

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НЕРЖАВЕЮЩИХ ПОРОШКОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ TiC-СТАЛЬ

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

Кафедра неорганической химии
Будапештского Политехнического Университета Н-1521 Budapest

Поступило: 20 июля 1984 г.
Представлено: проф. др. Й. Надь

Abstract

Corrosion properties of powder metallurgical solid alloys made of high wear resistance TiC and of corrosion-proof steel has been investigated in NaOH solution of 20% conc., in 10% HNO₃, in 3% H₂SO₄ and in 44% H₃PO₄ solutions. The corrosion of solid alloys is deteriorating not only the metal, but also reduces its wear resistance. Our preliminary experiments performed with some corrosion-proof steels disclosed that the corrosion resistance of solid alloys made of nickel-free steels with high chrome content is poor. Solid alloys produced of austenite chromo-nickel steels with TiC proved to be acceptable. These solid alloys did not corrode at all in NaOH, as well as in acidic solutions. In the presence of inhibitors their corrosion resistance is further improved.

Часто встречаются случаи, когда деталь или узел подвергается одновременному воздействию коррозии и изнашивания. В таких случаях перспективно применять коррозионностойкие твердые сплавы. При коррозионноабразивном изнашивании износостойкость порошковых твердых сплавов коррелируется с твердостью лишь при достаточной коррозионной стойкости сплава, и если она недостаточна, то износостойкость зависит только от нее [1]. Таким образом, улучшением антикоррозионных свойств твердого сплава, подвергаемого коррозионноабразивному воздействию, можно значительно увеличить его износостойкость.

В работе [2] исследовалась коррозионная стойкость нержавеющей термически обрабатываемых твердых сплавов TiC—Fe—Cr в растворах серной и азотной кислот и также едкого натра. Однако известно, что коррозионная стойкость нержавеющей хром-никелевых аустенитных сталей выше, чем у нержавеющей хромистых сталей. Это справедливо и для карбидтитановых твердых сплавов, цементированных соответст-

* Таллинский Политехнический Институт, Таллин, СССР

** Исследовательская группа по алькалоидной химии ВАН, Н-1521 Будапешт

венно хром-никелевым или хромистым нержавеющейими сталями. Скорость коррозии в растворах серной кислоты у нержавеющейих сплавов TiC—Fe—Cr значительно выше и растет вместе с повышением температуры более быстро, чем у нержавеющейих твердых сплавов TiC—Fe—Cr—Ni (см. рис. 1). То же самое можно сказать и о коррозии этих сплавов в растворах фосфорной кислоты. По этой причине в настоящей работе исследовалась коррозионная стойкость только карбидтитановых твердых сплавов, цементированных нержавеющейими хром-никелевыми аустенитными сталями.

Исследования коррозионной стойкости проводились в 3%-ном растворе серной, 44%-ном растворе фосфорной и 10%-ном растворе азотной кислоты, а также в 20%-ном растворе едкого натра при различных температурах. Исследования проводились весовым и металлографическими методами. Сплавы были изготовлены с использованием традиционной твердосплавной технологии: мокрый размол порошковой смеси, пластифицирование, прессование, первое спекание в водороде при 700 °С и второе спекание в вакууме при 1420 °С. Спеченные образцы шлифовались до шероховатости поверхности $R_a < 0,63$ мкм. Каждый результат является средним из 6 образцов. По результатам параллельных измерений квадратичная ошибка опыта в растворах серной и фосфорной кислот не превышала 10%, а в растворе азотной кислоты 20%.

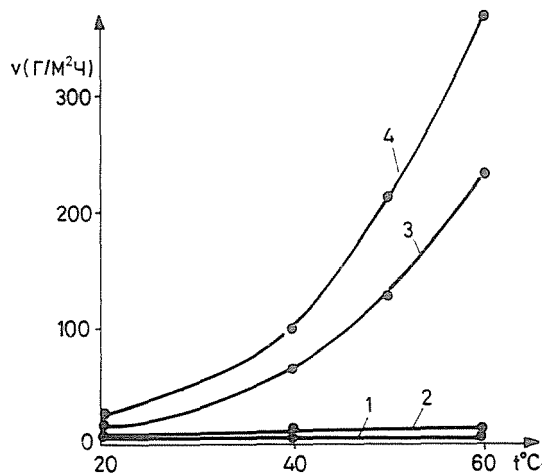


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии нержавеющейих твердых сплавов от температуры в 3%-ном растворе серной кислоты. Сплавы закаленные

- 1-сплав 60% TiC — сталь 06X16N14,
- 2-сплав 50% TiC — сталь 06X16N14,
- 3-сплав 50% TiC — сталь X25,
- 4-сплав 35% TiC — сталь X19

Таблица I

Скорости коррозии v [г/м²ч] некоторых твердых сплавов

№№ спла- ва	Состав сплава, % мас.		10% HNO ₃				3% H ₂ SO ₄				44% H ₃ PO ₄			
	TiC	Состав стальной связки	t = 20 °C	t = 20 °C	t = 40 °C	t = 60 °C	t = 20 °C	t = 40 °C	t = 60 °C	t = 80 °C	t = 20 °C	t = 40 °C	t = 60 °C	t = 80 °C
1	50	06X16H14**	9,50	1,25	5,1	12,8	1,20	9,1	12,3	47,7				
2	50	06X16H14*	9,50	1,25	5,9	15,1	1,20	8,9	12,4	48,1				
3	60	06X16H14**	28,0	1,10	4,9	12,0	1,20	8,7	12,0	46,5				
4	60	06X16H14*	28,0	1,20	5,5	12,0	1,20	8,7	12,0	35,7				
5	60	06X16H14** + Si	19,5	1,06	4,5	7,0	1,05	6,2	9,2	37,0				
6	60	06X16H14* + Si	21,5	1,20	4,6	8,1	0,87	5,8	6,5	34,0				

*— Изготовлен синтезированием из элементов.

**— Изготовлен с применением порошка стали 06X16H14.

Основные результаты исследований представлены в таблице I, где приведены скорости коррозии нержавеющей сплавов в растворах кислот. В 20%-ном растворе едкого натра рассматриваемые сплавы полностью стойки до 80 °C и поэтому эти экспериментальные данные в таблице не приведены. Исследованные сплавы отличались друг от друга содержанием TiC, способом изготовления (при изготовлении применялся порошок нержавеющей стали 06X16H14 по ГОСТ-у или связка синтезировалась из элементов) и содержанием кремния. В образцах, содержащих и кремний, содержание кремния составило около 2%. Состав связки по химическому анализу был следующим: 0,06% C, 15,6% Cr, 13,6% Ni; Mn, Si < 0,5%, P, S < 0,05%. Остальное количество: Fe.

Способ изготовления твердого сплава существенного влияния на коррозионную стойкость не оказывал. Это можно объяснить тем, что при обоих вариантах изготовления во время спекания в присутствии жидкой фазы достигается приблизительно одинаковая степень гомогенности и одинаковый состав стальной связки. Однако сплавы, изготовленные этими двумя способами нельзя считать в полной мере идентичными, поскольку прочность при изгибе и ударная вязкость сплавов, изготовленных синтезированием из элементов, как правило, выше, чем у сплавов, изготовленных с применением порошка нержавеющей стали.

Легирование нержавеющей твердого сплава кремнием оказывает благоприятное влияние не только на прочностные характеристики, но и на коррозионную стойкость (см. табл. I). Благоприятное влияние кремния можно объяснить, очевидно, следующим образом. При температурах спекания, согласно термодинамическим расчетам, кремний способен восстанавливать окислы хрома, образующиеся на дисперсных

частицах порошков нержавеющей стали или хрома после размола. Тем самым улучшается спекаемость, повышается гомогенность стальной связки.

Влияние содержания TiC в сплавах на коррозионную стойкость зависит от механизма коррозии. Согласно металлографическим исследованиям при коррозии в растворах фосфорной и серной кислот слой продуктов коррозии прочно связан с неповрежденной поверхностью сплава и содержит большое количество неповрежденных коррозией карбидных зерен. Карбид титана стоек в названных средах. Другими словами, металлическая связка вытравливается, остается карбидный каркас. Такой механизм коррозии приводит к некоторому повышению коррозионной стойкости сплавов вместе с повышением содержания карбидной фазы в них (см. табл. I).

При коррозии в растворе азотной кислоты, наоборот, наблюдается быстрое повышение скорости коррозии вместе с увеличением содержания TiC в сплавах. Это является результатом другого механизма коррозии. В растворах азотной кислоты слой продуктов коррозии на твердых сплавах не содержит зерен TiC, является рыхлым и слабо связан с неповрежденной поверхностью сплава. Такой механизм коррозии обусловлен низкой коррозионной стойкостью карбида титана в растворах азотной кислоты (стойкость меньше, чем у нержавеющей сталей, склонных к пассивации).

Нами была исследована возможность применения ингибиторов коррозии углеродистой стали для понижения скорости коррозии нержавеющей твердых сплавов. В качестве ингибитора в серной и фосфорной кислотах использовался ПКУ [3], представляющий собой продукт поликонденсации уротропина, хлористого бензила и анилина. Для раствора азотной кислоты в качестве ингибитора применялся тиокарбамид [4]. Концентрация ингибиторов в названных средах составляла 0,5%. Эффективность ингибитора характеризовали степенью защиты z .

$$z = \frac{v_0 - v}{v_0} \cdot 100\%$$

где v_0 — скорость коррозии сплава в неингибированной среде, г/м²ч; v — скорость коррозии сплава в ингибированной среде, г/м²ч.

Результаты исследований представлены в таблице II. Названные ингибиторы в существенной мере понижают скорость коррозии. При прибавлении ингибиторов в коррозионную среду наблюдается нивелирование коррозионных стойкостей твердых сплавов. В 10%-ном растворе азотной кислоты с тиокарбамидом скорость коррозии составляет 2,0–3,5 г/м²ч, а в растворах фосфорной и серной кислот с ПКУ в

Таблица II

Степень защиты ингибиторов z%
(Концентрация ингибитора 0,5%)

№№ сплава	Состав сплава, % мас.		Степени защиты, z%					
	TiC	Состав стальной связи	10% HNO ₃ +	30%		44%		t = 80 °C
			+ тиокарбамид t = 20 °C	H ₂ SO ₄ +	t = 20 °C	t = 60 °C	H ₃ PO ₄ +	
1	50	06X16H14**	75	91	95	84	94	92
2	50	06X16H14*	75	91	94	70	95	96
3	60	06X16H14**	86	94	97	90	89	95
4	60	06X16H14*	86	94	96	90	90	95
5	60	06X16H14 + Si**	90	94	95	90	91	95
6	60	06X16H14 + Si*	90	94	95	90	90	95

* — Изготовлен синтезированием из элементов.

** — Изготовлен с применением порошка стали 06X16H14.

Таблица III

Стационарные потенциалы $\epsilon_{\text{стан}}$ [мВ] измеренные по сравнению с насыщенным каломельным электродом

№№ сплава	Состав сплава, % мас.		3% H ₂ SO ₄	3% H ₂ SO ₄ + ПКУ	44% H ₃ PO ₄	44% H ₃ PO ₄ + ПКУ	10% HNO ₃	10% HNO ₃ + тиокарбамид
	TiC	Состав стальной связи						
4	60	06X16H14*	-307	-255	-325	-245	-110	-215
6	60	06X16H14* + Si	-340	-260	-325	-240	-120	-236

* Оба образца изготовлены синтезированием из элементов.

зависимости от температуры 0,1–3,0 г/м²ч. При повышении температуры степень защиты ингибиторов увеличивается.

Были проведены и измерения стационарных потенциалов. Мы измерили стационарные потенциалы с помощью регистрирующего измерительного прибора рН и мВ. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Оба образца, использованные для измерения потенциала, были синтезированы из элементов. Содержание кремния в кремнийсодержащем образце было около двух процентов.

Результаты измерений приведены в таблице III.

В растворе серной кислоты оба образца находятся в металлически активном состоянии. Так как потенциал образца становится менее

отрицательным под влиянием ингибитора, ингибитор вероятно замедляет парциальный анодный процесс (а не выделение водорода).

В фосфорной кислоте образцы тоже остаются активными, не пассивируются, ингибитор — как и в растворе серной кислоты — смещает потенциал в положительную сторону.

В растворе азотной кислоты более значительное смещение потенциала — по сравнению с измеренными в серной кислоте и фосфорной кислоте — указывает на то, что из-за окислительного свойства азотной кислоты образец становится парциально пассивным. Потенциалы — 110 → -120 мВ не означают определенную пассивность. Значит, вследствие этого парциально активного, парциально пассивного состояния можно ожидать, что не только карбид титана, но и сам металл может растворяться в азотной кислоте. Используемый в этом растворе ингибитор, тиокарбамид, имеет восстановительное свойство, которое смещает потенциал образца в отрицательную сторону. Тиокарбамид распадается в азотной кислоте с выделением серы, образующиеся сульфиды металлов очернеют выделенную серу.

Резюме

Была исследована коррозионная стойкость порошковых твердых сплавов TiC — нержавеющей стали в растворах 20% NaOH, 10% HNO₃, 3% H₂SO₄ и 44% H₃PO₄. Коррозия твердого сплава вызывает не только изнашивание металла, но ухудшает и его износостойкость.

Из наших предварительных опытов, в которых было исследовано несколько нержавеющей сталей, выяснилось, что коррозионная стойкость хромосталей, не содержащих никеля, является слабой. Однако коррозионная стойкость твердых сплавов, изготовленных из аустенитных хромоникелевых сталей и TiC, оказалась хорошей. Исследованные образцы в растворе NaOH оказались совершенно коррозионностойкими. Исследованные образцы проявили хорошую стойкость и в растворах кислот. В присутствии ингибиторов коррозионная стойкость дальше увеличивается.

Литература

1. КЮБАРСЕПП, Я. П., АРЕНСБУРГЕР, Д. С., ВАЛЬДАМА, Л. Э.: Порошковая металлургия, № 9, с. 100—103. (1980).
2. КЮБАРСЕПП, Я. П., ВАЛЬДАМА, Л. Э., КАЛЛАСТ, В. А.: Порошковая металлургия, № 4, с. 99—101 (1980).

3. Липкин, Я. Н., Штанько, В. М.: Химическая и электрохимическая обработка стальных труб. Москва, Металлургия, 1982. с. 26–36.
4. Алцыбеева, А. И., Левин, С. З.: Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград, Химия, 1968. с. 58—60.

Dr. Vambola KALLAST } Таллинский Политехнический Институт,
Dr. Jakob KÜBARSEPP } Таллин, СССР

Dr. Klára SCHÄCHTER }
Dr. Nándor LOHONYAI } Н-1521 Budapest