

УДК 539.926:627.527

ВПЛИВ ЛЕГУВАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ НА ТРИБОКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБІДО-ВОЛЬФРАМОВИХ КЕРМЕТІВ

*В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, Х. Б. ВАСИЛІВ, В. А. ВИНАР,
В. М. ДОВГУНИК, І. В. КОВАЛЬЧУК, О. П. ХЛОПІК*

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

Досліджено корозійні і трибокорозійні характеристики карбідо-вольфрамових композитів, легованих графітом, карбідами хрому і ванадію в 3% NaCl. Показано, що додавання графіту в кількості 2...4% до складу композита ВН20 інтенсифікує локальні корозійні процеси, оскільки його включення є додатковими катодними ділянками. Це погіршує трибокорозійну поведінку сплавів, у тому числі легованих карбідами хрому і ванадію, оскільки корозійні процеси в зоні контакту призводять до викришування карбідних включень, які в подальшому відіграють роль абразиву. Виявлено високу зносотривкість пари тертя (ВН20 + 1% VC)–(ВН20 + 1% Cr₃C₂) у 3% NaCl. Після тертя спостерігається зниження густини струму корозії на обох контактуючих поверхнях практично на порядок, що свідчить про формування вторинних структур, які забезпечують захист від корозії.

Ключові слова: *металокерамічні композити, карбіди хрому, карбіди ванадію, корозія, трибокорозія.*

Металокерамічні композити системи WC–Ni мають високі експлуатаційні характеристики, зокрема, твердість, зносо- та теплотривкість і використовуються для виготовлення деталей важконавантажених вузлів тертя. За умов експлуатації такі пари тертя, як правило, контактують з електропровідними середовищами: водопровідною чи морською водою, нафтопродуктами, побутовими чи промисловими стоками тощо. Тому необхідно забезпечити їм корозійну та трибокорозійну тривкість [1–3], яка визначається опором корозії зв'язуючого металу, оскільки окиснювальний потенціал WC є додатнішим, ніж нікелю [4, 5]. Внаслідок цього в електроліті виникає гальванопара, а на поверхні нікелевої складової відбувається анодна реакція. Розчинення нікелю по площі контактування буде різним через різне співвідношення анодних та катодних ділянок. Карбід вольфраму в електролітах практично нерозчинний, оскільки розчинення нікелевої складової забезпечує для нього катодний протекторний захист [5, 6].

Щоб підвищити корозійну тривкість металокерамічних композитів, нікель замінюють кобальтом чи його сумішами з хромом та 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 матеріалі зв'язки самі, або в поєднанні з атомами вольфраму, що впливає на її електрохімічні характеристики [5]. Відомо, що додавання карбіду хрому Cr₃C₂ в кількості ~0,5 mass.% помітно покращує корозійну тривкість сплавів системи WC–Co [5]. Вплив легування карбідом ванадію VC у малих концентраціях нейтральний [5], проте в кількості ~10 mass.% – покращує корозійну тривкість висококобальтових сплавів WC–Co [6].

Легування карбідами підвищує також трибологічні властивості композитів. Зокрема, VC з розмірами частинок понад 10 μm додають до твердих сплавів для

покращення їх механічних властивостей [9]. Крім того, VC є добрим інгібітором росту зерен у сплавах, підвищує їх твердість, зносо- та ерозійну тривкість [6].

Для поліпшення антифрикційних властивостей карбідо-вольфрамових композитів до них додають графіт. Його включення під час тертя в корозивному середовищі викришуються і, потрапляючи в зону тертя, можуть сприяти зниженню зношування. Однак внаслідок викришування графіту може руйнуватися також ділянка композита, що контактує з ним, а це пришвидшує зношування. Тому, щоби передбачити довговічність вузла тертя, недостатньо вивчити трибологічну поведінку композитів, а слід враховувати також вплив корозивного середовища. Механічне активування поверхні змінює чутливість матеріалу до корозії, з іншого боку, корозія змінює умови тертя. Це зумовлює синергетичний ефект.

Нижче досліджували вплив легувальних компонентів: графіту та карбідів хрому Cr_3C_2 і ванадію VC на трибокорозійні властивості композиційних матеріалів у 3% NaCl.

Методика експерименту. Досліджували зразки із базового металокерамічного сплаву ВН20 та композитів на його основі, легованих 2 і 4 mass.% графіту (ВН20Гр2 і ВН20Гр4) та карбідами Cr_3C_2 та VC (0,15 та 1 mass.%). Матеріали отримували спіканням у середовищі водню за оптимальних режимів для кожного сплаву в діапазоні температур 1380...1420°C [2]. Розмір частинок WC у нікелевій зв'язці становив 1...5 μm , включення графіту – 40 μm , поруватість – не більше 0,4% (рис. 1).

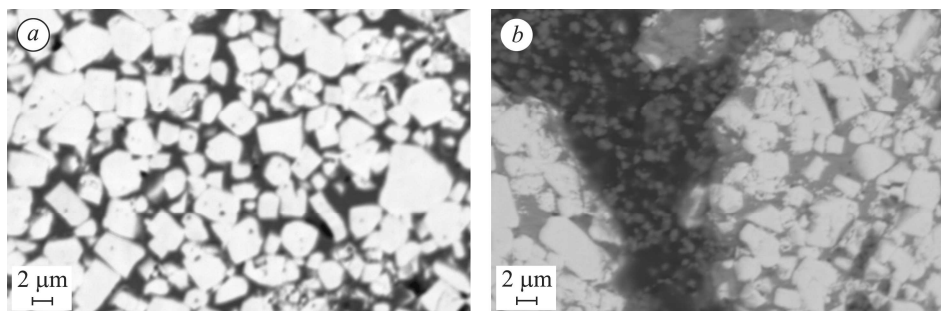


Рис. 1. Мікроструктура сплавів ВН20 + 1% Cr_3C_2 (а) і ВН20Гр2 (б).

Fig. 1. Microstructure of ВН20 + 1% Cr_3C_2 (a) and ВН20Гр2 (b) alloys.

Трибокорозійні властивості карбідо-вольфрамових композитів досліджували за схемою тертя “кулька–площина” за нормального навантаження 2 N. Використовували корундову кульку \varnothing 8 mm.

Трибокорозію пар тертя з твердих сплавів вивчали на установці СМЦ-2 за схемою “диск–колодка” за контактного тиску 2 МПа і швидкості ковзання 0,67 m/s. Визначали зміну коефіцієнта тертя та інтегральної температури у фрикційній зоні. Попередньо зразки притирали для досягнення максимальної номінальної площі контакту. Короткотривалі випробування тертям здійснювали впродовж 3600 s, довготривалі – протягом 35 h. Середовище в обох випадках – 3%-й розчин NaCl.

Структуру композитів і їхній хімічний склад досліджували за допомогою оптичних мікроскопів METAM PB-21, ZEISS Stemi-2000 і сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy.

Електрохімічні дослідження виконували в потенціодинамічному режимі на потенціостаті ПИ 50-1-1 за триелектродною схемою з хлоридсрібним електродом порівняння та допоміжним платиновим електродом.

Результати досліджень та їх обговорення. Вплив легування графітом, карбідами хрому і ванадію на корозійну тривкість карбідо-вольфрамових композитів у 3% NaCl досліджували раніше [11]. Виявлено, що додавання графіту (2 і 4%) у сплави призводить до збільшення густини струму корозії у 2–2,5 рази, а легування карбідом ванадію VC (1%) – на 40...45%. Це пов'язано з тим, що окислювальні потенціали легувальних елементів додатніші від інших структурних складових матриці, тому на них інтенсифікуються локальні корозійні процеси, що пришвидшує руйнування матеріалу основи. Легування вихідного сплаву карбідом хрому у кількості 0,15 і 1% призводить до зниження густини струмів корозії у 3% NaCl відповідно в 2 і 3,5 рази.

Корозійні процеси, які відбуваються на поверхні сплавів у розчині NaCl, змінюють характер їх зношування. Під час тертя на повітрі як вихідного сплаву ВН20, так і легованих графітом ВН20Гр2 і ВН20Гр4, коефіцієнт тертя стабільний і не перевищує $0,1 \pm 0,01$ упродовж усього часу випробувань (рис. 2а, б). Фрикційні поверхні без суттєвих пошкоджень, зі слідами графіту. Ширина доріжок тертя перевищує $150 \mu\text{m}$ (рис. 2с, д).

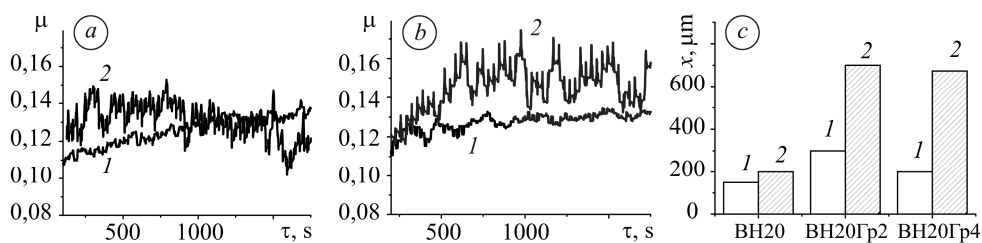


Рис. 2. Зміна коефіцієнтів тертя сплавів ВН20 (а) і ВН20Гр4 (б) та ширина доріжок тертя (с) на повітрі (1) і в 3% NaCl (2). Поверхня тертя ВН20Гр4 на повітрі (д) і в 3%-му розчині NaCl (е). Навантаження 2 N на кульку $\varnothing 8 \text{ mm}$.

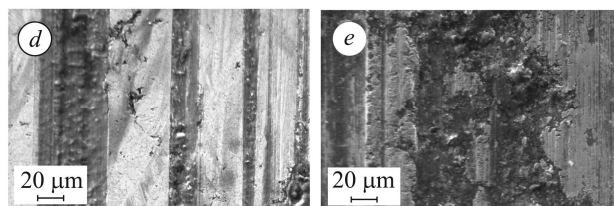


Fig. 2. Change of the coefficients of friction of ВН20 (a) and ВН20Гр4 (b) alloys and the width of the friction paths (c) in air (1) and 3% NaCl (2) solution. Friction surface of ВН20Гр4 in air (d) and 3% NaCl (e) solution. Load 2 N on a ball $\varnothing 8 \text{ mm}$.

За присутності розчину NaCl у зоні тертя базового сплаву ВН20 середнє значення коефіцієнта тертя практично не змінюється, однак збільшується амплітуда його коливань. Ширина доріжки тертя після випробувань на 25...30% більша, ніж на повітрі (рис. 2с), що свідчить про пошкодження поверхні внаслідок корозійних процесів. За час тертя спостерігали зниження електродного потенціалу від $-0,140$ до $-0,175 \text{ V}$.

Під час тертя графітізованих композитів ВН20Гр2 і ВН20Гр4 в електроліті зростає амплітуда коливань і середні значення коефіцієнтів тертя, ширина доріжок тертя збільшується у 2,5–3 рази (рис. 2б). Внаслідок викришування графіту підвищується пошкоджуваність поверхні тертя (рис. 2е). Значення електродного потенціалу протягом експерименту поступово зміщуються в катодну область. На поверхні доріжки тертя зменшується концентрація нікелю, що можна пояснити селективним розчиненням нікелевої зв'язки у розчині NaCl, оскільки його електродний потенціал позитивніший, ніж карбіду вольфраму [11]. Під час тертя спостерігали поступове забарвлення розчину у зеленкуватий колір, що свідчить про утворення хлориду нікелю.

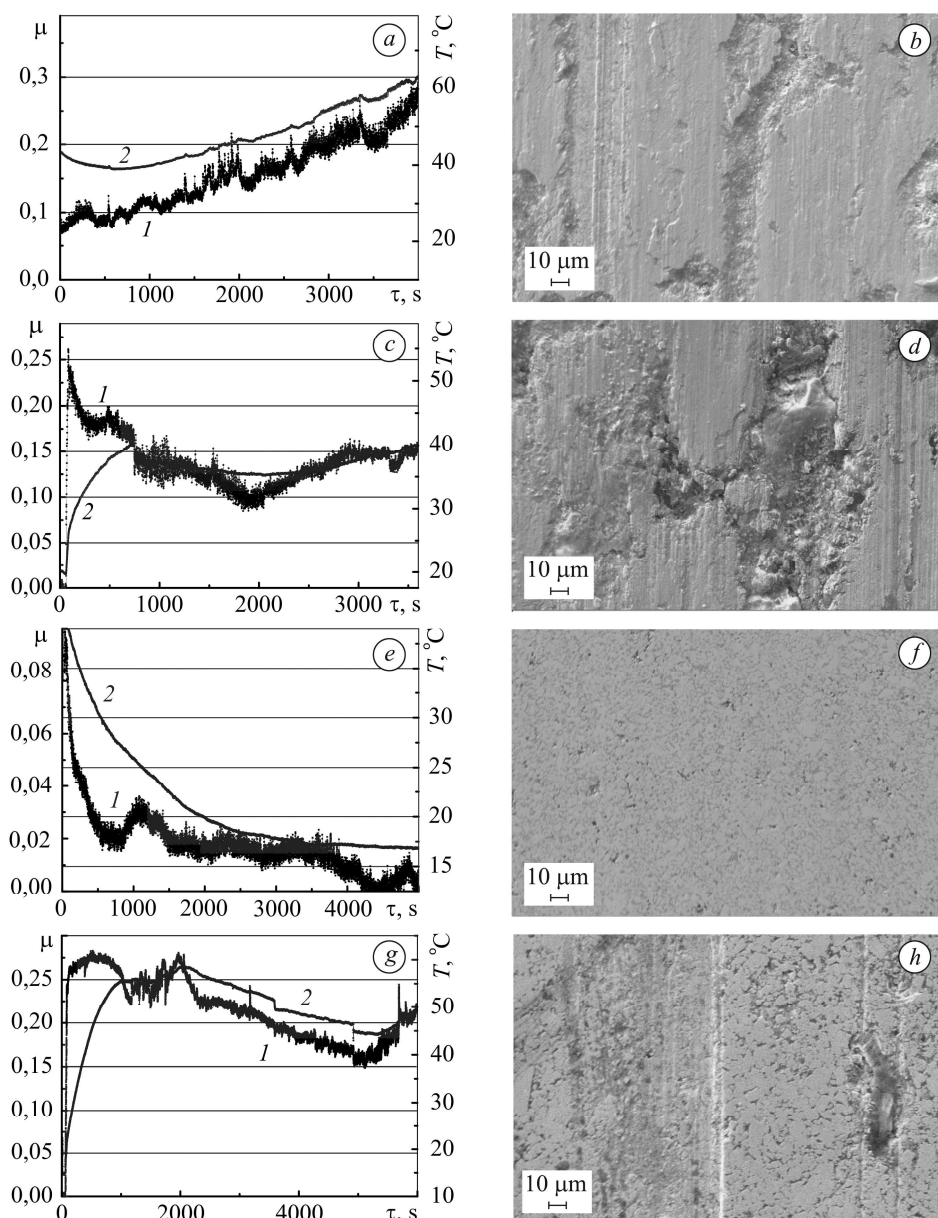


Рис. 3. Коефіцієнти тертя (1), температура в зоні трибоконтакту (2) і мікроструктура (b, d, f, h) фрикційної поверхні сплавів: a, b – BN20 + 0,15% Cr₃C₂; c, d – BN20Gr2 + 1% Cr₃C₂; e, f – BN20 + 1% VC (контргіло BN20 + 1% Cr₃C₂); g, h – BN20 + 1% VC (контргіло BN20Gr2 + 1% Cr₃C₂). Середовище – 3% NaCl.

Fig. 3. Friction coefficient (1), temperature in the friction zone (2) and microstructure (b, d, f, h) of friction surface of alloys: a, b – BN20 + 0,15% Cr₃C₂; c, d – BN20Gr2 + 1% Cr₃C₂; e, f – BN20 + 1% VC (counterbody BN20 + 1% Cr₃C₂); g, h – BN20 + 1% VC (counterbody BN20Gr2 + 1% Cr₃C₂). Environment – 3% NaCl.

Таким чином, легування сплаву BN20 графітом не сприяє суттєвому покращенню його антифрикційних характеристик у розчині NaCl. У зоні взаємодії корозивного середовища з поверхнею матеріалу після розчинення нікелю залишаються частинки карбіду вольфраму, які під час тертя видаляються у вигляді порошку. У легуваному графітом сплаві BN20 включення графіту інтенсифікують

локальні корозійні процеси, служачи додатковими катодними ділянками. Внаслідок викришування графіту підвищується пошкоджуваність поверхні тертя і зменшується зносотривкість.

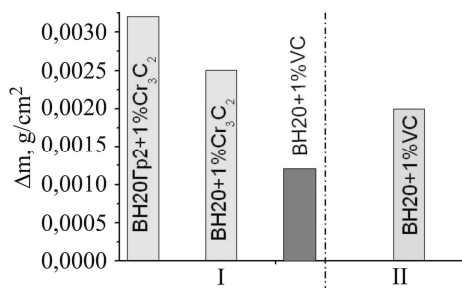
Паралельно здійснювали трибоккорозійні дослідження за схемою тертя “диск–колодка” в 3% NaCl композитів ВН20 0,15% Cr₃C₂; ВН20Гр2 + 1% Cr₃C₂; ВН20 + 1% VC. Як контртіло (диск) використовували сплави ВН20 + 1% Cr₃C₂ і ВН20Гр2 + 1% Cr₃C₂. Аналізували зміни коефіцієнта тертя і температури в зоні тертя, а також структуру фрикційної поверхні після 2 h випробувань.

Під час тертя легованого 0,15% Cr₃C₂ сплаву ВН20 у парі з ВН20 + 1% Cr₃C₂ зростали коефіцієнт тертя і температура, яка вже після 1 h після початку тертя досягла 60°C (рис. 3а). На поверхні тертя зафіксовано численні пошкодження (рис. 3b), внаслідок яких в зону контакту потрапляють продукти зношування, що відіграють роль абразиву.

Під час тертя легованого карбідом хрому графітізованого сплаву ВН20Гр2 його коефіцієнти тертя нестабільні (рис. 3с). На поверхні утворюються численні дефекти внаслідок викришування матеріалу в околі графітних включень (рис. 3d). Масовий знос на 25% вищий, ніж у ВН20 + 1% Cr₃C₂ (рис. 4).

Рис. 4. Масовий знос композитів на основі ВН20, легованих карбідами хрому, ванадію і графітом, під час тертя в парі з контртілом I (ВН20 + 1% Cr₃C₂) і II (ВН20Гр2 + 1% Cr₃C₂).

Fig. 4. Wear of alloys on the base of ВН20, alloyed with Cr₃C₂, VC and graphite under friction in pair with counterbody I (ВН20 + 1% Cr₃C₂) and II (ВН20Гр2 + 1% Cr₃C₂).



Під час тертя сплаву ВН20 + 1% VC у парі з ВН20 + 1% Cr₃C₂ виявили стабільні значення коефіцієнта тертя, які не перевищують 0,01. Температура в зоні контакту знижується до 17°C (рис. 3e). Поверхня тертя гладка, практично не містить пошкоджень (рис. 3f).

Для пари тертя ВН20 + 1% VC з графітізованим контртілом ВН20Гр2 + 1% Cr₃C₂ отримали гірші результати, ніж за відсутності графіту. Під час тертя цієї пари спостерігали стрибки коефіцієнта тертя і температури в зоні тертя (рис. 3g). Знос матеріалу удвічі більший, ніж за тертя зі сплавом без графіту (рис. 4). На обох контактуючих поверхнях виявили пошкодження, утворені в результаті викришування зерен графітових та карбідних включень (рис. 3h).

Серед досліджуваних трибопар найкращі трибологічні властивості у 3%-му розчині NaCl виявили у пари (ВН20 + 1% VC)–(ВН20 + 1% Cr₃C₂). Про це свідчить мінімізація коефіцієнта тертя і температури, відсутність пошкоджень на фрикційній поверхні. В інших пар тертя вже після короткотривалих випроб (до 4 h) суттєво підвищується дефектність поверхонь тертя, викришуються зерна графітових та карбідних включень, у зв'язку з чим подальших трибологічних випроб цих матеріалів не виконували.

Тривалі випробування пари тертя (ВН20 + 1% VC)–(ВН20 + 1% Cr₃C₂) підтвердили їх високу зносотривкість у 3% NaCl: стабільність коефіцієнта тертя і температури (рис. 5а), низьку пошкоджуваність поверхонь тертя (рис. 5b). Після 35 h тертя у розчині масовий знос колодки ВН20 + 1% VC не перевищив 2·10⁻⁴ g/cm².

Аналізували поляризаційні криві поверхонь пари тертя (ВН20 + 1% VC)–(ВН20 + 1% Cr₃C₂) у вихідному стані та після фрикційної взаємодії. Після тертя виявили зниження густини струму корозії на обох поверхнях практично на поря-

док (рис. 6), що може свідчити про масоперенесення елементів у зоні тертя і формування вторинних структур, які покращують корозійні властивості поверхонь.

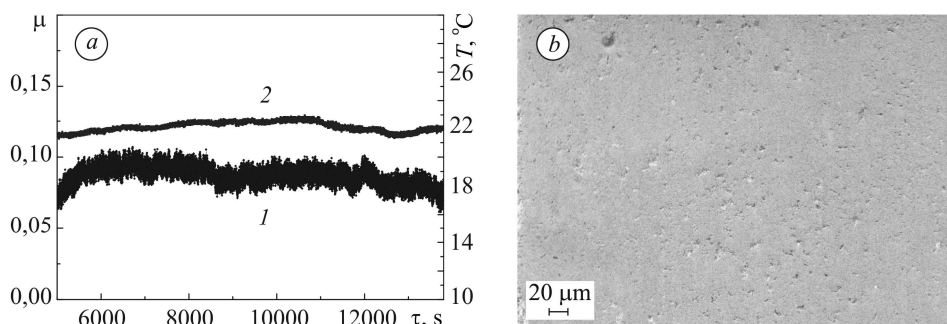


Рис. 5. Коефіцієнт тертя (1) і температура (2) в зоні трибоконтакту пари (BH20 + 1% VC)–(BH20 + 1% Cr₃C₂) (a). Мікроструктура фрикційної поверхні сплаву BH20 + 1% VC (b). Середовище – 3% NaCl.

Fig. 5. Friction coefficient (1), temperature (2) in the friction zone (BH20 + 1% VC)–(BH20 + 1% Cr₃C₂) (a). Microstructure of friction surface of BH20 + 1% VC (b) alloy. Environment – 3% NaCl solution.

Легування сплаву BH20 карбідами хрому і ванадію підвищує твердість на 7...8%, що сприяє зростанню зносотривкості. За введення графіту у сплав його твердість знижується на 10...30%, що може бути одним із чинників, які понижують антифрикційні характеристики матеріалу.

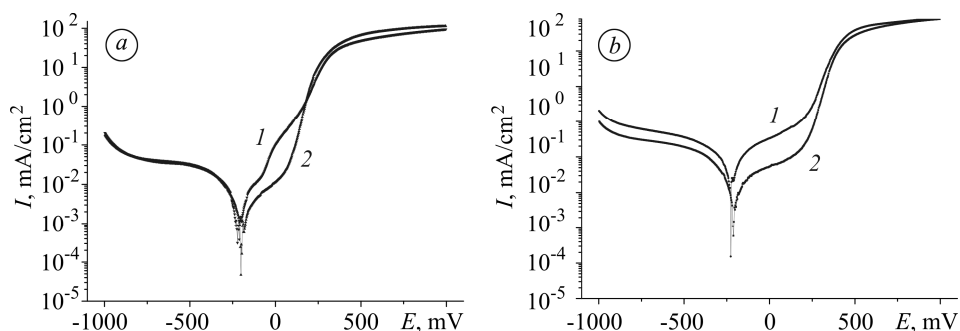


Рис. 6. Поляризаційні криві поверхонь BH20 + 1% VC (a) і BH20 + 1% Cr₃C₂ (b) у вихідному стані (1) і після випробувань тертям (2). Середовище – 3% NaCl.

Fig. 6. Polarization curves of BH20 + 1% VC (a) and BH20 + 1% Cr₃C₂ (b) surfaces in the initial state (1) and after friction tests (2). Environment – 3% NaCl solution.

ВИСНОВКИ

Досліджено корозійні та трибокорозійні характеристики карбідо-вольфрамових композитів, легованих графітом та карбідами хрому і ванадію у 3%-му розчині NaCl. Показано, що додавання графіту в кількості 2...4% до складу композита BH20 інтенсифікує локальні корозійні процеси, оскільки включення графіту є додатковими катодними ділянками. Це також погіршує трибокорозійну поведінку сплавів, у тому числі легованих карбідами хрому і ванадію, оскільки корозійні процеси в зоні контакту призводять до викришування зерен карбідів вольфраму, які відіграють роль абразиву. Виявлено високу зносотривкість пари тертя (BH20 + 1% VC)–(BH20 + 1% Cr₃C₂) у 3% NaCl. Після тертя спостерігали зниження густини струму корозії на обох контактуючих поверхнях практично на порядок, що свідчить про формування вторинних структур, які забезпечують захист від корозії.

РЕЗЮМЕ. Исследованы коррозионные и трибокоррозионные характеристики карбидо-вольфрамовых композитов, легированных графитом, карбидами хрома и ванадия в 3% NaCl. Показано, что добавление графита в количестве 2...4% в состав композита ВН20 интенсифицирует локальные коррозионные процессы, поскольку его включения являются дополнительными катодными участками. Это ухудшает трибокоррозионное поведение сплавов, в том числе легированных карбидами хрома и ванадия, поскольку коррозионные процессы в зоне контакта способствуют выкрашиванию карбидных включений, которые в дальнейшем играют роль абразива. Выявлена высокая износостойкость пары трения (ВН20 + 1% VC)–(ВН20 + 1% Cr₃C₂) в 3% NaCl. После трения обнаружено снижение плотности тока коррозии на обеих контактирующих поверхностях практически на порядок, что свидетельствует о формировании вторичных структур, обеспечивающих защиту от коррозии.

SUMMARY. Corrosive and tribocorrosive properties of carbide-tungsten metal composites alloyed with graphite and carbides of chromium and vanadium in 3% NaCl solution has been investigated. It is shown that addition of 2...4% of the graphite into ВН20 composite intensifies local corrosion processes in this solution and reduces the alloy friction properties. This deteriorates tribocorrosion behaviour of the alloys, including those alloyed with chromium and vanadium carbides, since corrosion processes in the contact zone promote crumbling of carbide particles that later act as abrasive. The good wear resistance of friction pair (ВН20 + 1% VC)–(ВН20 + 1% Cr₃C₂) in 3% NaCl solution is revealed. After friction the corrosion current density on both surfaces decreases almost by an order of magnitude, thus indicating the formation of the secondary structures that provide corrosion protection.

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 H., Beste U., 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.* // 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 // Materials and Corrosion. – 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* // Corr. 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. – 135 p.
11. *Винар В. А.* Корозійна поведінка сплаву ВН20, легованого графітом, карбідами хрому і ванадію // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – **50**, № 5. – С. 87–90.
(*Vynar V. A.* Corrosion behavior of ВН20 alloy doped with graphite or chromium and vanadium carbides // Materials Science. – 2015. – **50**, № 5. – P. 721–725.)

Одержано 01.07.2015