



Обработка металлов

(технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallor



Коррозионные свойства покрытий из самофлюсующихся порошков, полученных методом детонационного напыления

Вячеслав Сирота^{a, *}, Дмитрий Прохоренков^b, Антон Чуриков^c, Даниил Подгорный^d,
 Наталия Алфимова^e, Андрей Коннов^f

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, ул. Костюкова, 46, г. Белгород, 308012, Россия

^a  <https://orcid.org/0000-0003-4634-7109>,  zmas36@mail.ru; ^b  <https://orcid.org/0000-0002-6455-8172>,  bstu-cvt-sem@yandex.ru;
^c  <https://orcid.org/0000-0002-1829-2676>,  churikov.toni@mail.ru; ^d  <https://orcid.org/0000-0001-7435-5005>,  dan_podgor@mail.ru;
^e  <https://orcid.org/0000-0003-3013-0829>,  alfimovan@mail.ru; ^f  <https://orcid.org/0009-0009-3245-0747>,  andrekonnov555@yandex.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.793.75

История статьи:

Поступила: 07 мая 2025
 Рецензирование: 06 июня 2025
 Принята к печати: 24 июня 2025
 Доступно онлайн: 15 сентября 2025

Ключевые слова:

Детонационное напыление
 Коррозионные свойства покрытий

Финансирование

Исследования выполнены в рамках Комплексного проекта №30/22 от 12.10.22 г. в рамках Соглашения № 075-11-2025-026 от 27 февраля 2025 года «Создание высокотехнологичного производства композиционных режущих элементов машин и теплового оборудования для переработки продукции сельскохозяйственной отрасли».

Благодарности

Исследования выполнены на оборудовании Центра высоких технологий БГТУ им В. Г. Шухова.

АННОТАЦИЯ

Введение. В работе представлены результаты комплексного исследования коррозионных свойств инновационных покрытий на основе самофлюсующихся никель-хром-бор-кремниевых сплавов (ПР-НХ17СР4), модифицированных 10 % наночастиц карбида бора (B_4C) и полученных методом детонационного напыления. Актуальность исследования обусловлена острой необходимостью разработки новых высокоэффективных материалов для защиты критически важного оборудования, работающего в экстремальных условиях морской среды, химически агрессивных растворов и при повышенных температурах. Особое внимание уделено детальному анализу влияния B_4C на механизмы коррозионного разрушения, формирование защитных пассивирующих слоев и взаимосвязь между микроструктурой и функциональными свойствами покрытий. **Цель работы:** комплексная оценка влияния 10%-й добавки B_4C на коррозионную стойкость, микроструктуру и механические свойства покрытий в сравнении с базовым сплавом ПР-НХ17СР4 и коммерческим аналогом ВСНГН-85, широко применяемым в промышленности. **Методы исследования.** Покрытия наносили на подложки из стали 40Г методом детонационного напыления с использованием многокамерной кумулятивной установки МКДУ. Для всесторонней характеристики покрытий применяли современные аналитические методы: сканирующую электронную микроскопию (СЭМ Mira 3) с энергодисперсионным анализом и рентгенофазовый анализ (XRD, дифрактометр ARL X'TRA) с количественной оценкой фазового состава методом Ритвельда. Коррозионные испытания проводили в 3,5%-м растворе NaCl, имитирующем морскую среду, с использованием потенциостатических измерений и электрохимической импедансной спектроскопии на потенциостате-гальваностате SmartStat PS-10-4. Для оценки глубины коррозионного поражения применяли конфокальную лазерную микроскопию (Lext OLS5000) с разрешением 10 нм. **Результаты и обсуждение.** Установлено, что введение 10 % B_4C приводит к формированию уникальной многослойной структуры покрытия с содержанием аморфной фазы до 12,3 % и способствует образованию пассивирующих оксидов хрома (Cr_2O_3) и бора (B_2O_3). Электрохимические измерения показали рекордно низкую скорость коррозии – 0,0014 мм/год, что на порядок меньше, чем у базового сплава (0,021 мм/год), и в 30 раз ниже, чем у коммерческого аналога ВСНГН-85 (0,041 мм/год). Модифицированное покрытие демонстрирует исключительно высокое поляризационное сопротивление (215 ± 25 Ом·см²) и минимальную пористость ($0,6 \pm 0,1$ %). Микротвердость составила 680 ± 40 НВ, что существенно превышает характеристики базового сплава (520 ± 30 НВ) и обусловлено образованием дисперсных частиц NiB_2 . Методами XRD и ЭДС подтвержден каталитический эффект B_4C , способствующий более полному переходу кремния в силицид никеля (NiSi). Разработанные покрытия обладают уникальным сочетанием высокой коррозионной стойкости, износостойкости и адгезионной прочности. Полученные результаты позволяют рекомендовать данную технологию для создания защитных покрытий ответственных узлов оборудования в нефтегазовой отрасли, судостроении и энергетике. Перспективы дальнейших исследований связаны с оптимизацией состава порошков и параметров напыления для различных эксплуатационных условий, включая повышенные температуры и комбинированные нагрузки.

Для цитирования: Коррозионные свойства покрытий из самофлюсующихся порошков, полученных методом детонационного напыления / В.В. Сирота, Д.С. Прохоренков, А.С. Чуриков, Д.С. Подгорный, Н.И. Алфимова, А.В. Коннов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2025. – Т. 27, № 3. – С. 151–165. – DOI: 10.17212/1994-6309-2025-27.3-151-165.

*Адрес для переписки

Сирота Вячеслав Викторович, канд. физ.-мат. наук
 Белгородский государственный технологический университет
 им. В.Г. Шухова,
 ул. Костюкова, 46,
 308012, г. Белгород, Россия
 Тел.: +7 904 539-14-08, e-mail: zmas36@mail.ru

Современные износостойкие покрытия из самофлюсующихся сплавов на основе никеля широко применяются в промышленности [1]. Однако при эксплуатации в агрессивных средах, таких как морская вода или химически активные

Введение

растворы, эти покрытия подвергаются не только механическому воздействию, но и коррозионному разрушению. При этом скорость коррозии может существенно влиять на их износостойкость и долговечность, приводя к преждевременному выходу деталей из строя и существенным экономическим потерям [2–4].

Актуальность настоящей работы заключается в необходимости комплексного изучения коррозионного поведения износостойких покрытий, поскольку их традиционная оценка ограничивается в основном механическими характеристиками, такими как твердость и сопротивление истиранию [5–8]. Однако даже высокопрочные покрытия (например, на основе карбидов вольфрама или бора) могут терять свои эксплуатационные свойства из-за коррозионных процессов, развивающихся в границах между частицами или в порах [9–12]. Особенно важно исследовать кинетику коррозии, так как она определяет не только срок службы покрытия, но и его взаимодействие с подложкой, что в итоге влияет на общую работоспособность системы [13–15].

В настоящем исследовании для нанесения покрытий использовался детонационный метод напыления, который обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с альтернативными технологиями. Ключевыми преимуществами детонационного метода являются высокая скорость частиц (до 2500 м/с), что обеспечивает лучшее сцепление покрытия с подложкой и уменьшает пористость [16]; меньший нагрев напыляемого материала, снижающий риск нежелательных фазовых превращений и окисления [17]; возможность точного контроля параметров процесса, включая состав газовой смеси и энергию взрыва, что позволяет оптимизировать структуру и свойства покрытия [18].

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования полученных результатов при разработке новых износ- и коррозионноустойчивых покрытий для оборудования нефтегазовой отрасли, судостроения и энергетики, работающего в экстремальных условиях. Научная новизна исследования заключается в установлении количественных зависимостей между содержанием карбида бора, параметрами детонационного напыления и коррозионной стойкостью никель-хром-бор-кремниевых покрытий, что ранее не освещалось в литературе в таком объеме.

Целью настоящей работы являлась оценка скорости коррозии износостойких покрытий на основе самофлюсующегося сплава ПР-НХ17СР4 и его модифицированного аналога с добавкой карбида бора.

Были поставлены следующие **задачи**:

– провести механическое смешение самофлюсующегося порошка ПР-НХ17СР4 с 10 % карбида бора (B_4C) и оценить однородность распределения частиц;

– сравнить гранулометрический состав и насыпную плотность исходных порошков и полученной смеси;

– исследовать микроструктуру покрытий методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (XRD);

– провести электрохимические испытания (потенциостатические измерения, импедансную спектроскопию) в 3,5%-м растворе NaCl;

– сопоставить коррозионное поведение покрытий ПР-НХ17СР4, ПР-НХ17СР4+10% B_4C и коммерческого аналога ВСНГН-85.

Методика исследований

Для проведения исследований в качестве подложки использовали пластины размером 40×40×5 мм из конструкционной стали марки 40Г, химический состав которой соответствует требованиям ГОСТ 1050–2013. Спектральный анализ, выполненный на оптико-эмиссионном спектрометре «ИСКРОЛАЙН 100» (Россия), подтвердил соответствие стали заявленной марке. Содержание основных легирующих элементов: 0,40 % углерода, 0,25 % кремния, 0,78 % марганца с суммарным содержанием серы и фосфора не более 0,03 % каждого.

Подготовка поверхности образцов подложки включала в себя тщательную пескоструйную обработку кварцевым песком фракции $1,0 \pm 0,2$ мм при давлении сжатого воздуха 0,6 МПа.

Для нанесения покрытий использовали многокамерную кумулятивную детонационную установку МКДУ (БГТУ им. В. Г. Шухова, Россия). Особенностью данной установки является наличие двухкамерной системы с фокусирующей линзой, что позволяет достигать скорости частиц до 2500 м/с. Установка оснащена прецизионной системой подачи газовой смеси и автоматизированной системой контроля параметров

процесса. Состав газовой смеси: пропан-бутан/кислород/воздух в соотношении 13/57/30 об. %. Параметры процесса были оптимизированы на основе предыдущих исследований авторов [19, 20].

В качестве напыляемых материалов использовали три вида порошков. Основным материалом – самофлюсующийся порошок ПР-НХ17СР4 производства ОАО «ПОЛЕМА» (Россия). Для приготовления смеси на основе вышеуказанного самофлюсующегося порошка выбрали карбид бора марки F1200 производства ООО «Промхим» (Россия). Введение 10 вес. % карбида бора осуществляли методом механического смешения в планетарной монмельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) при скорости вращения 200 об/мин в течение 120 минут. Равномерность распределения частиц карбида бора в порошке ПР НХ17СР4 подтверждали визуально по изображениям в обратно отраженных электронах (рис. 1, з). В качестве эталонного материала использовался коммерческий порошок ВСНГН 85 производства компании ООО «ТЦ Техникорд» (Россия). Этот материал был выбран как типичный представитель износостойких покрытий, широко применяемых в промышленности. Элементный состав исходных порошков был исследован методом энергодисперсионной микроскопии, форма частиц установлена по результатам съёмки электронной микроскопии, насыпную плотность определяли при помощи градуированного цилиндра. Результаты исследования исходных порошков представлены в табл. 1.

На рис. 1 показан внешний вид исходных порошков и приготовленной смеси.

Для подготовки образцов к исследованию микроструктуры и коррозионных свойств использовали прецизионный отрезной станок

IsoMet 5000 (Buehler, Германия) и шлифовально-полировальный станок MetaServ 250 (Buehler, Германия). Заключительную обработку шлифов осуществляли алмазным шлифовальным диском Carat 3 мкм («Лабортек», Россия).

Оценку пористости проводили по шлифам покрытий в программно-аппаратном комплексе «Анализатор SIAMS 800». Контроль толщины нанесенных покрытий осуществляли ультразвуковым толщиномером 45MG (Olympus, Япония).

Гранулометрический состав исходных порошков и смеси определяли с помощью анализатора гранулометрического состава порошков Analysette 22 NanoTec Plus (Fritsch, Германия), результат отображен на рис. 2.

Исследование полученных покрытий проводили с использованием комплекса современных аналитических методов, позволяющих всесторонне оценить их структурные и функциональные свойства. Микроструктурные исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе Mira 3 (Tescan, Чехия), оснащенной системой энергодисперсионной спектроскопии X-Max 50 с программным обеспечением AZtec (Oxford Instruments, Великобритания). SE- и BSE-изображения и анализ элементного состава получали при ускоряющем напряжении 15 кВ и рабочем расстоянии 15 мм. Данные ЭДС обрабатывали с использованием специализированного программного обеспечения AZtec.

Оценку пористости проводили по анализу СЭМ-изображений шлифов покрытий с видимым полем 1000 мкм в программном обеспечении ImageJ.

Фазовый состав покрытий исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL X'TRA с Cu-K α излучением

Таблица 1

Table 1

Характеристики исходных порошков Characteristics of the initial powders

Марки порошков	Элементный состав, вес. %							Форма частиц	Насыпная плотность, г/см ³
	C	Cr	Si	B	Fe	W	Ni		
ПР-НХ17СР4	1,0	17,1	4,1	3,6	4,8	–	Ост.	Сферическая	4,1 ± 0,2
ПР-НХ17СР4+10%B ₄ C	3,1	15,0	3,5	11,1	4,3	–	Ост.	Смесь сферических и угловатых	3,9 ± 0,2
ВСНГН-85	5,3	2,5	0,6	0,55	0,4	79,8	Ост.	Агломерированная	7,0 ± 0,2

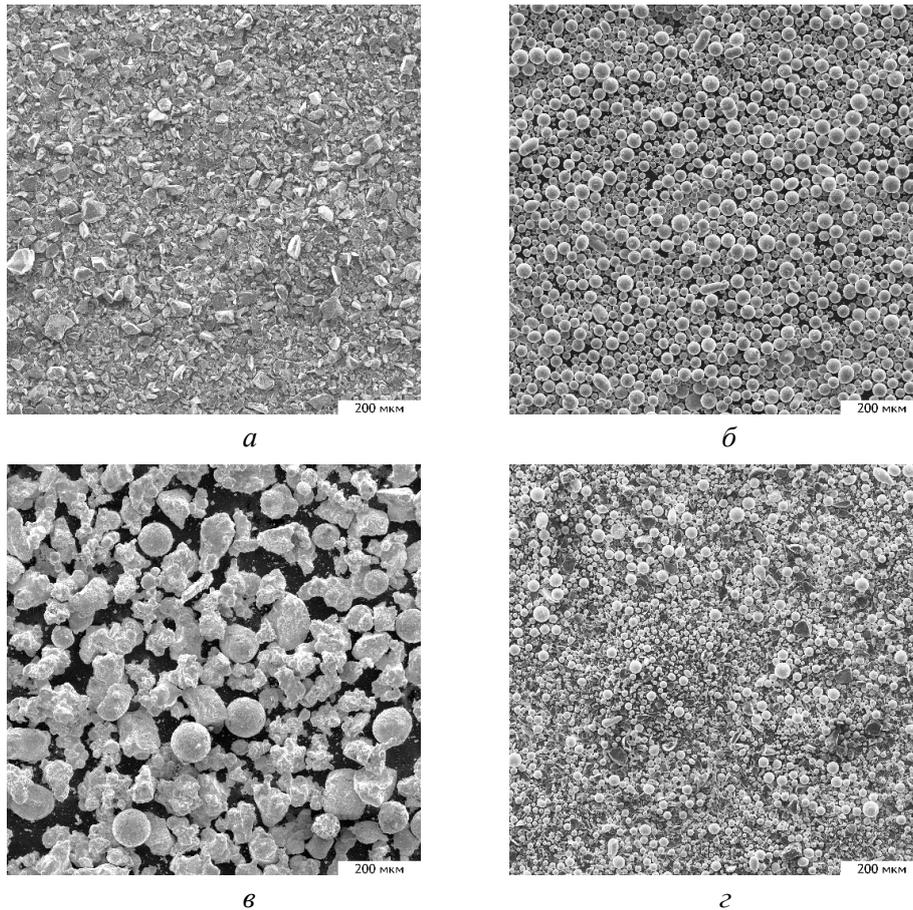


Рис. 1. Микрофотографии исходных порошков и смеси:
а, б, в – SE-изображения порошков B_4C , ПР-НХ17СР4 и ВСНГН-85 соответственно; *г* – BSE-изображение смеси ПР-НХ17СР4+10% B_4C

Fig. 1. Micrographs of the initial powders and mixture:
a, б, в – SE images of B_4C , NiCrBSi (PR-NKh17SR4), and NiCr/WC (VSNGN-85) powders, respectively; *г* – BSE image of the NiCrBSi (PR-NKh17SR4)+10 wt.% B_4C mixture

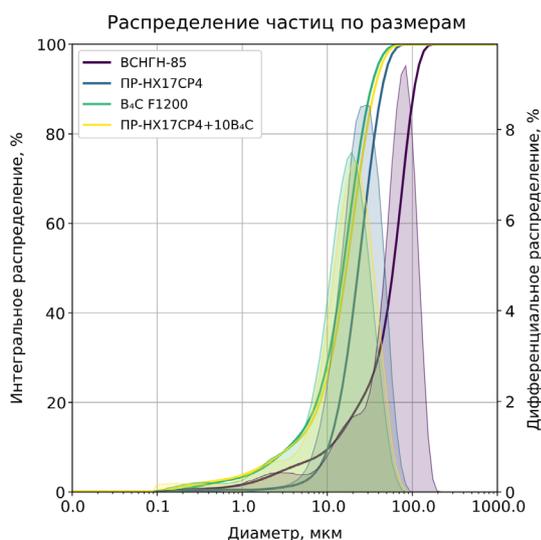


Рис. 2. Гранулометрический состав исходных порошков и смеси

Fig. 2. Particle size distribution of the initial powders and mixture

($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Измерения выполнялись в режиме θ - 2θ -сканирования в диапазоне углов $10^\circ \dots 90^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем экспозиции 1 с в точке. Идентификация фаз осуществлялась по базе данных PDF-2 Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Коррозионные испытания проводили в трех-электродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата-гальваностата SmartStat PS-10-4. В качестве рабочего электролита применяли 3,5%-й раствор хлорида натрия ($pH = 6,8 \pm 0,2$), приготовленный из реактива квалификации «ч.д.а.» и дистиллированной воды. Электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный электрод – графитовый.

Программа электрохимических исследований включала в себя несколько последовательных этапов. Первоначально измеряли по-

тенциал разомкнутой цепи (ПРЦ) в течение 60 минут до достижения стационарного состояния (± 10 мВ/10 мин). Затем выполняли импедансную спектроскопию в частотном диапазоне от 50 кГц до 10 МГц с амплитудой переменного сигнала 10 мВ. Полученные спектры Найквиста аппроксимировали эквивалентными электрическими схемами с использованием скрипта `impedance.py` [21]. Далее записывали поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме со скоростью сканирования 1 мВ/с в диапазоне от -300 мВ относительно стационарного потенциала до 1,2 В относительно хлорсеребряного электрода либо до достижения плотности тока 10 мА/см². Особое внимание уделяли анализу тафелевских участков анодной и катодной ветвей для определения кинетических параметров коррозионного процесса. Для каждого образца проводили не менее трех параллельных измерений с последующей статистической обработкой результатов.

После коррозионных испытаний поверхность образцов исследовали методом электронной микроскопии. Для оценки глубины коррозионного проникновения применялся конфокальный лазерный микроскоп с вертикальным разрешением 10 нм.

Механические испытания включали в себя измерение микротвердости по Виккерсу на твердомере NEXUS 4504-IMP (INNOVATEST, Нидерланды) при нагрузке 1 кг и времени выдержки 15 с. Для каждого образца выполняли не менее 10 измерений с последующим исключением грубых погрешностей по критерию Стьюдента.

Результаты и их обсуждение

Комплексное исследование микроструктуры покрытий выявило существенные различия

между изученными составами (табл. 2). Покрытие на основе самофлюсующегося порошка ПР-НХ17СР4 демонстрировало характерную слоистую структуру с четко выраженными границами между отдельными напыленными частицами (рис. 3, а). Средний размер структурных элементов составлял 10...30 мкм, что соответствует гранулометрии исходного порошка. Пористость, определенная методом количественного анализа изображений, не превышала $0,7 \pm 0,1$ %, причем основная часть пор располагалась на межчастичных границах.

Введение 10 % карбида бора привело к существенному изменению микроструктуры (рис. 3, б). При сохранении среднего размера структурных элементов и пористости на том же уровне (см. табл. 2) наблюдается качественное изменение границ между отдельными напыленными частицами.

ЭДС-анализ показал насыщение межзеренных границ бором и общее содержание бора близкими к заложенному (рис. 4). При этом содержание частиц карбида бора существенно ниже, чем в исходной смеси. Это косвенно свидетельствует о частичном разложении карбида бора и активном взаимодействии бора с другими компонентами покрытия в процессе. Рентгенофазовый анализ также показал наличие аморфного пика и уширение основания пика никеля, что подтверждает образование твердых растворов в большем количестве по сравнению с покрытием ПР-НХ17СР4 (рис. 5). Для обработки данных и количественного фазового анализа применяли метод Ритвельда, реализованный в программном обеспечении Match3, который позволяет учитывать перекрытие пиков и влияние микроструктурных факторов.

Покрытие ВСНГН-85 отличается характерной «островковой» структурой с четко выражен-

Таблица 2

Table 2

Структурные характеристики исследованных покрытий
Structural characteristics of the studied coatings

Параметр	ПР-НХ17СР4	ПР-НХ17СР4 +10%B ₄ C	ВСНГН-85
Средняя толщина, мкм	410 ± 15	390 ± 40	430 ± 30
Пористость, %	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,3
Твердость HV ₁	520 ± 30	680 ± 40	1250 ± 120

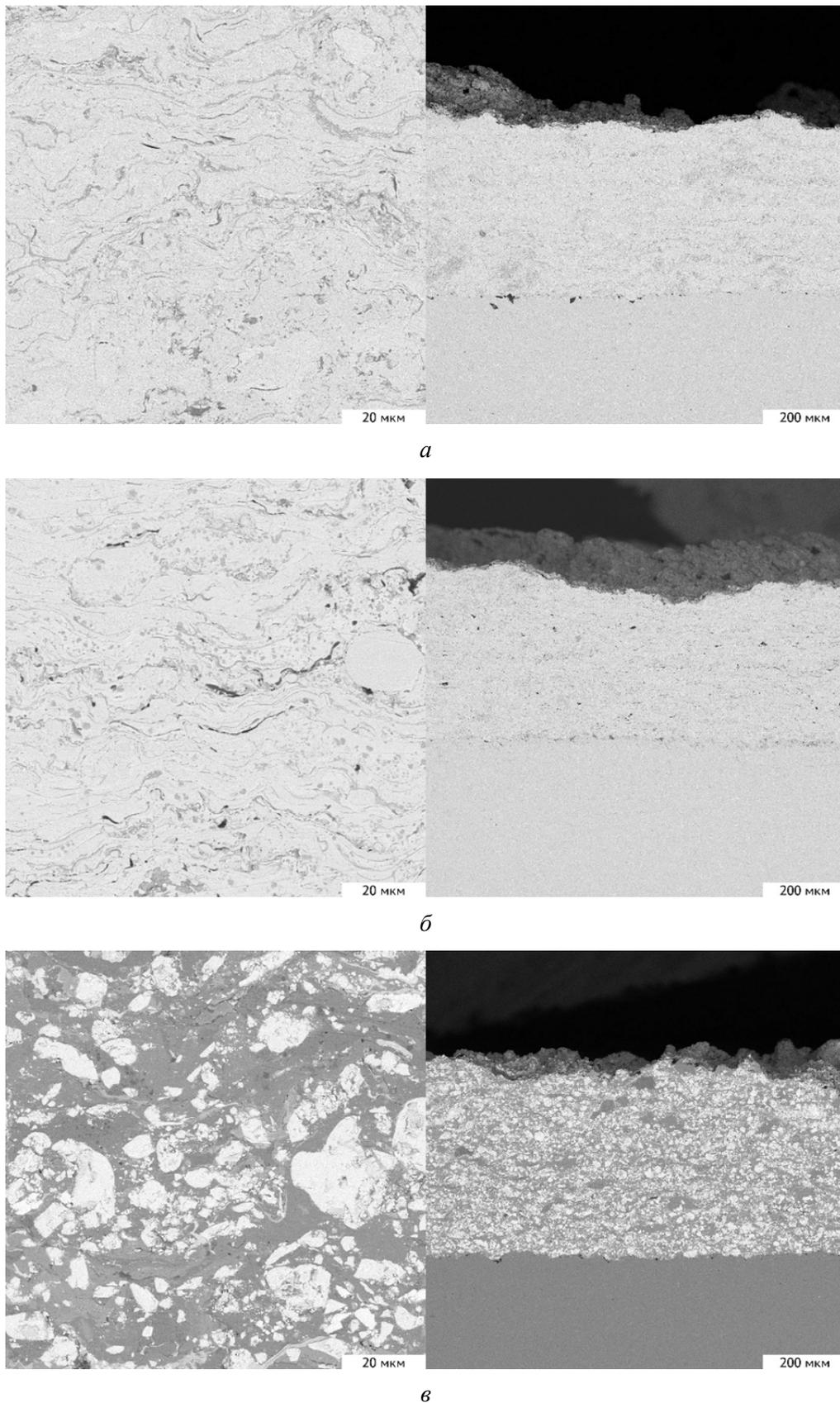


Рис. 3. СЭМ-изображения микроструктуры поперечных срезов покрытий:
 а – ПР-НХ17СР4; б – ПР-НХ17СР4+10%В₄С; в – ВСНГН-85

Fig. 3. SEM images of the cross-sectional microstructure of the coatings:
 а – NiCrBSi (PR-NKh17SR4); б – NiCrBSi (PR-NKh17SR4)+10 wt.% B₄C; в – NiCr/WC
 (VSNGN-85)

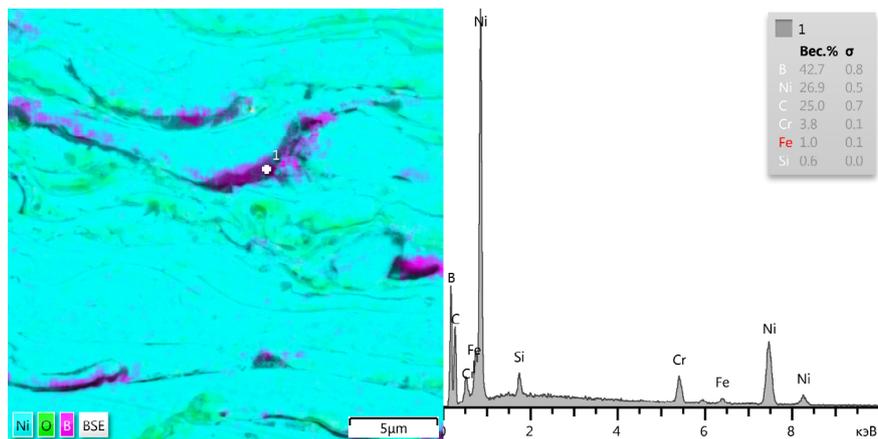


Рис. 4. ЭДС поперечного шлифа ПР-НХ17СР4+10%B₄C

Fig. 4. EDS mapping of the cross-section of NiCrBSi (PR-NKh-17SR4)+10 wt.% B₄C

Рентгеновские дифрактограммы образцов

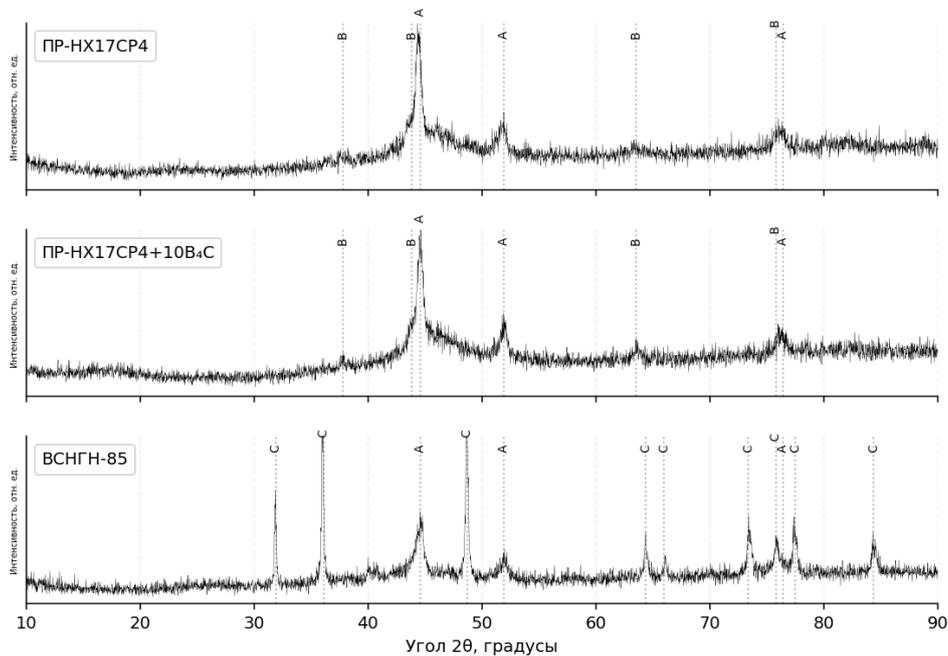


Рис. 5. Дифрактограммы исследованных покрытий:

A – Fm-3m ($a = 0,350 \pm 3$ нм) (твердые растворы внедрения и замещения на основе никеля; B – Fm-3m ($a = 0,414 \pm 3$ нм) интерметаллиды; C – P-6m2 ($a = 0,291$ нм, $c = 0,284$ нм) – карбид вольфрама

Fig. 5. XRD patterns of the studied coatings:

A – Fm-3m ($a = 0.350 \pm 0.003$ nm) Solid solutions of interstitial and substitutional types based on nickel; B – Fm-3m ($a = 0.414 \pm 0.003$ nm) Intermetallic compounds; C – P-6m2 ($a = 0.291$ nm, $c = 0.284$ nm) – Tungsten carbide (WC)

ными частицами карбида вольфрама в никелевой матрице (см. рис. 3, в). Рентгенофазовый анализ также показал острые пики карбида вольфрама на фоне размытых пиков, соответствующих твердым растворам на основе никеля.

Результаты электрохимических исследований продемонстрировали существенное влияние состава покрытий на их коррозионное поведение в 3,5%-м растворе NaCl. Потенциометрические измерения выявили существенные

различия в значениях потенциалов коррозии (рис. 7, а). Наиболее благородный потенциал (-250 ± 30 мВ) зафиксирован для покрытия ПР-НХ17СР4+10%В₄С, что свидетельствует о его повышенной термодинамической устойчивости.

Анализ поляризационных кривых (рис. 6) показал, что покрытие с карбидом бора характеризуется минимальным током коррозии ($0,8 \pm \pm 0,02$ мкА/см²), что на порядок ниже, чем у базового состава ($6,5 \pm 0,2$ мкА/см²). Импедансная спектроскопия подтвердила формирование плотной защитной пленки на поверхности модифицированного покрытия, о чем свидетельствуют высокие значения поляризационного сопротивления (215 ± 25 кОм·см²) и низкие значения постоянной фазового элемента (45 ± 5 мкФ·см⁻²·сⁿ⁻¹).

По поляризационным кривым в полулогарифмических координатах определены тафелевские наклоны для анодной и катодной реакций

(рис. 6), по которым произведен расчет плотностей тока и потенциалов коррозии (см. табл. 3). Полученные параметры показали, что покрытие с добавлением карбида бора характеризуется минимальным током коррозии ($0,8$ мкА/см²), это на порядок ниже, чем у базового состава ПР-НХ17СР4 ($6,5$ мкА/см²) и покрытия ВСНГН-85 ($13,9$ мкА/см²).

Исследования импеданса покрытий в водном растворе, содержащем 3,5 % NaCl, продемонстрировали, что для всех изученных покрытий данные хорошо соответствуют эквивалентной электрической схеме Рэндлса – Эршлера (рис. 7). В этой схеме *CPE* (элемент постоянной фазы) описывает емкость двойного электрического слоя, *Rct* – сопротивление переносу заряда, а *ZW* – импеданс Варбурга, связанный с диффузионными процессами. Типичный годограф включает участок полуокружности, который быстро переходит в наклонную прямую (диффузионный импеданс) уже в высокочастотной области. При этом для ВСНГН-85 наблюдается несколько перегибов, связанных с наличием крупных неоднородных фаз (карбид вольфрама и связка).

Данные электрохимической импедансной спектроскопии покрытий и подложки с наложенными линиями аппроксимации с использованием эквивалентной схемы Рэндлса – Эршлера представлены на рис. 8 в виде годографов Найквиста. Параметры аппроксимации (табл. 3) подтвердили формирование плотной защитной пленки на поверхности покрытия ПР-НХ17СР4+10%В₄С, о чем свидетельствуют высокие значения поляризационного сопротивления и низкие значения постоянной фазового эле-

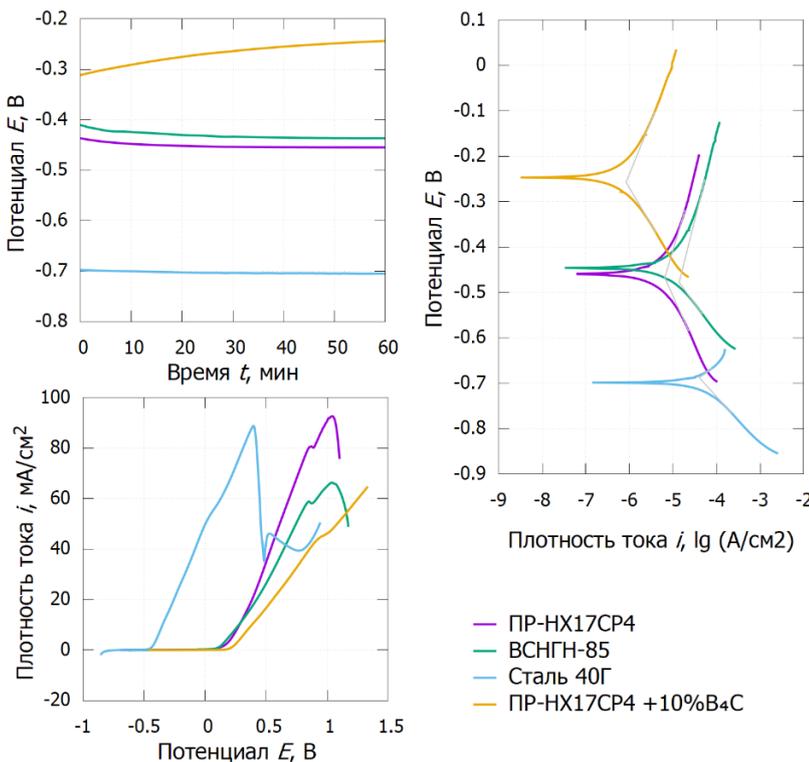


Рис. 6. Кинетика установления потенциала разомкнутой цепи (слева сверху); поляризационные кривые линейной вольтамперометрии (слева снизу); поляризационные кривые в полулогарифмических координатах (справа) в водном растворе, содержащем 3,5 % NaCl. Данные потенциалов указаны относительно хлорсеребряного электрода

Fig. 6. Kinetics of the open circuit potential (OCP) establishment (left top); linear polarization curves (bottom left); and Tafel plots (right) in an aqueous solution containing 3.5 % NaCl. Potential data are given relative to a silver/silver chloride (Ag/AgCl) electrode

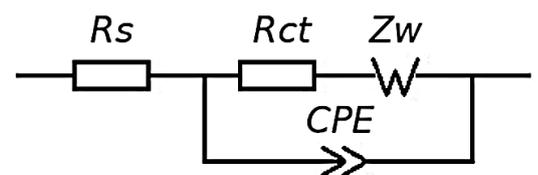


Рис. 7. Эквивалентная электрическая схема Рэндлса – Эршлера

Fig. 7. Randles-Ershler equivalent circuit

Параметры коррозионного поведения в 3,5%-м NaCl
Corrosion behavior parameters in 3.5% NaCl

Параметр	Сталь 40	ПР-НХ17СР4	ПР-НХ17СР4+10%B ₄ C	ВСНГН-85
$E_{кор}$ (отн. ХСЭ), мВ	-690 ± 15	-470 ± 10	-260 ± 10	-480 ± 12
$i_{кор}$, мкА/см ²	$40,2 \pm 1,5$	$6,5 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,02$	$13,9 \pm 0,4$
R_{ct} , кОм·см ²	$0,4 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,8$	$66,4 \pm 5,2$	$3,1 \pm 1,0$
Q_{CPE} , мкФ·см ⁻² ·с ⁿ⁻¹	0,3	600	240	1100
n	1	0,63	0,66	0,6

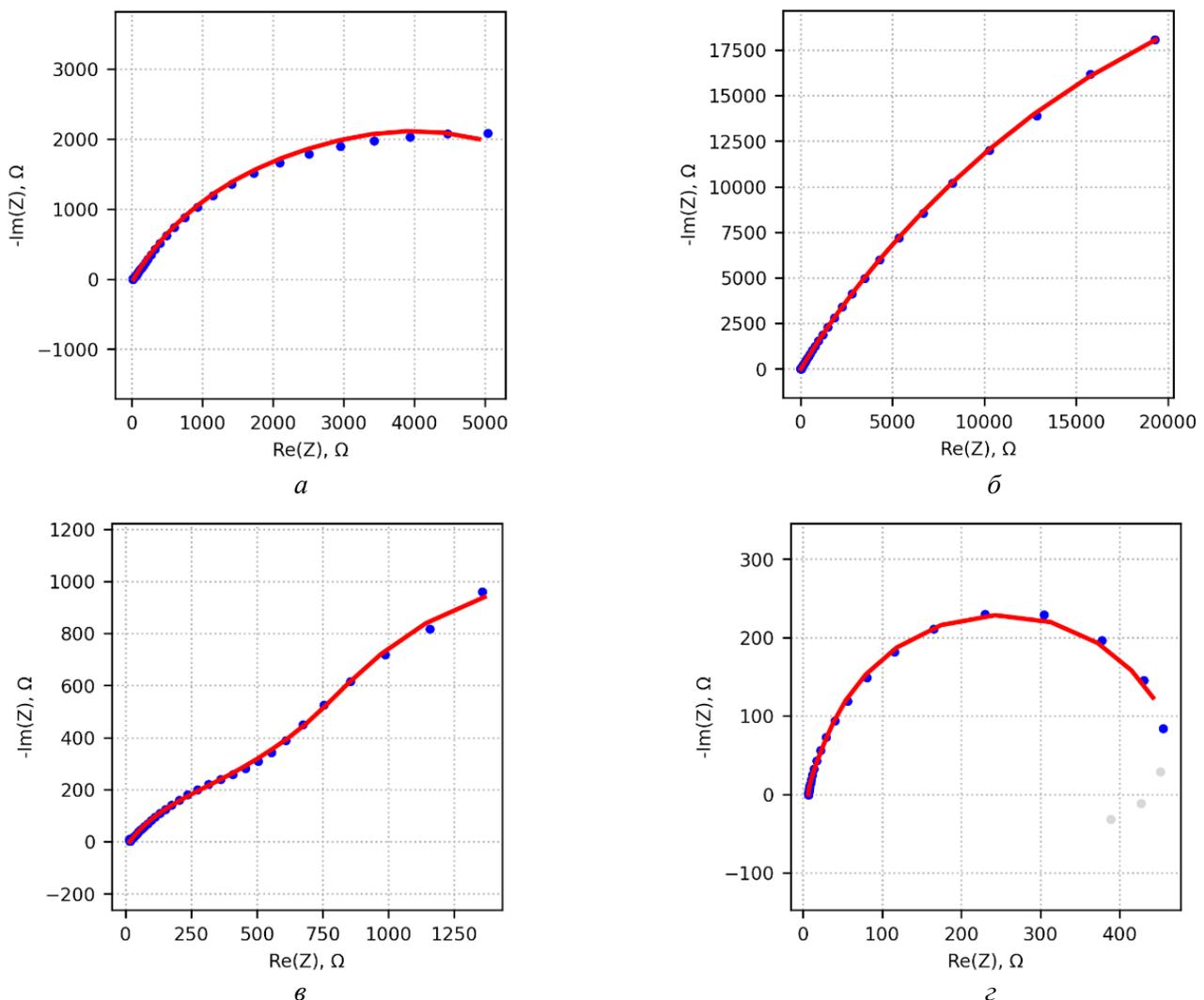


Рис. 8. Годографы Найквиста покрытий в водном растворе, содержащем 3,5 % NaCl, вблизи стационарного потенциала в диапазоне частот от 50 кГц до 10 МГц:

a – ПР-НХ17СР4; b – ПР-НХ17СР4+10%B₄C; c – ВСНГН-85; d – сталь 40Г

Fig. 8. Nyquist plots of coatings in an aqueous solution containing 3.5% NaCl near the stationary potential in the frequency range from 50 kHz to 10 MHz:

a – NiCrBSi PR-NKh17SR4); b – NiCrBSi (PR-NKh17SR4)+10 wt.% B₄C; c – NiCr/WC (VSNGN-85); d – 0.4% C-Mn

мента. Низкий показатель степени исследуемых покрытий (0,6...0,7) указывает на неоднородность и пористость покрытий, что согласуется с микроструктурой (см. рис. 3). При этом для покрытия ПР-НХ17СР4+10%B₄C этот параметр выше остальных, т. е. указывает на более высокую однородность и меньшую пористость.

После коррозионных испытаний поверхность покрытий исследовалась методами электронной микроскопии (рис. 9).

На покрытии ПР-НХ17СР4+10%B₄C наблюдалась неглубокая, преимущественно поверхностная коррозия, в то время как на эталонном покрытии ВСНГН-85 отмечались многочисленные глубокие коррозионные поражения металлической связки по границам частиц карбида вольфрама.

Выводы

1. Проведенное исследование позволило всесторонне оценить коррозионные свойства покрытий из самофлюсующихся порошков, полученных методом детонационного напыления. Результаты показали, что введение 10 % карбида бора в состав самофлюсующегося сплава ПР-НХ17СР4 существенно улучшает коррозионную стойкость покрытия.

2. Модифицированное покрытие демонстрирует наиболее благородный потенциал коррозии (-260 ± 10 мВ) и минимальный ток коррозии ($0,8 \pm 0,02$ мкА/см²), что свидетельствует о его высокой термодинамической устойчивости и кинетической стабильности в агрессивной среде. Эти показатели значительно превосходят характеристики как базового сплава ПР-НХ17СР4, так и коммерческого покрытия ВСНГН-85.

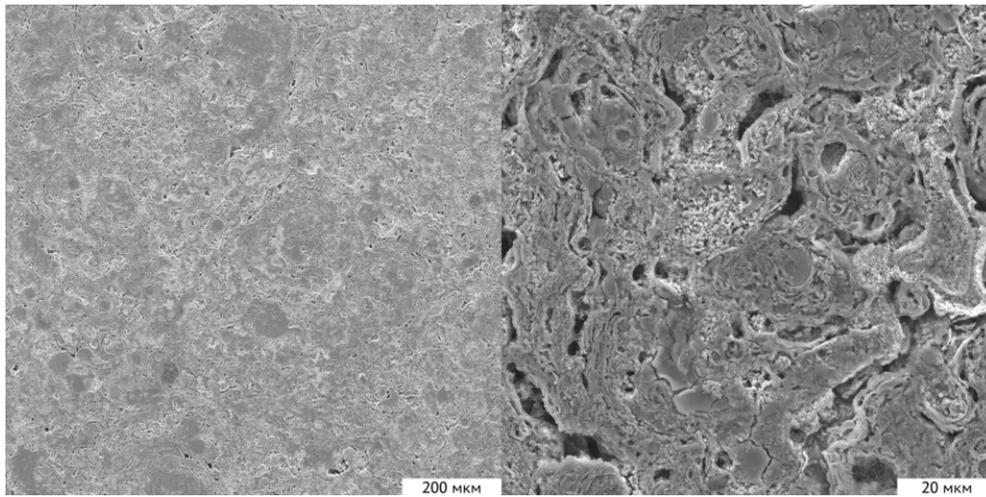
3. Микроструктурный анализ выявил, что карбид бора способствует формированию плотной многослойной защитной системы, включающей в себя внешний пассивирующий слой на основе оксидов хрома и бора, основную матрицу с диспергированными частицами NiB₂, а также увеличение объема фазы NiSi. Такая структура не только снижает пористость покрытия, но и обеспечивает эффективную защиту от развития общей и щелевой коррозии.

4. Импедансная спектроскопия подтвердила образование плотной защитной пленки, о чем свидетельствуют высокие значения поляриза-

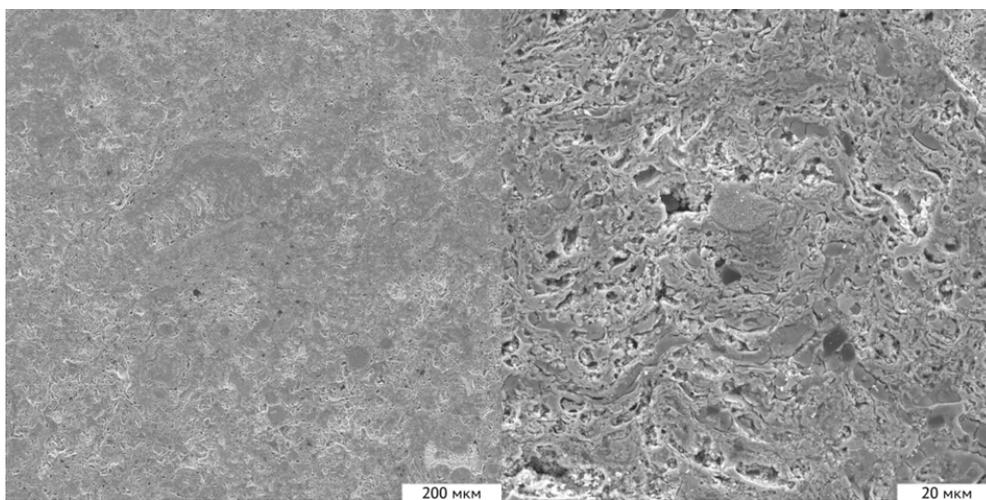
ционного сопротивления (215 ± 25 кОм·см²) и низкие значения постоянной фазового элемента.

Список литературы

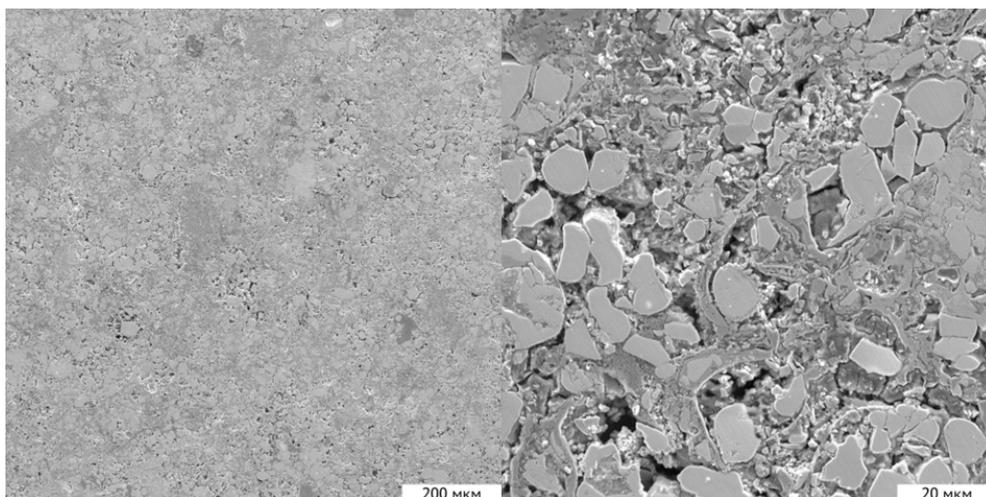
1. *Simunovic K., Saric T., Simunovic G.* Different approaches to the investigation and testing of the Ni-based self-fluxing alloy coatings – A review. Part 1: General facts, wear and corrosion investigations // *Tribology Transactions.* – 2014. – Vol. 57 (6). – P. 955–979.
2. *Cost of corrosion in the United States // Handbook of environmental degradation of materials / G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer.* – William Andrew Publishing, 2005. – P. 3–24. – DOI: 10.1016/B978-081551500-5.50003-3.
3. *Thompson N.G., Yunovich M., Dunmire D.* Cost of corrosion and corrosion maintenance strategies // *Corrosion Reviews.* – 2007. – Vol. 25 (3–4). – P. 247–262. – DOI: 0.1515/CORRREV.2007.25.3-4.247.
4. *Baorong H.O.U., Dongzhu L.U.* Corrosion cost and preventive strategies in China // *Bulletin of Chinese Academy of Sciences (Chinese Version).* – 2018. – Vol. 33 (6). – P. 601–609. – DOI: 10.16418/j.issn.1000-3045.2018.06.008.
5. *Wear behavior of a borided nickel-based self-fluxing thermal spray coating / F.E. Mariani, G.C. Rêgo, A.L. Neto, G.E. Totten, L.C. Casteletti // Materials Performance and Characterization.* – 2016. – Vol. 5 (4). – DOI: 10.1520/MPC20150064.
6. *Microstructural analysis of flame-sprayed and PTA-deposited nickel-based self-fluxing alloy coatings / I. Vidaković, K. Šimunović, G. Heffer, V. Špada // Welding in the World.* – 2024. – Vol. 68 (11). – P. 2819–2836. – DOI: 10.1007/s40194-024-01814-5.
7. *Justification of strengthening of working bodies of forestry machines with self-fluxing alloys during gas-flame spraying / V.I. Kretinin, A.V. Teppoev, V.A. Sokolova, O.A. Polyanskaya, S.V. Alekseeva // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* – 2021. – Vol. 876 (1). – P. 012045. – DOI: 10.1088/1755-1315/876/1/012045.
8. *A novel strategy for depositing dense self-fluxing alloy coatings with sufficiently bonded splats by one-step atmospheric plasma spraying / X.Y. Dong, X.T. Luo, S.L. Zhang, C.J. Li // Journal of Thermal Spray Technology.* – 2020. – Vol. 29. – P. 173–184. – DOI: 10.1007/s11666-019-00943-4.
9. *Effect of flame remelting on the microstructure, wear and corrosion resistance of HVOF sprayed NiCrBSi coatings / C.W. Liu, E.W. Qin, G.X. Chen, S.C. Wei, Y. Zou, L. Ye, S.H. Wu // Advanced Materials Research.* – 2024. – Vol. 1179. – P. 157–168. – DOI: 10.4028/p-v2xcOL.



a



б



в

Рис. 9. СЭМ-изображения микроструктуры поверхности после коррозионных испытаний:

a – ПР-НХ17СР4; *б* – ПР-НХ17СР4+10%В₄С; *в* – ВСНГН-85

Fig. 9. SEM images of the surface microstructure after corrosion tests:
a – NiCrBSi PR-NKh17SR4); *б* – NiCrBSi (PR-NKh17SR4)+10 wt.% B₄C; *в* – NiCr/WC (VSNGN-85)

10. Influences of flame remelting and WC-Co addition on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of NiCrBSi coatings manufactured via HVOF process / S. Shuecamlue, A. Taman, P. Khamnantha, C. Banjongprasert // *Surfaces and Interfaces*. – 2024. – Vol. 48. – P. 104135. – DOI: 10.1016/j.surfin.2024.104135.
11. *Shabanlo M., Amini Najafabadi R., Meysami A.* Evaluation and comparison the effect of heat treatment on mechanical properties of NiCrBSi thermally sprayed coatings // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2018. – Vol. 65 (1). – P. 34–37. – DOI: 10.1108/ACMM-02-2017-1756.
12. Temperature profile, microstructural evolution, and wear resistance of plasma-sprayed NiCrBSi coatings under different powers in a vertical remelting way / H.N. Xuan, L. Chen, N. Li, H. Wang, C. Zhao, M. Bobrov, S. Lu, L. Zhang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – Vol. 292. – P. 126773. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126773.
13. *Fayomi O.S.I., Akande I.G., Odigie S.* Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: an overview // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1378 (2). – P. 022037. – DOI: 10.1088/1742-6596/1378/2/022037.
14. *Kania H.* Corrosion and anticorrosion of alloys/metals: the important global issue // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13 (2). – P. 216. – DOI: 10.3390/coatings13020216.
15. *Shekari E., Khan F., Ahmed S.* Economic risk analysis of pitting corrosion in process facilities // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. – 2017. – Vol. 157. – P. 51–62. – DOI: 10.1016/j.ijpvp.2017.08.005.
16. High-velocity collision of hot particles with solid substrate, under detonation spraying: detonation splats / S.B. Zlobin, V.Yu. Ulianitsky, A.A. Shtertser, I. Smurov // *Thermal Spray: Expanding Thermal Spray Performance to New Markets and Applications*. – ASM, 2009. – P. 714–717. – DOI: 10.31399/asm.cp.itsc2009p0714.
17. *Tucker R.C. Jr.* Structure property relationships in deposits produced by plasma spray and detonation gun techniques // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1974. – Vol. 11 (4). – P. 725–734. – DOI: 10.1116/1.1312743.
18. *Sundararajan G., Sen D., Sivakumar G.* The tribological behaviour of detonation sprayed coatings: the importance of coating process parameters // *Wear*. – 2005. – Vol. 258 (1–4). – P. 377–391. – DOI: 10.1016/j.wear.2004.03.022.
19. Detonation application of a hard composite coating to cutters for centrifugal beet shredders / V.V. Sirota, S.V. Zaitsev, D.S. Prokhorenkov, M.V. Limarenko, A.A. Skiba, A.S. Churikov, A.L. Dan'shin // *Russian Engineering Research*. – 2023. – Vol. 43 (9). – P. 1142–1145. – DOI: 10.3103/s1068798x23090216.
20. The effect of the introduction of B4C on the adhesive and cohesive properties of self-fluxing coatings / V.V. Sirota, S.V. Zaitsev, M.V. Limarenko, A.S. Churikov, D. S. Podgorny // *Construction Materials and Products*. – 2024. – Vol. 7 (6). – DOI: 10.58224/2618-7183-2024-7-6-5.
21. *Mimpedance.py*: A Python package for electrochemical impedance analysis / M.D. Murbach, B. Gerwe, N. Dawson-Elli, L. Tsui // *Journal of Open Source Software*. – 2020. – Vol. 5 (52). – P. 2349. – DOI: 10.21105/joss.02349.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2025 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Corrosion properties of coatings produced from self-fluxing powders by the detonation spraying method

Vyacheslav Sirota ^{a, *}, Dmitrii Prokhorenkov ^b, Anton Churikov ^c, Daniil Podgorny ^d,
Natalia Alfimova ^e, Andrey Konnov ^f

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 46 Kostyukova st., Belgorod, 308012, Russian Federation

^a  <https://orcid.org/0000-0003-4634-7109>,  zmas36@mail.ru; ^b  <https://orcid.org/0000-0002-6455-8172>,  bstu-cvt-sem@yandex.ru;
^c  <https://orcid.org/0000-0002-1829-2676>,  churikov.toni@mail.ru; ^d  <https://orcid.org/0000-0001-7435-5005>,  dan_podgor@mail.ru;
^e  <https://orcid.org/0000-0003-3013-0829>,  alfimovan@mail.ru; ^f  <https://orcid.org/0009-0009-3245-0747>,  andrekkonov555@yandex.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 07 May 2025

Revised: 06 June 2025

Accepted: 24 June 2025

Available online: 15 September 2025

Keywords:

Detonation spraying

Corrosion properties of coatings

Funding

The research was conducted as part of Comprehensive Project No. 30/22 dated October 12, 2022, under Agreement No. 075-11-2025-026 of February 27, 2025: "Development of High-Tech Production of Composite Cutting Elements for Machinery and Thermal Equipment in Agricultural Product Processing".

Acknowledgements

The study was performed using equipment from the High Technologies Center of BSTU named after V.G. Shukhov.

ABSTRACT

Introduction. This paper presents the results of a comprehensive study of the corrosion properties of innovative coatings based on self-fluxing $NiCrBSi$ alloys ($PR-NKh17SR4$) modified with 10 wt.% boron carbide (B_4C) nanoparticles, produced by detonation spraying. The relevance of the study stems from the critical need to develop new high-performance materials for protecting essential equipment operating under extreme conditions, including marine environments, chemically aggressive solutions, and elevated temperatures. Particular attention is paid to a detailed analysis of the influence of B_4C on corrosion mechanisms, the formation of protective passivating layers, and the relationship between microstructure and functional properties of the coatings. **Objective.** A comprehensive evaluation of the effect of 10 wt.% B_4C addition on the corrosion resistance, microstructure, and mechanical properties of coatings in comparison with the base alloy $NiCrBSi$ alloy ($PR-NKh17SR4$) and the commercially available counterpart $NiCr/WC$ alloy ($VSNGN-85$), widely used in industry. **Methods.** The coatings were applied to 0.40% C-Mn steel substrates using a multi-chamber cumulative detonation spraying unit ($MKDU$). Modern analytical methods were employed for thorough characterization: scanning electron microscopy (SEM , $Mira 3$) with energy-dispersive spectroscopy, X-ray diffraction (XRD , $ARL X'TRA$ diffractometer) with quantitative phase composition assessment using the *Rietveld* method. Corrosion tests were conducted in a 3.5% $NaCl$ solution simulating marine environments, using potentiostatic measurements and electrochemical impedance spectroscopy on a *SmartStat PS-10-4* potentiostat-galvanostat. The depth of corrosion penetration was evaluated using confocal laser microscopy (*Lext OLS5000*) with a resolution of 10 nm. **Results and discussion.** It was established that the addition of 10 wt.% B_4C leads to the formation of a unique multilayered coating structure with an amorphous phase content of up to 12.3% and promotes the formation of passivating chromium (Cr_2O_3) and boron (B_2O_3) oxides. Electrochemical measurements revealed an exceptionally low corrosion rate of 0.0014 mm/year, which is an order of magnitude lower than that of the base alloy (0.021 mm/year) and 30 times lower than that of the commercial counterpart $NiCr/WC$ alloy ($VSNGN-85$) (0.041 mm/year). The modified coating exhibits remarkably high polarization resistance (215 ± 25 k Ω ·cm²) and minimal porosity (0.6 \pm 0.1%). The microhardness reached 680 \pm 40 HV, significantly exceeding that of the base alloy (520 \pm 30 HV), which is attributed to the formation of dispersed NiB_2 particles. XRD and EDS analyses confirmed the catalytic effect of B_4C , facilitating a more complete transition of silicon into nickel silicide ($NiSi$). The developed coatings possess a unique combination of high corrosion resistance, wear resistance, and adhesive strength. The obtained results recommend this technology for creating protective coatings for critical components in the oil and gas industry, shipbuilding, and energy sectors. Future research prospects include optimizing powder compositions and spraying parameters for various operational conditions, including elevated temperatures and combined loads.

For citation: Sirota V.V., Prokhorenkov D.S., Churikov A.S., Podgorny D.S., Alfimova N.I., Konnov A.V. Corrosion properties of coatings produced from self-fluxing powders by the detonation spraying method. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2025, vol. 27, no. 3, pp. 151–165. DOI: 10.17212/1994-6309-2025-27.3-151-165. (In Russian).

References

1. Simunovic K., Saric T., Simunovic G. Different approaches to the investigation and testing of the Ni-based self-fluxing alloy coatings – A review. Part 1: General facts, wear and corrosion investigations. *Tribology Transactions*, 2014, vol. 57 (6), pp. 955–979.

* Corresponding author

Sirota Vyacheslav V., Ph.D. (Physics and Mathematics)
 Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,
 46 Kostyukova st.,
 308012, Belgorod, Russian Federation
 Tel.: +7 904 539-14-08, e-mail: zmas36@mail.ru

2. Koch G.H., Brongers M.P.H., Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J.H. Cost of corrosion in the United States. *Handbook of environmental degradation of materials*. William Andrew Publishing, 2005, pp. 3–24. DOI: 10.1016/B978-081551500-5.50003-3.
3. Thompson N.G., Yunovich M., Dunmire D. Cost of corrosion and corrosion maintenance strategies. *Corrosion Reviews*, 2007, vol. 25 (3–4), pp. 247–262. DOI: 10.1515/CORRREV.2007.25.3-4.247.
4. Baorong H.O.U., Dongzhu L.U. Corrosion cost and preventive strategies in China. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2018, vol. 33 (6), pp. 601–609. DOI: 10.16418/j.issn.1000-3045.2018.06.008. (In Chinese).
5. Mariani F.E., Rêgo G.C., Neto A.L., Totten G.E., Casteletti L.C. Wear behavior of a borided nickel-based self-fluxing thermal spray coating. *Materials Performance and Characterization*, 2016, vol. 5 (4). DOI: 10.1520/MPC20150064.
6. Vidaković I., Šimunović K., Heffer G., Špada V. Microstructural analysis of flame-sprayed and PTA-deposited nickel-based self-fluxing alloy coatings. *Welding in the World*, 2024, vol. 68 (11), pp. 2819–2836. DOI: 10.1007/s40194-024-01814-5.
7. Kretinin V.I., Teppoev A.V., Sokolova V.A., Polyanskaya O.A., Alekseeva S.V. Justification of strengthening of working bodies of forestry machines with self-fluxing alloys during gas-flame spraying. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, vol. 876 (1), p. 012045. DOI: 10.1088/1755-1315/876/1/012045.
8. Dong X.Y., Luo X.T., Zhang S.L., Li C.J. A novel strategy for depositing dense self-fluxing alloy coatings with sufficiently bonded splats by one-step atmospheric plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2020, vol. 29, pp. 173–184. DOI: 10.1007/s11666-019-00943-4.
9. Liu C.W., Qin E.W., Chen G.X., Wei S.C., Zou Y., Ye L., Wu S.H. Effect of flame remelting on the microstructure, wear and corrosion resistance of HVOF sprayed NiCrBSi coatings. *Advanced Materials Research*, 2024, vol. 1179, pp. 157–168. DOI: 10.4028/p-v2xcOL.
10. Shuecamlue S., Taman A., Khamnantha P., Banjongprasert C. Influences of flame remelting and WC-Co addition on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of NiCrBSi coatings manufactured via HVOF process. *Surfaces and Interfaces*, 2024, vol. 48, p. 104135. DOI: 10.1016/j.surf.2024.104135.
11. Shabanlo M., Amini Najafabadi R., Meysami A. Evaluation and comparison the effect of heat treatment on mechanical properties of NiCrBSi thermally sprayed coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2018, vol. 65 (1), pp. 34–37. DOI: 10.1108/ACMM-02-2017-1756.
12. Xuan H.N., Chen L., Li N., Wang H., Zhao C., Bobrov M., Lu S., Zhang L. Temperature profile, microstructural evolution, and wear resistance of plasma-sprayed NiCrBSi coatings under different powers in a vertical remelting way. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, vol. 292, p. 126773. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126773.
13. Fayomi O.S.I., Akande I.G., Odigie S. Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: an overview. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1378 (2), p. 022037. DOI: 10.1088/1742-6596/1378/2/022037.
14. Kania H. Corrosion and anticorrosion of alloys/metals: the important global issue. *Coatings*, 2023, vol. 13 (2), p. 216. DOI: 10.3390/coatings13020216.
15. Shekari E., Khan F., Ahmed S. Economic risk analysis of pitting corrosion in process facilities. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 2017, vol. 157, pp. 51–62. DOI: 10.1016/j.ijpvp.2017.08.005.
16. Zlobin S.B., Ulianitsky V.Yu., Shtertser A.A., Smurov I. High-velocity collision of hot particles with solid substrate, under detonation spraying: detonation splats. *Thermal Spray: Expanding Thermal Spray Performance to New Markets and Applications*. ASM, 2009, pp. 714–717. DOI: 10.31399/asm.cp.itsc2009p0714.
17. Tucker R.C. Jr. Structure property relationships in deposits produced by plasma spray and detonation gun techniques. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1974, vol. 11 (4), pp. 725–734. DOI: 10.1116/1.1312743.
18. Sundararajan G., Sen D., Sivakumar G. The tribological behaviour of detonation sprayed coatings: the importance of coating process parameters. *Wear*, 2005, vol. 258 (1–4), pp. 377–391. DOI: 10.1016/j.wear.2004.03.022.
19. Sirota V.V., Zaitsev S.V., Prokhorenkov D.S., Limarenko M.V., Skiba A.A., Churikov A.S., Dan'shin A.L. Detonation application of a hard composite coating to cutters for centrifugal beet shredders. *Russian Engineering Research*, 2023, vol. 43 (9), pp. 1142–1145. DOI: 10.3103/s1068798x23090216.



20. Sirota V.V., Zaitsev S.V., Limarenko M.V., Churikov A.S., Podgornyi D.S. The effect of the introduction of B4C on the adhesive and cohesive properties of self-fluxing coatings. *Construction Materials and Products*, 2024, vol. 7 (6). DOI: 10.58224/2618-7183-2024-7-6-5.

21. Murbach M.D., Gerwe B., Dawson-Elli N., Tsui L. impedance.py: A Python package for electrochemical impedance analysis. *Journal of Open Source Software*, 2020, vol. 5 (52), p. 2349. DOI: 10.21105/joss.02349.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2025 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).