

УДК 539.621

КОРОЗИЙНА ПОВЕДІНКА СПЛАВУ ВН20, ЛЕГОВАНОГО ГРАФІТОМ, КАРБІДАМИ ХРОМУ І ВАНАДІЮ

В. А. ВИНАР

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

Досліджено корозійні властивості композиційного матеріалу на основі карбіду вольфраму в нікелевій зв'язці, легованого графітом, карбідами хрому і ванадію. Показано, що за введення графіту до складу композита ВН20 його тривкість до корозії в 3%-му розчині NaCl знижується: за додавання 2 і 4% графіту збільшується густина струму корозії відповідно у 2 і 2,5 рази. Легування вихідного композита карбідом ванадію у кількості 0,15 та 1% підвищує струми корозії, а введенням карбіду хрому в кількості 1% вдається знизити їх практично на порядок.

Ключові слова: *нікель, карбід вольфраму, графіт, карбід ванадію, карбід хрому, електродний потенціал, струм корозії, розчинення.*

Для порошкових композиційних матеріалів на основі карбіду вольфраму характерна висока твердість і зносотривкість, завдяки чому їх використовують у багатьох галузях промисловості для виготовлення різних елементів інструменту та конструкцій, а саме: сопел, кілець ущільнювачів, підшипників ковзання та інших деталей пар тертя [1–3]. Вважають, що корозійна тривкість твердих сплавів на основі карбіду вольфраму в кислих і нейтральних електролітах залежить від корозійної тривкості зв'язуючого металу, оскільки окислювальний потенціал WC є додатнішим, ніж зв'язки [4, 5]. У результаті в електроліті виникає гальванопара, у якій анодна реакція відбувається на поверхні зв'язки. Її розчинення посилюється через несприятливе співвідношення площі поверхні анодних ділянок порівняно з катодними. Карбід вольфраму в таких середовищах практично нерозчинний, оскільки розчинення зв'язуючого складника композита забезпечує для нього катодний протекторний захист. Тому більшість досліджень спрямовано на підвищення корозійної тривкості зв'язки [6, 7]. Додавання графіту до сплавів ВН20 суттєво знижує коефіцієнт тертя і забезпечує тривалий ресурс роботи антифрикційної пари [8]. Але його дія на корозійну тривкість сплаву ВН20 не вивчена.

Нижче досліджено вплив легування графітом, карбідами ванадію і хрому на корозійну тривкість порошкового композиційного матеріалу на основі карбіду вольфраму.

Матеріали та методи досліджень. Вивчали зразки зі сплаву ВН20 та композити, отримані внаслідок додавання до базового сплаву ВН20 2 і 4% графіту (ВН20Гр2 та ВН20Гр4), а також 0,15 і 1% карбіду хрому та ванадію. Хімічний склад та властивості вказаних матеріалів наведені у таблиці. Матеріали отримували спіканням за оптимальних режимів для кожного сплаву та за температур 1380...1420°C у водневому середовищі [2]. Для сплаву ВН20 у вихідному стані та легваному карбідами хрому та ванадію допускаються не більше 0,4% пор розміром до 50 μm . В композитах ВН20Гр2 і ВН20Гр4 пористість не нормується. Після спікання поверхню зразків шліфували та полірували до шорсткості $r_z = 2,5 \mu\text{m}$.

Електрохімічні дослідження виконували в потенціодинамічному режимі на потенціостаті ПИ50-1-1 за триелектродною схемою з хлоридсрібним електродом порівняння та допоміжним платиновим. Середовище – 3%-ий розчин NaCl.

Хімічний склад та властивості композитів на основі карбіду вольфраму

Матеріал	W	Ni	Графіт	Густина, g/cm ³	Твердість, HRA	Міцність, MPa
	%					
ВН20	80	20	–	13,60	79,0	1600
ВН20Гр2	78	20	2	12,50	70,0	1100
ВН20Гр4	76	20	4	11,8	50,0	550
ВН20 + 0,15% Cr ₃ C ₂	79	19	–	12,07	84,3	185,0
ВН20 + 1,0% Cr ₃ C ₂	79	19	–	12,91	84,1	209,0
ВН20 + 0,15% VC	79	19	–	13,53	83,7	155,0
ВН20 + 1,0% VC	79	19	–	13,25	84,0	146,0

Мікроструктуру поверхонь вивчали металографічним методом на оптично-мікроскопі "Neophot-2", сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP зі системою мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA ENERGY 350.

Результати досліджень та їх обговорення. В результаті металографічних досліджень встановлено, що розмір частинок WC, які знаходяться у нікелевій зв'язці, для усіх досліджуваних матеріалів становив 1...5 μm (рис. 1a). Включення фази η₁ (подвійного карбіду вольфраму і нікелю) та скупчення зерен карбіду вольфраму мали розмір понад 100 μm, включення графіту – 40 μm (рис. 1b). Графіт у композиційних матеріалах ВНГр розташований у спеченому каркасі з матеріалу ВН. Скупчення порошку графіту становили 4...6 зерен, що дало змогу максимально зберегти міцність сплаву і підвищити його антифрикційні характеристики.

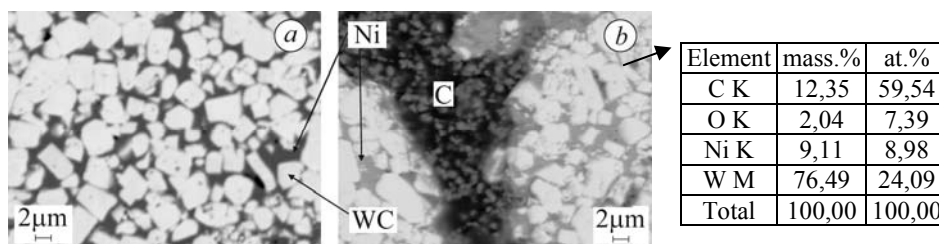


Рис. 1. Розміщення структурних складників у композитному матеріалі без графіту (a) та з додатками графітового порошку (b).

Fig. 1. Placement of the structural components in composite material without graphite (a) and with addition of graphite powder (b).

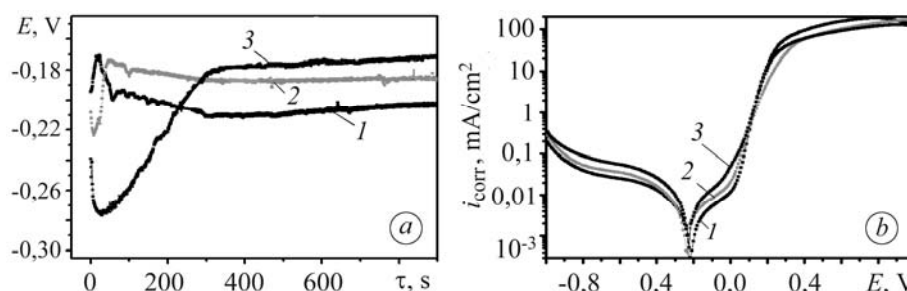


Рис. 2. Зміна потенціалу (a) та поляризаційні криві (b) композиційних матеріалів типу ВН у 3%-му розчині NaCl: 1 – ВН20; 2 – ВН20Гр2; 3 – ВН20Гр4.

Fig. 2. Change of potential (a) and polarization curves (b) of composite materials such as ВН in 3% NaCl solution: 1 – ВН20; 2 – ВН20Гр2; 3 – ВН20Гр4.

Електрохімічні дослідження композитів у 3%-му розчині NaCl показали (рис. 2a), що за введення 2% порошку графіту до сплаву ВН20 значення стаціонарного електродного потенціалу зсуваються в позитивний бік із $-0,202$ до $-0,185$ V.

Підвищення вмісту графіту до 4% зумовлює облагородження потенціалу до $-0,170$ V та зростання катодних струмів на поляризаційних кривих (рис. 2b), що пов'язане зі збільшенням ефективності катодних процесів. Водночас зростає густина струмів корозії. Так, за введення у ВН20 2% графіту спостерігаємо зростання значень струмів корозії з $1,1 \cdot 10^{-3}$ до $2,3 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², а за його концентрації 4% – до $2,7 \cdot 10^{-3}$ mA/cm².

Як показали металографічні дослідження (рис. 3a), за протікання анодної поляризації до $+1,0$ V для матеріалу ВН20 характерне повне розчинення нікелевої зв'язки на всій поверхні, оскільки порівняно з карбідом вольфраму нікель є анодом [6]. У зоні взаємодії середовища з поверхнею матеріалу після анодної поляризації залишаються тільки частинки карбіду вольфраму, які за механічної дії видаляються у вигляді порошку. У легованого графітом сплаві ВН20 спостерігали інтенсивне розчинення зв'язки, подібно до нелегованого матеріалу (рис. 3b), однак на поверхні є ділянки графіту, які не розчинилися та дещо інтенсифікують локальні корозійні процеси, служачи додатковими катодними ділянками (світлі ділянки на рис. 3c).

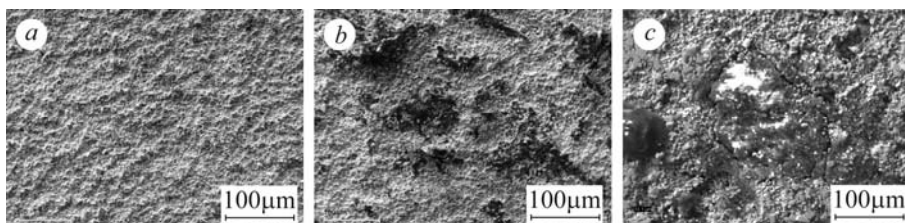


Рис. 3. Поверхня карбід-вольфрамових твердих сплавів після анодної поляризації до $1,0$ V у 3%-му розчині NaCl: a – ВН20; b – ВН20Гр2; c – ВН20Гр4.

Fig. 3. Surface of carbide-tungsten hard alloys after polarization to 1.0 V in 3% NaCl solution: a – ВН20; b – ВН20Гр2; c – ВН20Гр4.

Таким чином, показано, що за введення твердої змазки у вигляді графіту в композит ВН20 його корозійна тривкість у 3%-му розчині NaCl знижується. Для поліпшення корозійної поведінки матеріалу його легували 0,15 і 1% VC та Cr₃C₂.

В результаті дослідження зміни потенціалів сплаву ВН 20, легованого карбідом ванадію, встановлено (рис. 4a), що за вмісту цього карбіду 0,15% електродний потенціал матеріалу зміщується у від'ємний бік на 15 mV порівняно з вихідним станом (-116 mV). Збільшення вмісту VC до 1% зміщує потенціал на 22 mV.

Легування вихідного сплаву карбідом хрому в кількості 0,15% призводить до облагородження потенціалу на початковому етапі і несуттєво знижує його значення на 30 хвилині дослідження. Збільшення вмісту Cr₃C₂ до 1% спричиняє суттєве облагородження потенціалу (на ~ 50 mV) упродовж всього часу досліджень.

Показано (рис. 4b), що легування карбідами ванадію та вольфраму сплаву ВН20 змінює його корозійну тривкість: для всіх легованих матеріалів характерне несуттєве зростання ефективності катодних процесів, оскільки катодні вітки поляризаційних кривих перемістились у бік збільшення катодних струмів.

Легування сплаву ВН20 карбідом ванадію призводить до зростання струмів корозії від $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $3,76 \cdot 10^{-3}$ mA/cm² для вмісту карбіду ванадію 0,15% і до $2,2 \cdot 10^{-3}$ mA/cm² для 1% VC. Зростання струму пов'язане із введенням у матрицю структурного складника, який має електродний потенціал $+435$ mV і є сильним анодом, який пришвидшує руйнування матеріалу основи. Більше значення струмів корозії для низького вмісту карбіду ванадію пов'язане із присутністю у матеріалі великої кількості пор внаслідок технологічних причин.

Введення у сплав ВН20 0,15% карбіду хрому підвищує його корозійну тривкість у 3%-му розчині NaCl в ~ 2 рази, а 1% Cr₃C₂ у $\sim 3,5$ рази, оскільки густини стру-

мів корозії матеріалу знижуються з $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $5,57 \cdot 10^{-4}$ mA/cm^2 і $4,7 \cdot 10^{-4}$ mA/cm^2 для вмісту 0,15 і 1%, відповідно.

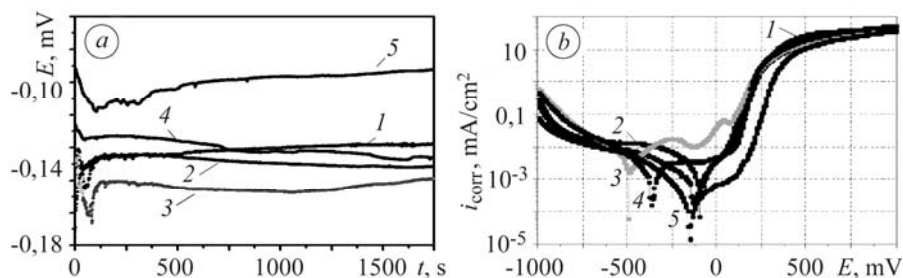


Рис. 4. Зміна в часі електродного потенціалу (а) та поляризаційні криві (b) композиційних матеріалів у 3%-му розчині NaCl: 1 – ВН20; 2 – ВН20 + 0,15% VC; 3 – ВН20 + 1% VC; 4 – ВН20 + 0,15% Cr₃C₂; 5 – ВН20 + 1% Cr₃C₂.

Fig. 4. Electrode potential change with time (a) and polarization curves (b) of composite materials in 3% NaCl solution: 1 – ВН20; 2 – ВН20 + 0.15% VC; 3 – ВН20 + 1% VC; 4 – ВН20 + 0.15% Cr₃C₂; 5 – ВН20 + 1% Cr₃C₂.

Таким чином, встановлено, що корозійну тривкість порошкових композитів на основі карбіду вольфраму визначають властивості зв'язки. Показано, що за введення графіту до складу композита ВН20 знижується його тривкість до корозії в 3%-му розчині NaCl: за додавання 2 і 4% графіту збільшується густина струму корозії відповідно у 2 і 2,5 рази. Легування вихідного композита карбідом ванадію у кількості 0,15 та 1% підвищує струми корозії, а введенням карбіду хрому в кількості 1% вдається знизити їх практично на порядок.

РЕЗЮМЕ. Исследованы коррозионные свойства композиционного материала на основе карбида вольфрама в никелевой связке, легированного графитом, карбидами хрома и ванадия. Показано, что введение графита в состав композита ВН20 снижает его устойчивость к коррозии в 3%-ом растворе NaCl: добавление 2 и 4% графита увеличивает плотность тока коррозии соответственно в 2 и 2,5 раза. Легирование исходного композита карбидом ванадия в количестве 0,15 и 1% повышает токи коррозии, а введением карбида хрома в количестве 1% удается снизить их практически на порядок.

SUMMARY. The corrosion properties of composite material based on tungsten carbide on a nickel base, alloyed with graphite, carbides of chromium and vanadium are investigated. It is shown that the introduction of the graphite in the ВН20 composite reduces its corrosion resistance in 3% NaCl solution: addition of 2 and 4% graphite increases the corrosion current density respectively in 2 and 2.5 times. Composite alloying with vanadium carbide in an amount of 0.15 and 1% increases the corrosion currents, and the introduction of chromium carbide in an amount of 1% can be reduced to almost an order of magnitude.

1. Бондаренко В. П. Триботехнические композиты с высококомодульными наполнителями. – К.: Наук. думка, 1987. – 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, U. Beste, and Axén N. Influence of pH on sliding wear of WC-based materials // Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials. – 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. // Corrosion Science. – **Vol. 52(9)**. – P. 3118–3125.
6. Corrosion of WC–VC–Co Hardmetal in neutral chloride containing media / C. Machio, D. Konadu, J. Potgieter et al. // Hindami Publishing corp. ISRN 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 // Materials and Corrosion. – 2002. – **53(5)**. – P. 328–334.

Одержано 04.08.2014