ХГС имеет меньший синергетический эффект, чем такие высокохромистые сплавы как, 75Х6Г7, 25Х15Г8, 08Х18Н9, ИЧ230Х17Г2, ИЧ230Х29Г2.

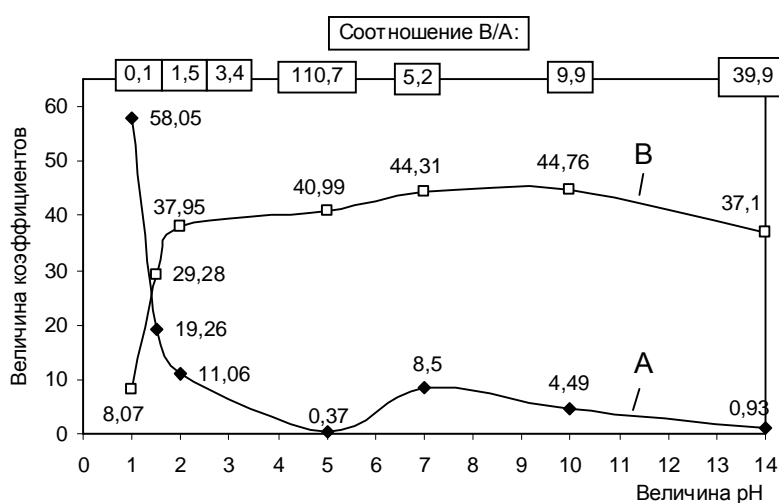


Рис. 2. Изменение коэффициентов A и B выражения (6) в зависимости от pH пульпы

ВЫВОДЫ

При ударно-абразивно-коррозионном изнашивании имеет место трибокоррозионный синергизм, вклад которого в общий износ варьируется в зависимости от химического состава сплава и pH пульпы от 0 до 70 %. При $\text{pH} = 1,5-14$ синергия определяется, главным образом, коррозионной стойкостью сплавов, а при $\text{pH} < 1,5$ – их сопротивлением механическому изнашиванию. Это необходимо учитывать при выборе сплавов для быстроизнашивающихся металлоизделий, что является дальнейшим направлением исследований в данной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM G119-93. Standard Guide for Determining Synergism between Wear and Corrosion. ASTM Handbook. – 1998. – P. 529–534.
2. Ferrer F. A study of abrasion-corrosion of AISI 304L austenitic stainless steel in saline solution using acoustic emission technique / F. Ferrer, H. Idrissi, H. Mazille, P. Fleischman, P. Labeuw // NDT & E International. – 2000. – V. 33 (6). – P. 363–371.
3. Bello J. O. Synergistic effects of micro-abrasion-corrosion of UNS S30403, S31603 and S32760 stainless steels / J. O. Bello, R. J. K. Wood, J. A. Wharton // Wear. – 2007. – V. 263. – P. 149–159.
4. Batchelor A. W. Predicting synergism between corrosion and abrasive wear / A. W. Batchelor, G. W. Stachowiak // Wear. – 1998. – V. 123. – P. 281–291.
5. Grant A. G. The evaluation of tribo-corrosion synergy for WC-Co hardmetals in low stress abrasion / A. G. Grant, M. G. Gee, A. T. May // Wear. – 2004. – V. 256. – P. 500–516.
6. Fox P. G. Review : Mechanically initiated reactions in solids / P. G. Fox // J. Mater. – Sci. – 1975. – V. 10. – P. 340–360.
7. Moore J. J. Factors affecting wear in tumbling mills: influence of composition and microstructure / J. J. Moore, P. Perez, A. Gangopadhyay, J. F. Eggert // Int. J. of Min. Processing. – 1988. – V. 22. – P. 313–343.
8. Костецкий Б. И. Надежность и долговечность машин / Б. И. Костецкий, И. Г. Носовский, Л. М. Бершадский, Ю. П. Караулов. – К. : Техника, 1975. – 408 с.