

*Христина ВАСИЛІВ<sup>1</sup>, Володимир БОНДАРЕНКО<sup>2</sup>,  
Надія РАЦЬКА<sup>1</sup>, Наталія ЧЕРВІНСЬКА<sup>1</sup>, Олександр БАРАНОВСЬКИЙ<sup>2</sup>*

**КОРОЗИЙНА ТА ТРИБОКОРОЗИЙНА ПОВЕДІНКА ЛЕГОВАНИХ КАРБІДАМИ  
ВАНАДІЮ ТА ХРОМУ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ WC-Ni У ВОДНИХ  
СЕРЕДОВИЩАХ З РІЗНИМ pH**

<sup>1</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: chrystyna.vasyliv@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України  
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074

*Chrystyna VASYLIV<sup>1</sup>, Volodymyr BONDARENKO<sup>2</sup>, Nadiya RATSKA<sup>1</sup>,  
Nataliia CHERVINSKA<sup>1</sup>, Alexander BARANOVSKY<sup>2</sup>*

**CORROSIVE AND TRYBOCORROSIVE BEHAVIOR OF HARD ALLOYS WC-Ni  
SYSTEM DOPED BY VANADIUM AND CHROMIUM CARBIDES IN WATER  
ENVIRONMENTS WITH DIFFERENT pH**

<sup>1</sup> Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine  
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: chrystyna.vasyliv@gmail.com

<sup>2</sup> V. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine  
2, Avtozavodska Str., Kyiv, 04074, Ukraine

**ABSTRACT**

The corrosive and trybocorrosive behaviour of alloyed hard alloys BH20+Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and BH20+VC in solutions with different pH has been analyzed. In alkaline environment corrosion currents and friction coefficients of alloys are lower than in neutral and acidic environments. It is due to the inertia of nickel to alkaline environments. The best corrosive and trybocorrosive characteristics observed in the alloy BH20+1 mass. % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

**KEY WORDS:** hard alloys, WC-Ni, corrosion, trybocorrosion, solution, pH.

**ВСТУП**

Металокерамічні тверді сплави – спечені порошкові композиції, що складаються з твердих тугоплавких сполук (найчастіше карбідів вольфраму, титану, танталу) і зв'язуючого металу (кобальту, нікелю, заліза). Завдяки своїй гетерогенній структурі ці сплави поєднують високу твердість з механічною міцністю, стійкістю за високих тисків і температур, а також володіють високою зносотривкістю і стійкістю до ерозійного зносу.

Водночас гетерогенність структури металокомпозитів є причиною їх обмеженої корозійної та трибокорозійної тривкості в агресивних середовищах [1–3]. У розчинах електrolітів на поверхні сплаву виникає гальванопара, оскільки потенціал окиснення карбідів є додатнішим від зв'язуючого металу [4–5]. Внаслідок цього відбувається розчинення зв'язуючої фази, послаблюються зв'язки між окремими зернами карбідів і пришвидшується руйнування металу. Корозійні зміни, які відбуваються на поверхні тертя сплавів, можуть призвести до викришування зерен карбідів і пришвидшеного абразивного зносу трибопари. Відтак, для широкого практичного використання матеріалів за участю карбідів перехідних металів необхідні дані про їх корозійно-електрохімічні та трибокорозійні властивості у різних агресивних середовищах.

Значення pH середовища є одним з найважливіших факторів, які визначають його корозійні властивості. Відомо, що тверді сплави системи WC-Co нестійкі до корозії у кислих і

нейтральних розчинах з рН, нижчим від 7. Це також стосується сплавів, що містять карбід титану (TiC), карбід танталу (TaC) або карбід ніобію (NbC). Найвищу корозійну тривкість мають сплави на основі карбіду титану з нікелем: вони придатні до експлуатації в розчинах з рН від 1 до 10. Проте ці сплави є крихкими і мають гіршу теплопровідність, ніж WC-Co. За умови спільної дії корозійного і трибокорозійного чинників перспективними є спеціально леговані сплави системи WC-Ni, які стійкі у розчинах з водневим показником, вищим від 2,5 [6]. Щоб підвищити корозійну тривкість металокерамічних композитів, нікель додатково легують хромом чи молібденом, а також додають невеликі концентрації карбідів перехідних металів (TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, NbC, TaC, Mo<sub>2</sub>C, VC) [7–10]. За додавання карбідних фаз атоми металів можуть розчинятися у матеріалі зв'язки самі, або в поєднанні з атомами вольфраму, що поліпшує і електрохімічні, і трибологічні характеристики сплавів [11].

У даній роботі досліджували вплив легування карбідами хрому і ванадію на корозійно-електрохімічні та трибокорозійні властивості твердих сплавів WC-Ni у розчинах з різним рН.

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджували зразки із базового металокерамічного сплаву VN20 та композитів на його основі, легованих карбідами Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> та VC у концентраціях 0,15 та 1 мас. %. 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 мкм, поруватість – не більше 0,4 % (рис. 1).

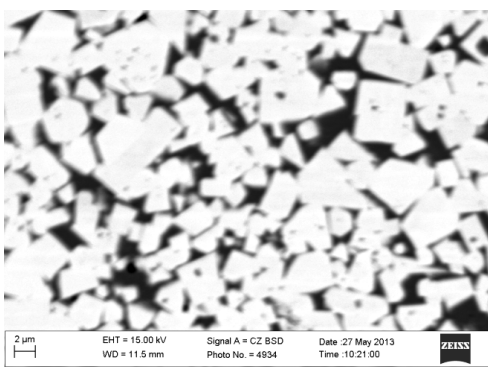


Рис. 1. Мікроструктура сплаву VN20.

Fig. 1. Microstructure of alloy VN20.

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

Електрохімічні випробування виконували у потенціодинамічному режимі на потенціостаті ПИ 50-1-1 за триелектродною схемою із хлорсрібним електродом порівняння та допоміжним платиновим. Швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ/с.

Трибологічні властивості матеріалів за умови дії корозійного чинника досліджували за схемою тертя корундова кулька Ø9 мм – пластина з досліджуваного матеріалу за нормального навантаження 2Н. Довжина доріжки тертя 30 мм, період циклу реверсивного руху 6 с. Реєстрували зміну коефіцієнта тертя та мікроструктуру доріжки тертя.

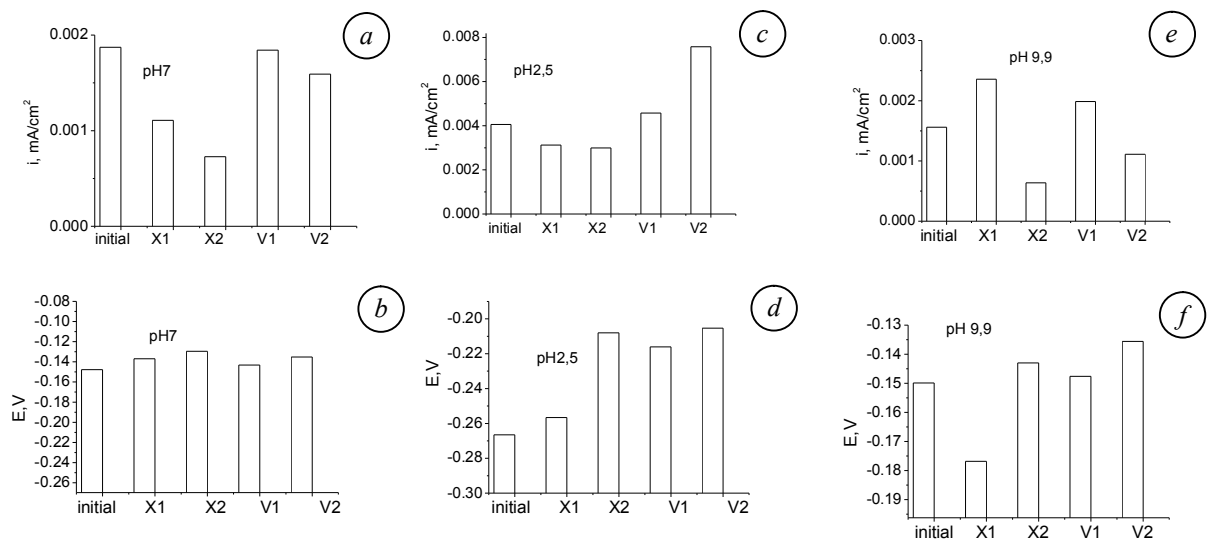
Як робоче середовище для корозійних та трибокорозійних випробувань використовували 3%-й водний розчин NaCl, у який додавали відповідну кількість NaOH чи HCl, щоб досягнути значень рН 2,2; рН 7 і рН 9,9.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У розчинах електролітів на поверхні гетерогенних карбід-вольфрамових твердих сплавів утворюється гальванопара, у якій карбід вольфраму є анодом з електродним потенціалом  $E = 0,370$  В, а нікель – катодом ( $E = -0,226$  В). Відтак, на поверхні нікелю протікає анодна реакція, і зв'язуючий матеріал переходить у розчин. Корозійне пошкодження поверхні негативно впливає на експлуатаційні характеристики сплаву, зокрема, трибологічні.

Введення до складу зв'язуючого металу легуючих матеріалів, електродні потенціали яких більш додатні, ніж нікелю, повинно знизити різницю між потенціалами структурних складових сплаву і таким чином підвищити корозійну тривкість матеріалу. Попередньо встановлено, що цій умові відповідають, зокрема, електродні потенціали дисперсних частинок карбідів хрому і ванадію Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> і VC (відповідно – 0,125 і 0,435 В) [12].

Досліджували вплив легування карбідами хрому і ванадію у концентраціях 0,15 і 1 % на корозійно-електрохімічні характеристики сплаву VN20 у розчинах на основі 3% NaCl з різними значеннями рН. Діаграми, наведені на рис. 2, ілюструють отримані результати.



**Рис. 2.** Зміна густини струму корозії та електродних потенціалів сплавів системи WC-Ni у розчинах з pH 7 (a, b); pH 2,5 (c, d) і pH 9,9 (e, f).

Позначення сплавів: initial – BH20; X1 – BH20+0,15%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; X2 – BH20+1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; V1– BH20+0,15 %VC; V2 – BH20+1%VC.

**Fig. 2.** Corrosion current density and electrode potentials of alloys WC-Ni system in solutions with pH 7 (a, b); pH 2,5 (c, d) and pH 9,9 (e, f).

Marking of alloys: initial - BH20; X1 - BH20+ 0,15 % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; X2 - BH20+1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; V1– BH20+0,15 % VC; V2 - BH20+1% VC.

У розчині з pH 7 значення електродних потенціалів для всіх зразків стабілізуються в околі  $-0,14$  В. Суттєвого впливу концентрації легувальних елементів на величину  $E$  не виявлено (рис. 2 a). Густина струму корозії найнижча у сплавів, легованих 0,15 і 1% карбиду хрому (рис. 2 b).

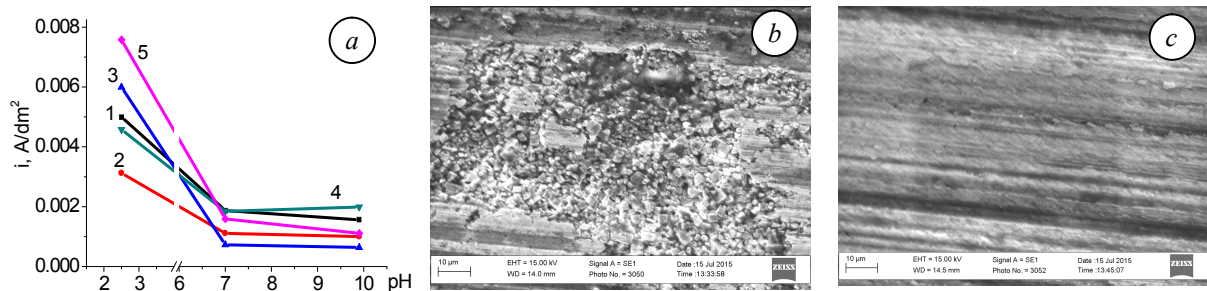
У більш жорстких умовах кислого середовища (pH 2,2) значення електродних потенціалів для усіх досліджуваних матеріалів зміщуються в область від'ємних значень порівняно з pH 7: найбільше – у вихідного сплаву і легованого 0,15% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Густина струму корозії збільшується у 2...3 рази.

Найвищу корозійну тривкість досліджуваних матеріалів виявлено у лужному середовищі з pH 9,9: густина струмів корозії практично всіх сплавів є нижча, ніж у нейтральному і кислому розчинах, після витримки зразків у розчині протягом доби суттєвого зростання струмів не спостерігається. Це пов'язано зі стійкістю нікелю у лужних середовищах. Найліпші протикорозійні властивості виявлено у сплаву, легованого 1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, у якого густина струмів корозії у 2...3 рази нижча від інших матеріалів.

Узагальнення отриманих результатів наведено на рис. 3. Як видно з рис. 3 a, найбільш сприятливими для експлуатації твердих сплавів системи BH20 є лужні і нейтральні середовища. Легування вихідного сплаву карбідом хрому у концентрації 0,15% сприяє зниженню густини струмів корозії практично удвічі, а за вмісту 1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> вона знижується майже у три рази. Атоми вольфраму і хрому, які при спіканні порошкових композитів розчиняються в нікелі з відповідних карбідів, сприяють гальмуванню його корозії в електроліті.

У кислих електролітах легування карбідом ванадію неефективне, а в лужному сплав з 1% VC дещо стійкіший, ніж з 0,15% VC. Це може бути пов'язано з різною поруватістю досліджуваних зразків, чи неоднорідним розподілом концентрації карбиду ванадію у нікелі.

З металокерамічних твердих сплавів системи WC-Ni виготовляють деталі пар тертя (підшипників ковзання, сопел, кілець ущільнювачів у насосах), які експлуатуються в рідинах (прісна і морська вода, нафтопродукти, побутові і промислові стоки) [1–3]. У зв'язку з цим досліджували трибологічну поведінку легованих карбідами хрому і ванадію сплавів на основі BH20 у розчинах з різним pH. Як контртіло використовували корундову кульку, корозійно-тривку в цих розчинах.



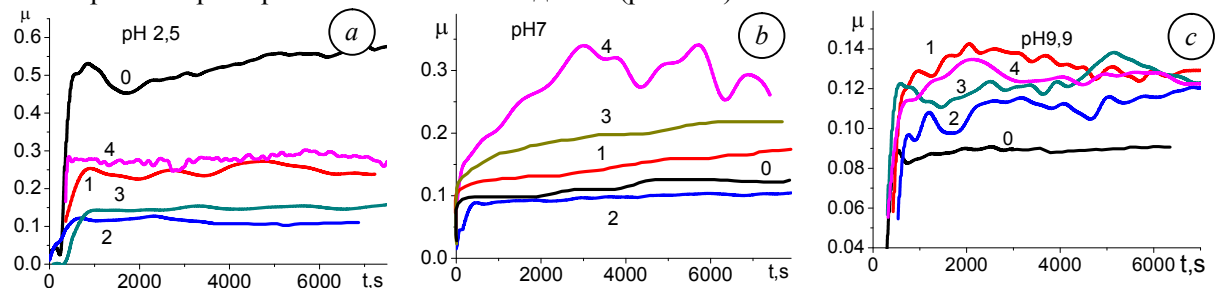
**Рис. 3.** а) Вплив рН середовища на стійкість до корозії легованих сплавів BN20: 1 – вихідний сплав; 2 – BN20+0,15%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; 3 – BN20+1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; 4 – BN20+0,15%VC; 5 – BN20+1%VC. Мікроструктура сплавів після випробувань: б) BN20+1%VC у розчині з рН 2,5; с) BN20+1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> у розчині з рН 9,9.

**Fig. 3.** a) Effect of solution pH on corrosion resistance alloys: 1 – BN20; 2 – BN20+0,15%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; 3 – BN20+1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; 4 – BN20+0,15%VC; 5 – BN20+1%VC. The microstructure of the alloys after the tests: б) BN20+1% VC in solution with pH 2,5; с) BN20+1%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> in solution with pH 9,9.

При терті вихідного сплаву у кислому середовищі коефіцієнт тертя становить 0,5 (рис. 4 а), на поверхні видно сліди корозії. Легування сплаву і карбідами хрому, і ванадію поліпшує його зносотривкість: коефіцієнти тертя знижуються у 2...4 рази, а ширина доріжки тертя – у 2...3 рази. Найнижчий коефіцієнт тертя виявлено при терті сплаву, легованого 1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (рис. 4 а).

При терті в середовищі з рН 7 коефіцієнти тертя вихідного сплаву і легованих карбідом хрому не перевищують 0,15, поверхня тертя без суттєвих пошкоджень. У сплаву, легованого карбідом ванадію, утрічі більша ширина доріжки тертя, значення коефіцієнта тертя удвічі вищі і нестабільні в часі, що може свідчити про корозію нікелевої зв'язки, викришування зерен карбіду вольфраму і пошкодження поверхні тертя (рис. 4 б).

При терті у лужному середовищі коефіцієнти тертя всіх досліджуваних сплавів не перевищують 0,15. Найнижчий коефіцієнт тертя виявлено у сплаву, легованого 1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (рис. 4 с). На поверхнях тертя практично нема пошкоджень (рис. 5 б).



**Рис. 4.** Коефіцієнти тертя вихідного сплаву BN20 (0) і легованих 0,25% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (1), 1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (2), 0,25% VC (3), 1% VC (4) у середовищах з рН 2,5 (а); рН 7 (б); рН 9,9 (с).

Фрикційна поверхня вихідного сплаву (б) і легованого 1мас. % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (с).

**Fig. 4.** Friction coefficient of initial alloy BN20 (0) and alloyed by 0,25% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (1) 1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (2), 0,25% VC (3), 1% VC (4) in an environment with рН 2,5 (а); рН 7 (б); рН 9,9 (с).

На рис. 5 а узагальнено отримані результати щодо впливу рН середовища на трибологічні характеристики легованих карбідами сплавів BN20. Як видно з рисунка, оптимальним середовищем для експлуатації вузлів тертя з цих сплавів є лужне з рН ~9,9. У розчинах з рН 7 ширина доріжок тертя більша у 3...4 рази, а в кислому середовищі – на порядок.

Найкращі трибологічні характеристики виявлено у сплаву, легованого 1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Ці результати корелюють з даними щодо корозійно-електрохімічної поведінки сплаву (рис. 3). Підвищена корозійна тривкість поверхонь тертя в електроліті запобігає їх руйнуванню під час фрикційної взаємодії.

Параметри тертя і зношування сплавів, легованих карбідом ванадію, як правило, гірші, ніж нелегованих. Це може бути зумовлено нижчою корозійною тривкістю нікелевої зв'язки, що

призводить до часткового її розчинення у середовищі та викришування зерен карбідів, які при потраплянні в зону тертя виконують роль абразиву.

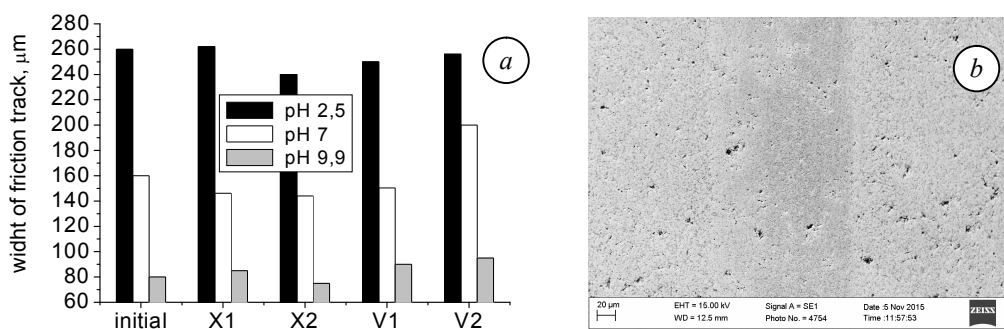


Рис. 5. а) Ширина доріжки тертя легованих сплавів на основі ВН20 в електролітах з різним рН. б) Фрикційна поверхня сплаву ВН20+ 1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> після тертя у розчині з рН 9,9.

Fig. 5. a) The width of the track friction of alloys BH20-type in electrolytes with different pH. b) Surface of alloy BH20+ 1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> after friction (b) in solution with pH 9,9.

## ВИСНОВКИ

У результаті корозійно-електрохімічних випробувань виявлено, що легування сплаву ВН20 0,25...1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> знижує густину струмів корозії сплавів у нейтральному та лужному середовищах у 2...3 рази.

Легування сплаву ВН20 карбідом ванадію менш ефективне. Його концентрація 1 мас.% призводить до зниження густини струму корозії у розчинах з рН 7...9,9 на 15...20%. За нижчої концентрації протикорозійний ефект відсутній, що може бути пов'язано і з різною поруватістю досліджуваних зразків, і з неоднозначним впливом концентрації карбіду ванадію на їх корозійні властивості.

Найкращі трибокорові характеристики всіх досліджуваних сплавів виявлено у лужному середовищі, що пов'язано з інертністю нікелю. Встановлено позитивний вплив легування 1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> на трибокорові параметри у середовищах з різним рН: у всіх досліджуваних розчинах коефіцієнти тертя цього сплаву не перевищують 0,1, пошкоджуваність поверхні практично відсутня.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Бондаренко В. П. Триботехнические композиты с высокомолекулярными наполнителями. – К.: Наук. думка. – 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. // Corrosion Science. – 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 // Corrosion Science. – 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. Ghandehari M.H. Anodic behavior of cemented WC-6% co alloy in phosphoric acid solutions // Journal of the Electrochemical Society. – 1980. – **127**(10). – P. 2144–2147.
12. Vynar V. A. Corrosion behavior of BH20 alloy doped with graphite or chromium and vanadium carbides // Materials Science. – 2015. – **50**, № 5. – P. 721–725.