

УДК 621.762:666.3–13

**О. Н. Кайдаш*, В. З. Туркевич, М. А. Маринич,
И. П. Фесенко, В. С. Беловол, В. Н. Ткач**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина

*ivv@ism.kiev.ua

Коррозионная стойкость горячепрессованной керамической системы V_4C-VC

Изучены коррозионная стойкость, структура и физико-механические свойства горячепрессованных композитов V_4C-VC . Получены материалы, перспективные для использования в качестве торцевых уплотнений на химических производствах.

***Ключевые слова:** композиционный материал, V_4C , VC , анодная потенциодинамическая кривая, коррозионная стойкость.*

В химической, нефтегазовой и нефтеперерабатывающей промышленности широко используется ряд агрессивных химических реагентов, таких как соляная, серная, азотная кислоты, щелочи, транспортировка которых создает значительные трудности. Керамические материалы на основе карбида бора обладают высокой твердостью, низким удельным весом, повышенной коррозионной стойкостью и химической инертностью [1, 2]. Эти свойства позволяют успешно применять их для пар трения, торцевых уплотнений в насосах, перекачивающих различные жидкости и работающих в условиях абразивных и агрессивных сред.

Широкое применение V_4C -керамики ограничивает ее хрупкость и высокая температура спекания, необходимая для получения плотных изделий. Использование боридов, добавленных непосредственно или образующихся в процессе спекания, улучшает свойства материалов. Достаточно хорошо изученной является система V_4C-TiB_2 [2, 3], по остальным материалам встречаются единичные публикации [4].

Целью работы было изучение влияния добавок карбида ванадия в V_4C -керамику на коррозионную стойкость в агрессивной среде, формирование структуры и уровень физико-механических свойств СМС-композитов.

Для исследования были выбраны промышленные порошки V_4C двух ви-

дов: производства Запорожского абразивного комбината (ЗАК) и Донецкого завода химреактивов (ДЗХР). Первый порошок состоял из крупных частиц размером 10–30 мкм, второй – из более мелких (1–5 мкм) и содержал меньше примесей. В качестве активатора спекания использовали карбид ванадия в количестве 2,5–15 %¹. Горячее прессование плиток размером 60×60×8 мм проводили при температуре 2200 °С под давлением 30 МПа в течение 0,5 ч. Технологические особенности горячего прессования и измерения свойств материалов подробно описаны в [5]. Для коррозионных испытаний изготавливали образцы размером 5×5×15 мм. В качестве одной из наиболее агрессивных сред для испытаний применяли 5 %-ный раствор соляной кислоты.

Для экспресс-оценки коррозионной стойкости материала применяли ускоренный электрохимический метод с использованием потенциостата П-5848, позволяющий оценить коррозионную стойкость материала [6]. Анодные потенциодинамические кривые снимали со скоростью наложения потенциала 0,5 мВ/с. Опыты проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке, электродом сравнения являлся хлорсеребряный электрод. Изучение коррозионной стойкости было дополнено исследованиями структуры полученных материалов.

После горячего прессования смесей V_4C-VC получают плотные композиты (пористостью до 2 %), состоящие из зерен карбида бора, на границах которых присутствует соединение диборида ванадия с гексагональной решеткой типа AlB_2 и небольшое количество свободного углерода (рис. 1). Присутствие карбида ванадия рентгеновским фазовым анализом не выявлено.

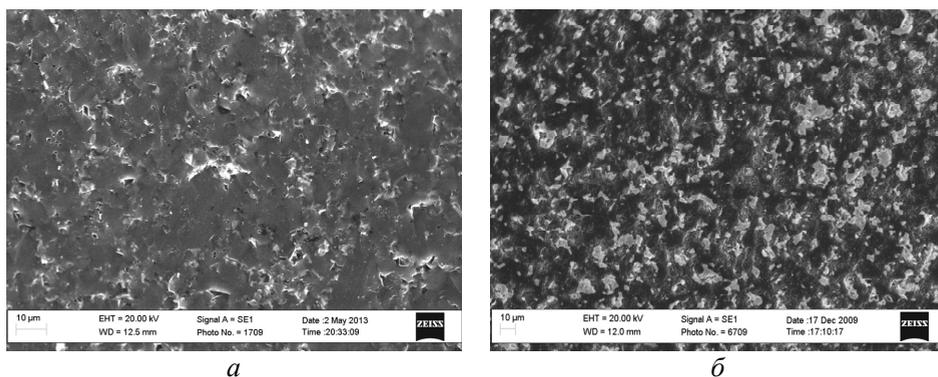


Рис. 1. Поверхности изломов горячепрессованных материалов: V_4C-5VC (а), $V_4C-15VC$ (б).

Из сопоставления анодных потенциодинамических кривых материалов, изготовленных из порошка карбида бора производства ЗАК с различным содержанием карбида ванадия, следует, что коррозионная стойкость V_4C -материалов снижается при увеличении количества добавки VC . Наиболее высокой коррозионной стойкостью обладают композиты, содержащие минимальное (2,5–5,0 %) количество карбида ванадия (рис. 2, кривые 1 и 2).

Кроме того, из рисунка следует, что стационарный потенциал композита $V_4C-2,5VC$ сдвинут в область отрицательных (от $-0,2$ до $-0,4$ В) потенциалов, что также свидетельствует о пассивации поверхности, а значит и о повышении коррозионной стойкости данного материала. Для композита $V_4C-15VC$ в области потенциала, равного 1,0 В, наблюдается изгиб кривой, что связано с переходом процесса растворения с фазы более активного растворения образ-

¹ Здесь и далее содержание добавок приведено в % (по массе).

ца в пассивную область. Это позволяет предположить, что при потенциале 1,0 В на образце $V_4C-15VC$ появляется существенная пассивная пленка.

Полученные материалы обладают оптимальным сочетанием повышенной прочности и трещиностойкости при небольшом снижении твердости. Присутствие диборида ванадия также обеспечивает повышение прочности композитов, для V_4C-5VC она достигает 460 МПа, что сравнимо с прочностью 500 МПа, полученной в [4].

На рис. 3 приведены значения плотности тока растворения материалов, изготовленных из различных порошков V_4C , полученные при одинаковом (-0,6 В) потенциале электрода.

Из рис. 3 следует, что минимальное значение плотности тока растворения i , А/см², и следовательно самую высокую коррозионную стойкость, имеют композиты $V_4C-2,5VC$ и V_4C-5VC , причем она практически не зависит от вида использованного карбида бора, а это значит, что для производства уплотнений можно использовать более дешевый порошок V_4C производства ЗАК.

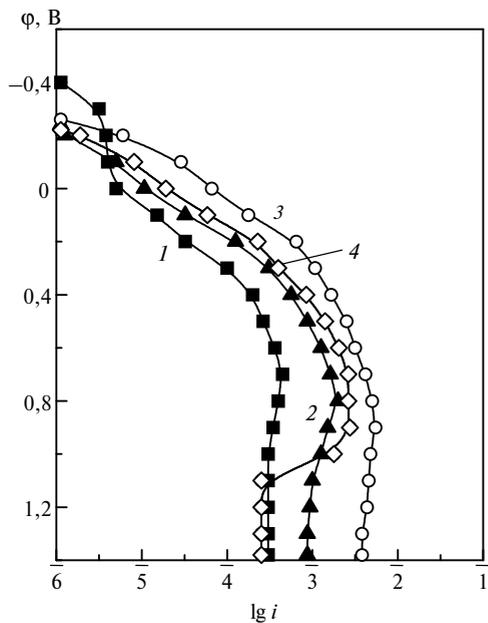


Рис. 2. Потенциодинамические кривые анодного растворения горячепрессованных керамических материалов $V_4C-2,5VC$ (1), V_4C-5VC (2), $V_4C-10VC$ (3) $V_4C-15VC$ (4) в 5%-ной соляной кислоте; потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода; V_4C производства ЗАК.

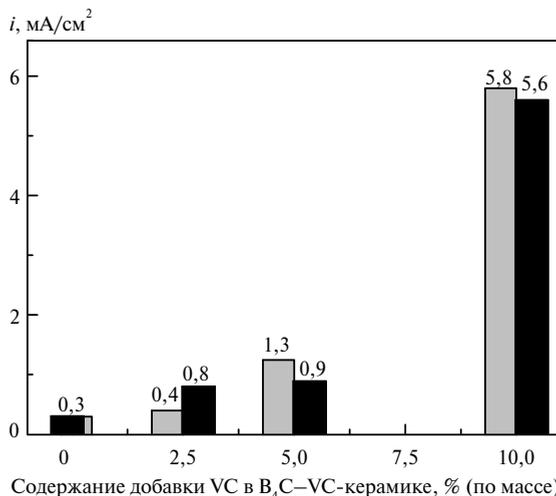


Рис. 3. Плотность тока растворения i в зависимости от состава и вида порошка карбида бора производства ЗАК (■) и ДЗХР (▴).

Результаты исследований показали, что с увеличением содержания карбида ванадия уплотнение в горячепрессованных материалах системы V_4C-VC активизируется, а твердость по Кнупу снижается с 24,6 до 20,4 ГПа (рис. 4). Как

и другие хрупкие материалы, полученная керамика на основе карбида бора имеет антибатный характер зависимости между твердостью и вязкостью разрушения. Наиболее твердым является поликристаллический B_4C , однако ему присуща и высокая хрупкость. Снижение твердости композитов, по всей вероятности, связано с осаждением прослоек свободного углерода на границах раздела фаз при спекании. Напротив, присутствие в микроструктуре карбида бора частиц VB_2 в межзеренных границах и междуузлиях препятствует распространению трещин, вследствие этого вязкость разрушения возрастает на 50 % – с 3,2 до 4,8 $MPa \cdot m^{1/2}$.

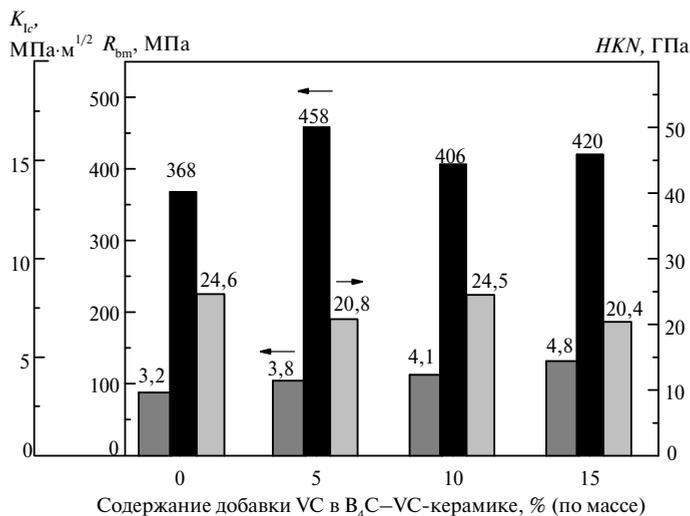


Рис. 4. Зависимость предела прочности при изгибе R_{bm} (■), твердости по Кнупу HKN (■) и трещиностойкости K_{Ic} (■) керамики B_4C -VC от содержания добавки VC.

ВЫВОДЫ

Наиболее высокую коррозионную стойкость имеют композиты B_4C -(2,5–5,0)VC, при этом они характеризуются высокой прочностью $R_{bm} = 460$ МПа, твердостью $HKN = 20,8$ ГПа и трещиностойкостью $K_{Ic} = 3,8$ $MPa \cdot m^{1/2}$. Такие материалы наиболее перспективны для использования в качестве уплотнений при транспортировке агрессивных химических реагентов.

Вивчено корозійну стійкість, структуру і фізико-механічні властивості гарячепресованих композитів B_4C -VC. Отримано матеріали, перспективні для використання в якості торцевих ущільнень на хімічних виробництвах.

Ключові слова: композиційний матеріал, B_4C , VC, анодна потенціодинамічна крива, корозійна стійкість.

The corrosion resistance, structure and physico-mechanical properties of B_4C -VC hot-pressed composites are studied. Materials perspective for the use as the end seals at chemical productions.

Keywords: composite material, B_4C , VC, anode potentiodynamic curve, corrosion resistance.

1. Кислый П. С., Кузенкова М. А., Боднарчук Н. И., Грабчук Б. Л. Карбид бора. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.
2. Thevenot F. Boron carbide – a comprehensive review // J. Eur. Ceram. Soc. – 1990. – N 6. – P. 205–225.

3. *Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S.* High strength B_4C-TiB_2 composites fabricated by reaction hot-pressing // *J. Eur. Ceramic Soc.* – 2003. – **23**, N 7. – P. 1123–1130.
4. *Григорьев О. Н., Ковальчук В. В., Запорожец О. И., Бега Н. Д., Галанов Б. А., Прилуцкий Э. В., Котенко В. А., Кутрань Т. М., Дордиенко Н. А.* Получение и физико-механические свойства композитов B_4C-VB_2 // *Порошк. металлургия.* – 2006. – № 1/2. – С. 59–72.
5. *Ивженко В. В., Кайдаш О. Н., Сарнавская Г. Ф., Дуб С. Н., Попов В. А., Бологова Л. М., Лисовенко С. А.* Особенности формирования структуры и свойств в системе B_4C-TiH_2 при реакционном спекании под давлением // *Сверхтв. материалы* – 2011. – № 1. – С. 46–58.
6. *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк., 1984. – 509 с.

Поступила 12.02.18