

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОРОШКОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА И ХРОМИСТОЙ СТАЛИ

В. КАЛЛАСТ,* Я. КЮБАРСЕПП,* К. ШЕХТЕР,** Н. ЛОХОНЯИ

Кафедра неорганической химии
Будапештского Политехнического Университета

Поступило: 12 июля 1988 г

Представлено: проф. д-ом Й. Надь

Abstract

TiC-Fe-Cr alloys, prepared from titanium-carbide and steel basis metal by powder metallurgy were studied with concerning their corrosion and abrasion resistance in water. Such alloy is used for preparing of pieces exposed to corrosion. Our experiments have indicated, that the abrasion is not independent for corrosion resistance. By weak corrosion resistance abrasion decreases too, because that the corroded metal do not bound together the hard titanium-carbide grains.

Good abrasion is only by good corrosion resistance attainable. The corrosive abrasion is dependent on the hardness only in the case of suitable corrosion resistance of the solid alloys.

Порошковые твердые сплавы на основе карбида титана со стальной металлической связкой привлекают все большее внимание. Исходные материалы легко доступны и сплавы можно подвергать термической обработке, поэтому они находят все более широкое применение. Эти сплавы получили названия: ферро-TiC, карбидо-сталь, TiC-сталь. Традиционно, эти сплавы на основе свойств (твердость, износостойкость, вязкость) рассматриваются как промежуточные сплавы между твердыми сплавами и инструментальными сталями. В ряде случаев такие сплавы по твердости и износостойкости, а также вязкости и прочности конкурентоспособны с карбидовольфрамовыми твердыми сплавами. Однако, по стойкости против химической коррозии, сплавы на основе карбида титана в значительной степени превышают карбидовольфрамовые твердые сплавы [1].

Недостатком твердых сплавов на основе TiC, WC со связками на основе сплавов железа, как и промышленных сталей, является их низкая стойкость против электрохимической коррозии, даже в такой слабой окислительной среде как вода. При легировании металла с хромом более 12% происходит скачкообразное повышение коррозионной стойкости.

* Таллинский Политехнический Институт, Таллин, СССР

** Исследовательская группа химии алкалоидов ВАН. Н-1521 Будапешт

Целью данной работы было получение коррозионно- и износостойких твердых сплавов со стальной связкой в атмосферных условиях и в воде.

Исследованиям подвергались твердые сплавы TiC-Fe-Cr, содержащие 33—60% TiC и 0—25% хрома в стальной связке. При изготовлении сплавов применялся TiC, содержащий связанный и свободный углерод соответственно 19,3% и 0,71%. Сплавы были изготовлены на основе твердосплавной технологии в Таллине [2]. Испытаниям подвергались образцы размерами 25 × 15 × 5 мм, отшлифованные со всех сторон. Поскольку плотность сплавов, содержащих разное количество карбида титана и хрома в стальной связке, различается, то была определена не скорость коррозии в г/м².сутки, а объемная скорост коррозии в мм³/м².сутки. Скорость коррозии определялась по убыли массы [3], как средний из четырех образцов. Результаты исследований представлены в табл. I и II. Для сравнения в таблице III приведена скорость коррозии некоторых сталей.

У сплавов TiC-Fe-Cr, в отличие от сплавов FeCr, не наблюдается скачкообразного повышения коррозионной стойкости при повышении содержания хрома. В отличие от хромистых сталей, введение в стальную связку 13% Cr не обеспечивает TiC-Fe-Cr полную коррозионную

Таблица I

Коррозионная стойкость и износ в воде сплавов TiC-Fe-Cr при коррозионно-абразивном и абразивном изнашивании от содержания хрома в металлической связке

Содерж. TiC в спла- ве, %	Содерж. Cr в металл. связке. %	Тверд- ость по Виккер- су, HV, ГПа	Объемный коррозионно- абразивн. износ в воде мм ³		Интенсив- ность из- нашивания мм ³ /кг. в абразивн. струе	Скорость коррозии мм ³ /м ² . сутки, при продолжитель- ности опыта, сутки			
			+ 5% кварц. песка	+ 5% кварц. песка и 0,5% NaNO ₂		1	2	3	4
40	0	8,2	74,4	2,42	15,7	0,25	0,31	0,31	0,31
	2	11,7	40,7	0,86	7,3	0,25	0,31	0,31	0,31
	5	12,0	14,1	1,05	7,1	0,25	0,31	0,31	0,31
	9	11,8	3,0	0,56	6,4	0,12	0,16	0,18	0,20
	13	12,4	2,27	0,50	6,9	0	0,06	0,08	0,12
	17	12,0	0,72	0,89	6,8	0	0	0	0
	21*	11,0	1,15	1,33	7,0	0	0	0	0
50	0	9,9	72,6	0,73	12,4	0,25	0,31	0,31	0,31
	2	13,3	57,1	0,78	5,0	0,25	0,31	0,31	0,31
	5	13,6	30,7	0,47	5,0	0,17	0,17	0,19	0,19
	9	13,3	8,4	0,42	6,0	0,12	0,12	0,15	0,17
	13	13,7	10,2	0,30	4,6	0	0,06	0,07	0,10
	17	13,4	3,1	0,42	3,6	0	0	0	0
	25*	11,7	1,19	1,00	7,6	0	0	0	0

* Легирован дополнительно кремнием с целью улучшения спекаемости [4].

Таблица II

Зависимость коррозионной стойкости в воде и износа сплавов TiC-Fe-Cr (9% Cr в металлической связке) при коррозионно-абразивном и абразивном изнашивании от содержания карбида титана

Содерж. TiC в сплаве, %	Твердость по Виккерсу, HV, ГПа	Объемный коррозионно- абразивный износ в воде, мм ³		Интенсив- ность из- нашивания в абразивной струе, мм ³ /кг	Скорость коррозии мм ³ /м ² . сутки, при продолжитель- ности испытания, сутки			
		+ 5% кварце- вого песка	+ 5% кварц. песка и 0,5% NaNO ₂		1	2	3	4
33	10,3	3,8	1,17	7,7	0,13	0,16	0,19	0,20
40	11,8	3,0	0,56	6,4	0,12	0,16	0,18	0,19
50	13,3	8,4	0,47	6,0	0,12	0,15	0,15	0,17
60	14,2	42,0	0,24	2,9	0,10	0,10	0,10	0,10

Таблица III

Коррозионная стойкость в воде и износ некоторых сталей при коррозионно-абразивном и абразивном изнашивании

Марка стали по ГОСТ-у	Твер- дость по Виккер- су, HV, ГПа	Объемный коррозионно- абразивный износ в воде, мм ³		Интенсив- ность из- нашивания в абразивной струе, мм ³ /кг	Скорость коррозии мм ³ /м ² . сутки, при продолжитель- ности опыта, сутки			
		+ 5% кварце- вого песка	+ 5% кварц. песка и 0,5% NaNO ₂		1	2	3	4
Сталь 45 (нормализованная)	1,8	17,7	13,7	30,6	0,24	0,24	0,22	0,20
Сталь ХВГ (закаленная)	7,9	3,6	3,2	12,5	0,24	0,24	0,20	0,20
Сталь 30 × 13 (закаленная)	5,3	2,6	5,7	15,0	0	0	0	0
Состав «Стали 45» C: 0,42—0,45% Si: 0,17—0,37% Mn: 0,50—0,80% Cr: <0,28% Остальное: Fe		Состав «Стали ХВГ» C: 0,9—1,0% Si: 0,15—0,35% Mn: 0,8—1,0% Cr: 0,9—1,2% W: 1,2—1,6% Остальное: Fe		Состав «Стали 30 × 13» C: 0,26—0,35% Si: <0,8% Mn: <0,8% Cr: 12,0—14,0% Остальное: Fe				

стойкость. Это наблюдается лишь при содержании хрома в металличе-
ской связке свыше 17%. По данным табл. I нельзя сделать вывод, что
сплавы, содержащие в связке 17% C, полностью коррозионностойкие.
При более продолжительном опыте наблюдалось появление точечной
коррозии на поверхности образцов. Полная коррозионная стойкость
наблюдается у сплавов с большим содержанием хрома, а именно у

Таблица IV

Значения pH ингибиторсодержащих сред.
Концентрация
ингибитора: 0,5%

Среда	pH
Вода	7,4
Вода + бензоат натрия	7,5
Вода + уротропин	7,6
Вода + уротропин + NaNO_2	7,9
Вода + NaNO_2	7,8
Вода + Na_2HPO_4	8,2

сплавов, содержащих 35% TiC при 18—19%, у сплавов, содержащих 50% TiC при 23—25% Cr в связке. Необходимость применения при изготовлении нержавеющей сплавов TiC-Fe-Cr, таких высокохромистых связок можно объяснить растворимостью хрома в карбидных зернах и улетучиванием некоторой его части, во время вакуумного спекания. Значит, чем больше карбида титана в сплаве, тем большими качествами мы должны легировать связку хромом, чтобы получить необходимую стойкость сплава в целом. Необходимо также учитывать, что содержание свободного углерода в карбиде титана реагирует с хромом в металлической фазе, это уменьшает действительное содержание хрома в металлической фазе. Поэтому приведенные в настоящей работе минимальные содержания хрома в стальной связке нужно рассматривать лишь как ориентировочные. Продуктами коррозии в воде являются гидроксиды железа α -FeOОН и γ -FeOОН, содержащие зерна TiC, выделяющиеся при удалении цементирующей металлической связки.

Далее исследовалось влияние коррозионной стойкости сплавов TiC-Fe-Cr на их абразивную износостойкость в коррозионных условиях (коррозионно-абразивное изнашивание). Исследования проводились на установке, в которой образцы закрепленные в ротор, приводимый во вращение электродвигателем, двигались в жидкостно-абразивной суспензии. Условия испытания были следующими: относительная скорость движения образцов размерами $25 \times 15 \times 5$ мм — 5,5 м/с, концентрация абразива, кварцевого песка зернистостью 0,3—0,4 мм в воде, длительность испытания — 24 часа. С целью оценки вклада коррозионных и абразивных процессов разрушения материала при коррозионно-абразивном изнашивании их испытывали также в 0,5%-ном растворе NaNO_2 , являющемся ингибитором коррозии [3], и в абразивной струе по методике, изложенной в работе [5]. Условия исследования в абразивной струе были следующими: скорость абразивной струи 80 м/с, угол атаки 30° , абразив — кварцевый песок. Определялась интенсивность изнаши-

вания в мм^3 материала образца на I кг абразива, поскольку, в отличие от испытания на коррозионно-абразивное изнашивание, количество попавшего на каждый образец абразива известно. Основные результаты исследований представлены в табл. I и II. В табл. III для сравнения приведены коррозионно-абразивный и абразивный износ некоторых сталей (т. е. количество унесенного материала).

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что при абразивном изнашивании в водо-песчаной суспензии именно интенсивность коррозионных процессов определяет стойкость сплавов, содержащих 17% и менее хрома. Применение ингибитора коррозии резко уменьшает износ коррозионно-нестойких сплавов (т. е. количество унесенного материала). Особенно резкое повышение коррозионно-абразивного изнашивания происходит при содержании 9% хрома в связке сплавов, когда скорость коррозии в воде понижается до $0,1\text{--}0,12 \text{ мм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сутки}$. Начиная с этой скорости коррозии абразивные процессы, очевидно, начинают превалировать перед процессами коррозии. При этом износостойкость еще в значительной степени определяется скоростью коррозии.

Как видно из данных табл. II, коррозионно-абразивная стойкость сплавов TiC-Fe-Cr не повышается. С увеличением содержания TiC, следовательно и твердости, даже уменьшается, несмотря на то, что скорость коррозии сравниваемых сплавов мало различается. Таким образом, исследования скорости коррозии не дают полного представления о стойкости сплавов против коррозионно-абразивного изнашивания. Это можно объяснить следующим. У твердых сплавов, как и металлов, изнашивание в коррозионных средах происходит вследствие коррозии с последующим уносом продуктов коррозии абразивной средой, т. е. имеет место типичный механизм коррозионно-абразивного изнашивания [6]. При коррозионно-абразивном изнашивании сплавов TiC-сталь (а также других твердых сплавов) коррозионно-абразивное удаление относительно небольшой части металлической связки, цементирующей карбидные зерна, приводит также к удалению коррозионно-стойкой карбидной фазы. Следовательно, увеличение содержания карбидной фазы может привести (у коррозионнонестойких твердых сплавов) не к увеличению, а к значительному понижению износостойкости в коррозионно-абразивных условиях.

У сталей, несмотря на их низкую коррозионную стойкость, величины износа в воде и в воде с ингибитором практически мало различаются. Следовательно, при примененных нами условиях, коррозионно-абразивная износостойкость сталей зависит преимущественно от их твердости. Интенсивность коррозионно-абразивного изнашивания твердых сплавов будет зависеть, так же, как и интенсивность их

абразивного изнашивания, от твердости только в случае достаточной коррозионной стойкости сплавов. Это наблюдается лишь при содержании в стальной связке сплавов TiC-сталь хрома 17% и более.

Результаты испытаний позволяют сделать следующие выводы. Исследования скорости коррозии в воде показали, что полная коррозионная стойкость сплавов TiC-Fe-Cr достигается при значительно повышенном введении хрома в стальную связку, чем содержание хрома в коррозионностойких хромистых сталях. Это различие тем больше, чем больше содержание карбидной составляющей сплавов. У твердых сплавов, в отличие от сталей, наблюдается повышение скорости во времени. Коррозионная стойкость оказывает значительное влияние на износостойкость сплавов TiC-сталь в коррозионных средах. При недостаточной коррозионной стойкости твердого сплава определяющим будет не твердость, а коррозионная стойкость. У коррозионно-нестойких сплавов TiC-сталь в условиях коррозионно-абразивного изнашивания, увеличение карбидной фазы усиливает износ. Коррозионно-абразивная износостойкость коррозионно-стойких твердых сплавов зависит только от твердости, как и в случае абразивного изнашивания.

Кроме вышеуказанных опытов, с порошковыми сплавами TiC-Fe-Cr, были проведены ориентировочные измерения pH и электрохимические исследования в воде, как в коррозионной среде, добавляя 0,5%

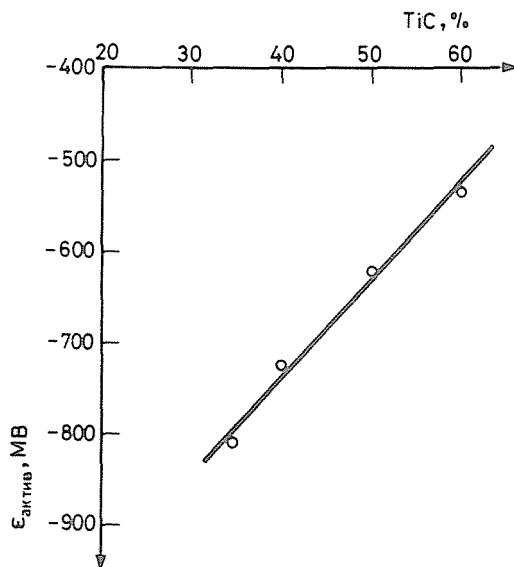


Рис. 1. Потенциал активного состояния ($\epsilon_{\text{актив}}$ [мВ]) в зависимости от содержания TiC. Содержание Cr: 9%

соединения для испытания ингибиторного действия. Измерения рН проводились на приборе марки ОР-208/1, производства «РАДЕЛКИС». Значения рН представлены в таблице IV.

Поляризуя с плотностью тока I мА/см² определили потенциал активного состояния. У сплавов с различным содержанием хрома не наблюдалось корреляции, а у сплавов, содержащих 9% Cr и различные количества TiC, потенциал активного состояния уменьшается с увеличением содержания TiC.

Был измерен стационарный потенциал сплавов, содержащих различное количество хрома, а также сплавов, содержащих 9% Cr + различное количество TiC, с помощью прибора марки ОР-207, производства «РАДЕЛКИС». Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Все соединения смещали потенциал в положительную сторону, проявляя ингибирующее действие, однако воспроизводимость этих измерений оказалась недостаточной. В этой области измерения продолжаются.

Резюме

Была исследована коррозионная стойкость и износостойкость в воде порошковых сплавов TiC-Fe-Cr, изготовленных на основе TiC и стальной связки. Такие сплавы используются для изготовления деталей, подвергаемых изнашиванию и химической (электрохимической) коррозии. Наши исследования показали, что износостойкость не является независимой от коррозионной стойкости. Если коррозионная стойкость металла ниже, то снижается и его износостойкость. Этот факт объясняется тем, что корродированный металл не цементирует твердые частицы карбида титана. Т.е. хорошая износостойкость достигается лишь при хорошей коррозионной стойкости. Коррозионно-абразивная износостойкость зависит от твердости лишь при достаточной коррозионной стойкости твердых сплавов.

Литература

1. Лавренко, В. А., Проценко, Т. П., Кюбарсепп, Я. П., Бальдма, Л. Э.: Окисление твердых сплавов на основе карбида титана, содержащих железо, хром и кремний. — Сверхтвердые материалы, № 2, (1982) с. 47—50.
2. Третьяков, В. И.: Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. Москва, Металлургия, 1976. 528 с.
3. Акимов, Г. В.: Теория и методы исследования коррозии металлов. Москва, Изд. АН УССР, 402 с. 1947.
4. Кюбарсепп, Я. П.: Получение высокохромистых сплавов, легированных кремнием. — Порошковая металлургия, № 5, 1986. с. 65—69.
5. Клейс, И. Р.: Центробежный ускоритель ЦУК-3М для определения относительной износостойкости материалов при абразивной эрозии. — Тр. Таллинск. политехн. института, № 294, 1970. с. 23—33.

6. Слынько, Л. И., Прейс, Г. А., Сологуб, Н. А., Рыбалка, А. Ф.: Гидроабразивное изнашивание металлов в химически агрессивных средах. «Износ материалов при ударном воздействии твердых частиц.» Тезисы докл. Всесоюзн. научно-техн. совещания. Москва, с. 49—50. 1976.

Dr. Vambola KALLAST }
Dr. Jakob KÜBARSEPP } Tallin, Sowietunion

Dr. Klára SCHÄCHTER, }
Dr. Nándor LOHONYAI } H-1521 Budapest