

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ КАРБІДАМИ ХРОМУ І ВАНАДІЮ НА КОРОЗІЙНІ ТА ТРИБОКОРОЗІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ WC–Ni

В. І. ПОХМУРСЬКИЙ¹, Х. Б. ВАСИЛІВ¹, В. П. БОНДАРЕНКО²,
В. А. ВИНАР¹, Н. Б. РАЦЬКА¹, О. М. БАРАНОВСЬКИЙ²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ

Досліджено корозійну і трибокорозійну поведінку твердих сплавів систем VN₂₀+Cr₃C₂ і VN₂₀+VC у розчинах на основі 3%-го NaCl з різним рН. У лужному середовищі струми корозії і коефіцієнти тертя нижчі, ніж у нейтральному та кислому, що пов'язано з інертністю нікелю. Найвищі корозійні і трибокорозійні характеристики має сплав VN₂₀+1 mass% Cr₃C₂.

Ключові слова: *тверді сплави, корозія, трибокорозія, розчини.*

Вступ. Металокерамічні тверді сплави – спечені порошкові композиції, що складаються з твердих тугоплавких сполук (найчастіше – карбідів вольфраму, титану, танталу) і зв'язувального металу (кобальту, нікелю, заліза). Маючи гетерогенну структуру, вони поєднують високу твердість з механічною міцністю, стійкістю за високих тисків і температур, а також володіють високою зносотривкістю і стійкістю до ерозійного зносу.

Водночас гетерогенність структури є причиною їх обмеженої корозійної та трибокорозійної тривкості в агресивних середовищах [1–3]. У розчинах електролітів на поверхні сплаву виникає гальванопара, оскільки потенціал окиснення карбідів додатніший, ніж зв'язувальний метал [4, 5]. Внаслідок цього зв'язувальна фаза розчиняється, послаблюючи зв'язки між окремими зернами карбідів, що призводить до руйнування металу. Корозійні зміни на поверхні тертя сплавів можуть призвести до викришування зерен карбідів та інтенсивного абразивного зношування трибопари. Тому для практичного використання таких матеріалів необхідна інформація про їх корозійно-електрохімічні та трибокорозійні властивості у різних агресивних середовищах.

Значення рН середовища – один з найважливіших чинників, які визначають його корозійні властивості. Відомо, що тверді сплави системи WC–Co нестійкі до корозії у кислих і нейтральних розчинах з рН<7. Це також стосується сплавів, що містять карбіди титану (TiC), танталу (TaC) або ніобію (NbC). Найвищу корозійну тривкість мають сплави на основі карбіду титану з нікелем, які придатні до експлуатації в розчинах з рН 1–10. Проте вони крихкі та володіють гіршою теплопровідністю, ніж сплав WC–Co. За спільної дії корозійного і трибокорозійного чинників перспективні спеціально леговані сплави системи WC–Ni, які стійкі у розчинах з рН>2,5 [6]. Щоб збільшити корозійну тривкість металокерамічних композитів, нікель додатково легують хромом чи молібденом, а також додають невеликі концентрації карбідів перехідних металів (TiC, Cr₃C₂, NbC, TaC, Mo₂C, VC) [7–10]. За додавання карбідних фаз атоми металів можуть розчинятися у зв'язувальному матеріалі самі, або разом з атомами вольфраму, що поліпшує і електрохімічні, і трибологічні властивості сплавів [11].

В Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України розробили тверді сплави на основі системи WC–Ni, леговані карбідами хрому і ванадію. Проте вплив концентрації легувальних компонентів на корозійну стійкість та зносотривкість сплавів у середовищах різної кислотності на сьогодні вивчено недостатньо [12–15]. Тому нижче вивчено вплив легування карбідами хрому і ванадію на корозійно-електрохімічні та трибокорозійні властивості твердих сплавів WC–Ni у розчинах з різним рН.

Методика випроб. Досліджували зразки із базового металокерамічного сплаву ВН20 та композитів на його основі, легованих карбідами Cr_3C_2 та VC у концентраціях 0,15 та 1 mass%. Матеріали отримували спіканням у водні за оптимальних режимів для кожного сплаву в діапазоні 1380...1420°C [2]. Розмір частинок WC (світлого кольору) у нікелевому зв'язувальному матеріалі (темного кольору) становив 1...5 μm , поруватість не перевищувала 0,4% (рис. 1).

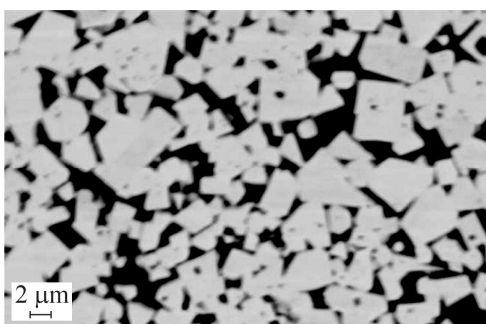


Рис. 1. Мікроструктура сплаву ВН20.

Fig. 1. Microstructure of BN20 alloy.

Структуру композитів і їх хімічний склад вивчали за допомогою оптичних мікроскопів METAM PB-21, ZEISS Stemi-2000 і сканівного електронного ZEISS EVO 40XVP зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy. Електрохімічні випробування виконували у потенціодинамічному режимі, застосовуючи прилад ПИ 50-1-1, за триелектродною схемою із хлоридсрібним електродом порівняння та допоміжним платиновим. Швидкість розгортки потенціалу 2 mV/s.

Для дослідження трибологічних властивостей матеріалів під дією корозійного чинника використовували пару тертя корундова кулька $\varnothing 9$ mm – пластина з досліджуваного матеріалу за нормального навантаження 2N. Довжина доріжки тертя 30 mm, період циклу реверсивного руху 6 s. Реєстрували зміну коефіцієнта тертя та мікроструктуру доріжки тертя. Робочим середовищем слугував 3%-й водний розчин NaCl, у який додавали відповідну кількість NaOH чи HCl, щоб досягнути значень рН 2,2; 7 і 9,9.

Результати та їх обговорення. У розчинах електролітів на поверхні гетерогенних карбидовольфрамів твердих сплавів утворюється гальванопара, де карбід вольфраму є катодом з електродним потенціалом $E = 0,370$ V, а нікель – анодом ($E = -0,226$ V). Внаслідок цього на нікелевій поверхні протікає анодна реакція і зв'язувальний матеріал переходить у розчин. Через корозійне пошкодження поверхні змінюються експлуатаційні характеристики сплаву, зокрема, трибологічні. Легуванням нікелю компонентами з додатнішими електродними потенціалами вдається зменшити різницю потенціалів між структурними складниками сплаву, а отже, підвищити його корозійну тривкість. Встановили, що додатніші проти матриці електродні потенціали мають карбіди хрому і ванадію Cr_3C_2 і VC (відповідно 0,125 і 0,435 V) [12–15].

Досліджували вплив легування карбідами хрому і ванадію за вмісту 0,15 і 1 mass% на корозійно-електрохімічні характеристики сплаву ВН20 у розчинах на основі 3%-го NaCl з різними рН (рис. 2). У розчині з рН 7 значення електродних потенціалів для всіх зразків стабілізуються в околі $-0,14$ V. Суттєвого впливу концентрації легувальних елементів їх значення не виявили (рис. 2a). Густина струму корозії найнижча у сплавів, легованих 0,15 і 1% карбиду хрому (рис. 2b). У кислому середовищі (рН 2,2) значення електродних потенціалів від'ємніші, ніж у

нейтральному (рН 7): найбільшу різницю зафіксували для вихідного сплаву і легуваного 0,15 mass% Cr₃C₂. Густина струму корозії збільшується у 2–3 рази.

У лужному середовищі з рН 9,9 густина струмів корозії сплавів нижча, ніж у нейтральному і кислому. Після витримки зразків у ньому впродовж доби суттєвого зростання струмів не виявили, що пов'язано зі стійкістю нікелю. Найкращі протикорозійні властивості має сплав, легований 1 mass% Cr₃C₂, у якому густина струмів корозії у 2–3 рази нижча, ніж в інших матеріалах.

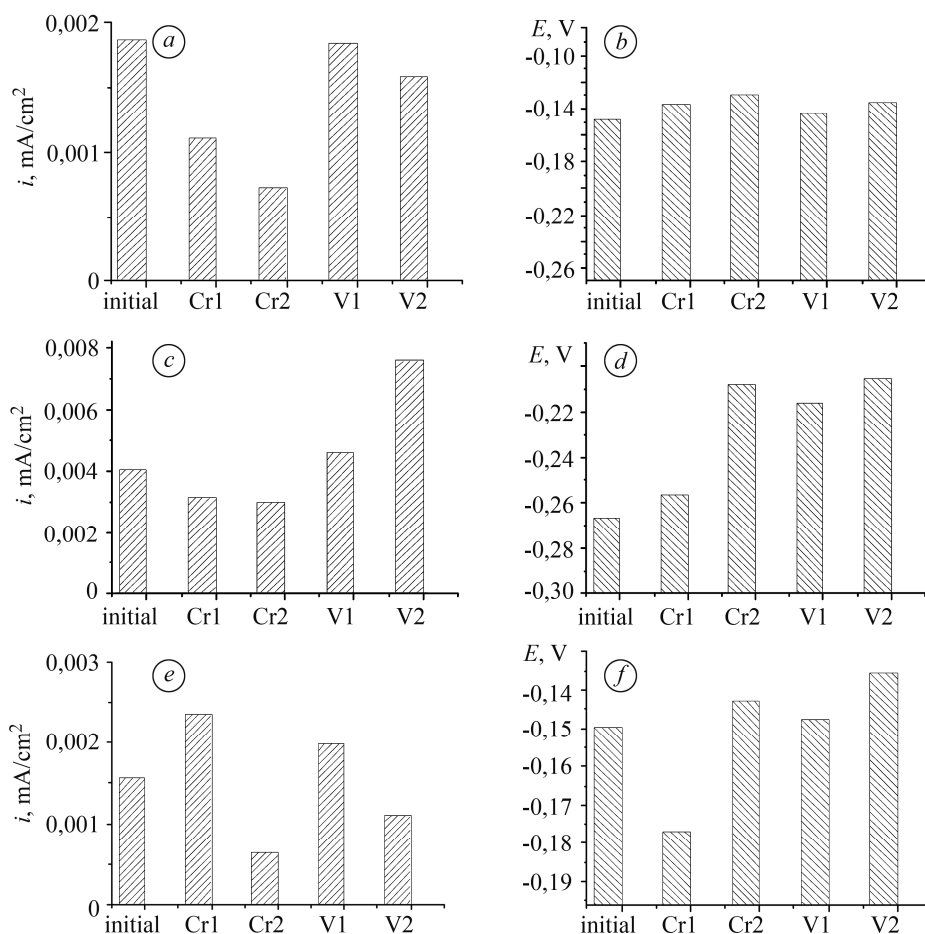


Рис. 2. Зміна густини струму корозії та електродних потенціалів сплавів системи WC–Ni у розчинах з рН 7 (а, б); 2,5 (с, д) і 9,9 (е, ф). Позначення: initial – сплав ВН20; Cr1 – ВН20+0,15%Cr₃C₂; Cr2 – ВН20+1% Cr₃C₂; V1 – ВН20+0,15% VC; V2 – ВН20+1% VC.

Fig. 2. Change of corrosion current density and electrode potentials of WC–Ni alloys in solutions with pH 7 (a, b); 2.5 (c, d) and 9.9 (e, f). Marking: initial – alloys ВН20; Cr 1 – ВН20+0.15% Cr₃C₂; Cr2 – ВН20+1% Cr₃C₂; V1 – ВН20+0.15% VC; V2 – ВН20+1% VC.

Встановили (рис. 3), що найсприятливіші для експлуатації твердих сплавів системи ВН20 є лужні і нейтральні середовища. Після легування вихідного сплаву 0,15 mass% карбіду хрому густина струмів корозії знижується практично удвічі, а за вмісту 1 mass% – майже втричі. Атоми хрому, які під час спікання порошкових композитів розчиняються в нікелі з відповідних карбідів, гальмують його корозію в електроліті. У кислих електролітах легування карбідом ванадію не ефективно, а в лужному сплав з 1 mass% VC дещо стійкіший, ніж з 0,15 mass%. Це, імовірно, викликано різною поруватістю досліджуваних зразків, чи неоднорідним розподілом концентрації карбіду ванадію у нікелі.

З металокерамічних твердих сплавів системи WC–Ni виготовляють деталі пар тертя (підшипників ковзання, сопел, кілець ущільнювачів у насосах), які експлуатуються в рідинах (прісна і морська вода, нафтопродукти, побутові і промислові стоки) [1–3]. Тому досліджували трибологічну поведінку сплаву, легованого карбідами хрому і ванадію, у розчинах з різним рН. Як контртіло використовували корозійнотривку корундову кульку.

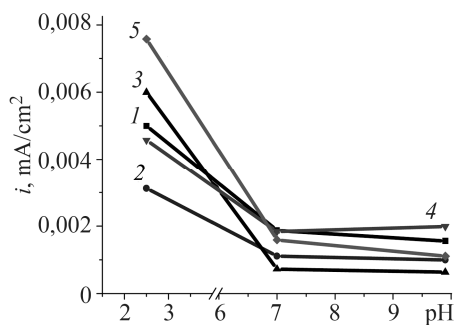


Рис. 3. Вплив рН середовища на густина струмів корозії легованого сплаву BH20: 1 – вихідний; 2 – BH20+ 0,15%Cr₃C₂; 3 – BH20+1% Cr₃C₂; 4 – BH20+0,15% VC; 5 – BH20+1% VC.

Fig. 3. Influence of environment pH on corrosion current of BH20 alloys: 1 – initial alloy; 2 – BH20+0.15%Cr₃C₂; 3 – BH20+1% Cr₃C₂; 4 – BH20+0.15% VC; 5 – BH20+1% VC.

Під час тертя вихідного сплаву у кислому середовищі коефіцієнт тертя становить 0,5 (рис. 4a), на поверхні є пошкодження, зумовлені корозією (рис. 5a, позначено стрілкою). Легування карбідами хрому і ванадію поліпшує зносотривкість сплаву: коефіцієнти тертя знижуються у 2–4 рази, а ширина доріжки тертя – у 2–3 рази. Сплав, легований 1 mass% Cr₃C₂, має найнижчий коефіцієнт тертя і найменше пошкоджений (рис. 4a; 5b).

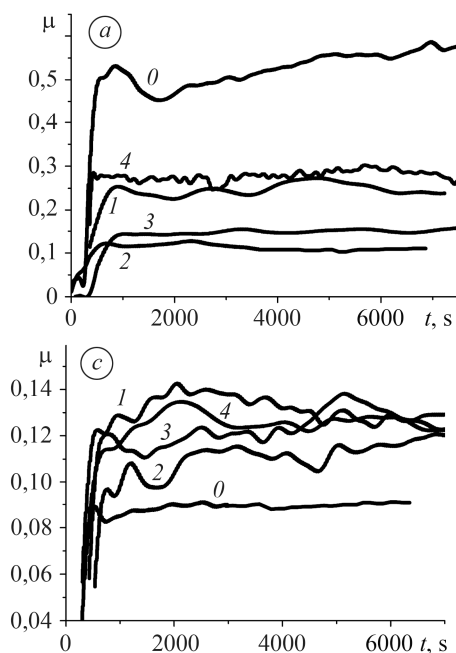


Рис. 4. Зміна коефіцієнтів тертя вихідного сплаву BH20 (0) і легованого 0,25 mass% Cr₃C₂ (1); 1 Cr₃C₂ (2); 0,25 VC (3) і 1 mass% VC (4) у середовищах з рН 2,5 (a); 7 (b) і 9,9 (c).

Fig. 4. Variation of friction factors of initial BH20 alloy (0) and alloyed with 0.25 mass% Cr₃C₂ (1); 1 Cr₃C₂ (2); 0.25 VC (3) and 1 mass% VC (4) in environments with pH 2.5 (a); 7 (b) and 9.9 (c).

За тертя в середовищі з рН 7 коефіцієнти тертя вихідного сплаву і легованого карбідом хрому не перевищують 0,15, поверхня тертя без суттєвих пошкоджень. На сплаві, легованому карбідом ванадію, ширина доріжки тертя утричі більша, значення коефіцієнта тертя удвічі вище і нестабільні в часі, що може свідчити про корозію нікелевого в'язучого, викишування зерен карбіду вольфраму і пошкодження поверхні тертя (рис. 4b). У лужному середовищі коефіцієнт тертя всіх досліджуваних сплавів не перевищує 0,15. Найнижче значення виявили у сплаві,

легованому 1% Cr_3C_2 (рис. 4с). Мікроструктура поверхні тертя свідчить про рівномірне зношування.

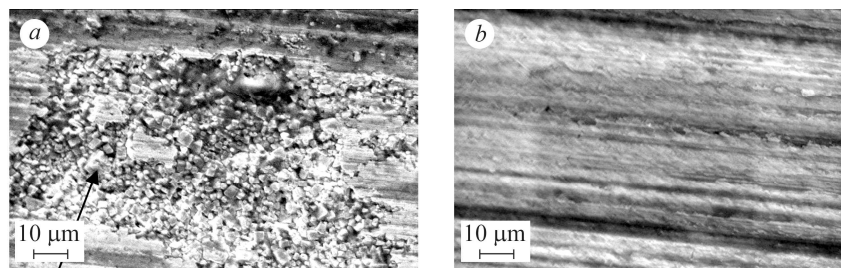


Рис. 5. Мікроструктура поверхні тертя вихідного сплаву (a) і легovanого 1 mass% Cr_3C_2 (b) у розчині з рН 2,5.

Fig. 5. Microstructure of friction surface of the initial BH20alloy (a) and alloyed with 1 mass% Cr_3C_2 (b) in environment with pH 2.5.

Виявлено, що оптимальним для експлуатації вузлів тертя зі сплаву ВН20, легovanого карбідами хрому і ванадію, є лужне середовище з рН $\sim 9,9$. У розчинах з рН 7 ширина доріжок тертя (l) більша у 3–4 рази, а в кислому – на порядок (рис. 6a). Найвищі трибологічні характеристики має сплав, легований 1 mass% Cr_3C_2 , що корелює з результатами досліджень корозійно-електрохімічної поведінки (див. рис. 3). Параметри тертя і зношування сплавів, легovaných карбідом ванадію, як правило, гірші, ніж нелегованих. Це, імовірно, зумовлено нижчою корозійною тривкістю зв'язувального матеріалу – нікелю, що призводить до часткового його розчинення у середовищі та викришування зерен карбідів, які, потрапляючи в зону тертя, виконують роль абразиву.

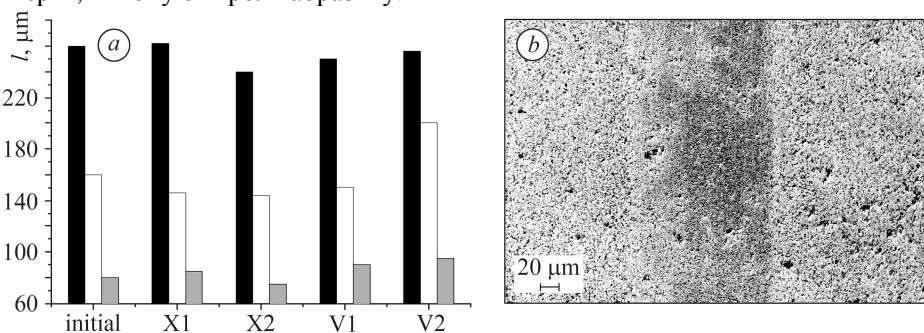


Рис. 6. Ширина доріжки тертя легovanого сплаву ВН20 в електролітах з різним рН (a) та фрикційна поверхня сплаву ВН20+1% Cr_3C_2 після тертя у розчині з рН 9,9 (b):
 ■ – рН 2,5; □ – 7; ▒ – 9,9.

Fig. 6. Width of the friction track of BH20 alloys in electrolytes with different pH (a) and friction surface of the BH20+1% Cr_3C_2 alloy after friction in solution with pH 9.9 (b):
 ■ – pH 2.5; □ – 7; ▒ – 9.9.

ВИСНОВКИ

Під час корозійно-електрохімічних випробувань виявлено, що легування сплаву ВН20 0,25...1 mass% Cr_3C_2 у 2–3 рази знижує густину струмів його корозії у нейтральному і лужному середовищах. Легування карбідом ванадію менш ефективне. За його концентрації 1 mass% густина струму корозії у розчинах з рН 7...9,9 зменшується на 15...20%. За нижчої протикорозійний ефект відсутній, що можна пояснити різною поруватістю зразків і неоднозначним впливом вмісту карбіду ванадію на їх корозійні властивості. Найвищі трибокорозійні характеристики всі досліджувані матеріали мають у лужному середовищі, що пов'язано з

інертністю нікелю. Встановлено позитивний вплив легування 1% Cr₃C₂ на трибокорозійні параметри у середовищах з різним рН: у всіх використаних розчинах коефіцієнт тертя цього сплаву не перевищує 0,1, пошкоджуваність поверхні практично відсутня.

РЕЗЮМЕ. Исследовано коррозионное и трибокоррозионное поведение твердого сплава ВН20 + Cr₃C₂ и ВН20 + VC в растворах на основе 3%-го NaCl с различным рН. В щелочной среде ток коррозии и коэффициенты трения ниже, чем в нейтральном и кислом, что связано с инертностью никеля. Более высокие коррозионные и трибокоррозионные характеристики имеет сплав ВН20+1 mass% Cr₃C₂.

Ключевые слова: *твердые сплавы, коррозия, трибокоррозия, растворы.*

SUMMARY. The corrosive and tribocorrosive behaviour of hard ВН20+Cr₃C₂ and ВН20+ VC alloys in the solutions based on 3% NaCl with different pH are analyzed. In alkaline environment corrosion currents and friction coefficients of alloys are lower than in neutral and acidic environments due to the inertia of nickel. The best corrosive and tribocorrosive characteristics possess the ВН20+1 mass% Cr₃C₂ alloy.

Keywords: *hard alloys, corrosion, tribocorrosion, solution.*

1. *Бондаренко В. П.* Триботехнические композиты с высококомодульными наполнителями. – К.: Наук. думка. – 232 с.
2. *Барановский А. М., Безручко А. Г.* Антифрикционные материалы на основе твердого сплава типа ВН и опыт их применения в тяжело нагруженных парах трения скольжения // Инструментальный світ. – 2013. – № 7. – С. 12–15.
3. *Engqvist H., Beste U., and Axén N.* Influence of pH on sliding wear of WC-based materials // Int. J. of refractory met. and hard mater. – 2000. – **18**, № 2. – P. 103–109.
4. *Жук Н. П.* Курс коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1968. – С. 104–114.
5. *Corrosion behaviour of WC–VC–Co hardmetals in acidic media / D. S. Konadu, J. Van der Merwe, J. H. Potgieter et al.* // Corr. Sci. – 2003. – **52** (9). – P. 3118–3125.
6. *Corrosion of WC–VC–Co hardmetal in neutral chloride containing media / C. N. Machio, D. S. Konadu, J. H. Potgieter, S. Potgieter-Vermaak, and J. Van der Merwe* // Hindami Publishing corp. ICRN Corrosion. – 2013. – 10 p. – <http://dx.doi.org/10.1155/2013/506759>.
7. *Bozzini B.* Corrosion behaviour of WC–Co based hardmetal in neutral chloride and acid sulphate media // Mat. and Corr. – 2002. – **53** (5). – P. 328–334.
8. *The corrosion behaviour of WC–VC–Co hardmetals in acidic media / D. S. Konadu, J. V. D. Merwe, J. H. Potgieter, S. Potgieter-Vermaak, and C. N. Machio* // Cor. Sci. – 2010. – **52**, № 9. – P. 3118–3125.
9. *Human A. M. and Exner H. E.* The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides // Int. J. of refractory metals and hard materials. – 1997. – **15**, № 1–3. – P. 65–71.
10. *Konadu D. S.* Corrosion behaviour of WC–VC–Co hardmetal in various acidic and chloride containing media: Dissertation. – Johannesburg, 2009. – 136 p.
11. *Ghandehari M. H.* Anodic behavior of cemented WC-6% co alloy in phosphoric acid solutions // J. of the Electrochem. Soc. – 1980. – **127**(10). – P. 2144–2147.
12. *Vynar V. A.* Corrosion behavior of ВН20 alloy doped with graphite or chromium and vanadium carbides // Mat. Sci. – 2015. – **50**, № 5. – P. 721–725.
13. *Effect of alloying components on the tribocorrosion properties of tungsten-carbide cermets / V. Pokhmurs'kyi, Kh. Vasyliy, V. Vynar, V. Dovhunyk, I. Koval'chuk, and O. Hlopyk* // Mat. Sci. – 2016. – **51**, № 6. – P. 869–876.
14. *Analysis of different approaches to the study of microelectrochemical heterogeneity of materials / M. S. Khoma, M. R. Chuchman, H. M. Oliinyk, and E. I. Lychkovs'kyi* // Mat. Sci. – 2008. – **44**, № 3. – P. 451–455.
15. *Optimization of the chromium content of powder wires of Fe–Cr–C and Fe–Cr–B systems according to the corrosion resistance of electric-arc coating / T. R. Stupnyts'kyi, M. M. Student, H. V. Pokhmurska, and V. M. Hvozdet's'kyi* // Mat. Sci. – 2016. – **52**, № 2. – P. 165–172.

Одержано 23.01.2020