

ВПЛИВ ПОРИСТОСТІ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ПОРОШКОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА УЧАСТЮ ЗАЛІЗА ТА САМОФЛЮСІВНИХ СПЛАВІВ

магістр Ю.Ю. Румянцева, професор А.М. Степанчук,

м.н.с. О.А. Демиденко, магістрант Т.В. Севернюк

Національний технічний університет України, "КПІ"

030056, Київ-56, пр-кт Перемоги, 39; Тел.(044)454-91-54; E-mail: astepanchuk@iff.kpi.ua

Викладені результати дослідження впливу пористості композиційних порошкових матеріалів за участю заліза та самофлюсівних сплавів на їх корозійну стійкість у 30 %-ому розчині сірчаної кислоти на протязі 150 годин. Вивчалися сплави з вмістом самофлюсівного сплаву 15 та 30 % і пористістю у межах 0,82 – 15,2 %. Показано, що збільшення пористості сприяє зниженню корозійної стійкості композицій за рахунок збільшення реальної реакційної поверхні. У тих випадках, коли внутрішня поверхня пор пасивована за рахунок утворення оксидів або наявності корозійностійких домішок корозійна стійкість матеріалу у цілому покращується.

Вступ. В сучасній техніці є нагальна проблема розробки універсальних конструкційних матеріалів, які поряд з високими характеристиками міцності та зносостійкості мали б стійкість до впливу агресивних середовищ – лугів та кислот. З таких матеріалів виготовляють деталі машин та механізмів в хімічній, гірничо – і нафтодобувній та інших галузях промисловості. До таких матеріалів можуть бути віднесені порошкові композиційні матеріали за участю самофлюсівних сплавів [1–3], які можуть працювати в умовах інтенсивного зношування як зносостійкі антифрикційні матеріали елементів обладнання згаданих галузей промисловості та запірної арматури в хімічній промисловості. Тому актуальним є дослідження стійкості таких матеріалів до агресивних середовищ залежно від їх складу та умов отримання.

Одним з факторів, який може впливати на експлуатаційні характеристики може бути наявність в них пористості, яка характерна для порошкових виробів. Тому дослідження впливу пористості на корозійну стійкість композиційних матеріалів за участю заліза та самофлюсівних сплавів (СФЗ) є досить актуальною задачею.

Постановка задачі. Задачею роботи є дослідження процесів корозійної взаємодії порошкових матеріалів на основі заліза та СФЗ з 30 % розчином сірчаної кислоти з метою визначення їх стійкості до корозії залежно від їх пористості з метою виявлення можливості прогнозування їх експлуатаційних властивостей та галузей застосування.

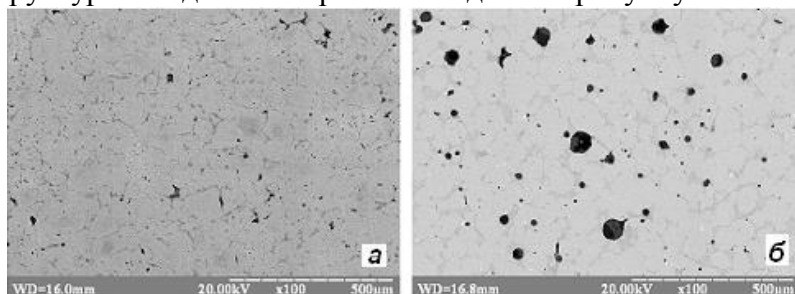
Експериментальні результати та їх обговорення. Як було встановлено в наших попередніх роботах [2], пористість характерна для матеріалів, які складаються з заліза та СФЗ з вмістом останнього до 30–40 % і залежить від методу їх отримання. Тому в роботі вивчалися композиційні матеріали Fe +15% СФЗ та Fe +30 % СФЗ. Хімічний склад вихідних матеріалів та усереднений елементний склад композиційного матеріалу наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних матеріалів та композицій з них

Матеріал	Вміст елементів, %									
	Fe	Ni	Cr	Cu	Si	B	C	P	S	Mn
Залізо	Осн.	<0,3	<0,3	<0,3	0,28	–	0,17	<0,04	<0,05	0,500
СФЗ	Осн.	25	8,30	4,40	1,6	3,2	0,6	0,42	–	–
Fe+30% СФЗ	Осн.	5,0	2,12	0,30	0,48	1,1	0,24	0,11	0,040	0,240

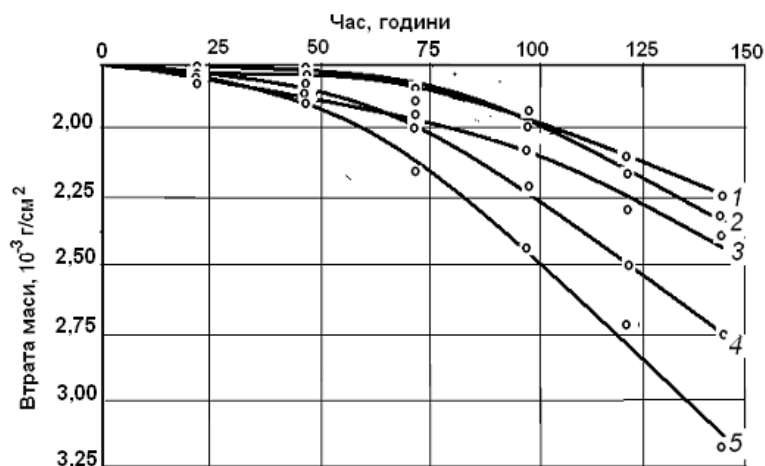
Вихідні зразки діаметром 16 та висотою 10–12 мм готували пресуванням суміші вихідних порошків на гідравлічному пресі за тиску 500–700 МПа з наступним спіканням отриманих пресовок в муфельній печі в середовищі водню за температур 1150–1200 °С. Таким чином отримали зразки з пористістю 1,2; 4,7; 7,3; 10,1; 15,2 % з композицій Fe +15% СФЗ і 0,84; 5,6; 8,2; 11,3 та 14,6 % для композицій Fe +30 % СФЗ. Передбачалось, що відповідно до існуючих уявлень при загальній пористості меншій за 10% пори переважно закриті, а при загальній пористості більше за 10 % вони переважно відкриті. Передбачувалось, що від пористості може впливати на характер корозійних процесів. Структура вихідних матеріалів наведена на рисунку 1.



a – 0,82; б – 11,3

Рис.1. Структура вихідних матеріалів з різною пористістю (%)

Зразки сплавів занурювали у розчини кислот і після певної витримки їх виймали з розчину, промивали водою, сушили та зважували. Зважування проводили на аналітичних терезах з точністю до 0,001 г. Проводились також металографічні дослідження поверхні зразків до та після корозії. Отримані результати наведені на рисунках 2 та 3.



*1 – 1,2; 2 – 4,7;
3 – 7,3; 4 – 10,1;
5 – 15,2*

Рис. 2. Залежність втрати маси зразків композиції Fe +15 % СФЗ з різною пористістю (%) від часу корозії

Як видно з рисунку 2 втрата маси зразків з композиції Fe +15% СФЗ з часом корозії збільшується. При цьому інтенсивність корозії збільшується з часом для зразків, які мають більшу пористість, особливо при її значення 10,1 і 15,2 %.

Для всіх зразків з композиції Fe +30 % СФЗ втрата маси також збільшуються з часом. При цьому в часі втрати маси для зразків з різною пористістю різна і залежить від часу корозії. Так у проміжку часу корозії до 100 – 110 годин меншу втрату маси мають зразки з більшою пористістю. (рис. 3). У подальшому спостерігається зворотня залежність, зі збільшенням пористості зразків втрати їх маси при корозії збільшується.

Отримані в роботі результати можна пояснити наступним. Як було встановлено в роботі [4], в основі корозійних процесів композицій, які складаються з заліза та самофлюсівних сплавів лежить хімічна та електрохімічна корозія. При цьому швидкість такої корозії залежить від вмісту елементів в сплаві, який, у свою чергу, залежить від вмісту СФЗ в композиції (табл.1). Швидкість корозії також у значній мірі залежить від площі контакту фазових складових з розчином кислоти.



1 – 0,84; 2 – 5,6; 3 – 8,2;
4 – 11,3; 5 – 14,6

Рис. 3. Залежність врати маси зразків композиції Fe + 30 % СФЗ з різною пористістю (%) від часу корозії

У нашому випадку при одному і тому ж хімічному і фазовому складі зразків з різною пористістю фізико-хімічна сутність корозії слід вважати однаковою і залежить від тих факторів, що корозія компактного матеріалу того ж складу. Вплив же пористості слід пов'язувати з наступним.

Як відомо, наявність пористості збільшує активну поверхню матеріалу, що контактує з агресивним середовищем. Закономірності корозійного руйнування компактного і пористого матеріалу одного і того ж хімічного складу різняться. У пористому матеріалі корозія протікає як на поверхні, так і всередині матеріалу. Таким чином, корозія може протікати на вельми значною за площею межі розділу фаз. У результаті швидкість корозії, розрахована на видиму (габаритну) поверхню, істотно більше, ніж швидкість корозії безпористого матеріалу. Особливості протікання корозії пористих порошкових матеріалів пов'язані з наступними відмінностями від компактних матеріалів:

- у пористих порошкових матеріалів у порівнянні з компактними (литими) підвищена дефектність кристалічної будови (більш висока щільність вакансій, особливо поблизу пор, велика щільність дислокацій, значно більша протяжність меж зерен і субзерен);
- підвищена газонасиченість (киснем, азотом, воднем), а також забрудненість оксидами та іншими неметалевими включеннями;
- макроскопічна неоднорідність порошкових сплавів за хімічним складом (наприклад, через неоднорідність складу шихти);
- мікроскопічна неоднорідність за хімічним складом.

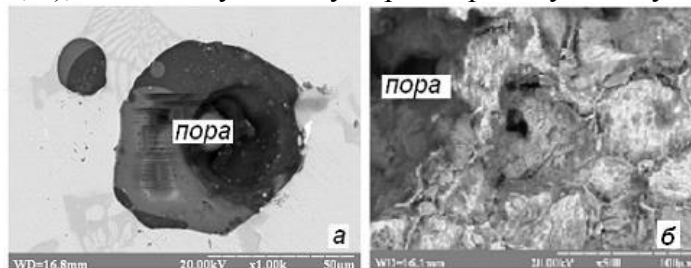
Перераховані фактори прискорюють корозію матеріалу. Також корозію пористих порошкових матеріалів іноді можна трактувати як щілинну корозію, коли поряд з більшою площею контактної поверхні з корозійним середовищем впливають вузькі щілини між частинками. За рахунок капілярних сил, які виникають в них, дрібні пори легко заповнюються електролітом.

Також можлива локальна (піттингова) корозія пористих матеріалів. При цьому утворення і зростання піттингів на пористих матеріалах також мають деякі особливості в порівнянні з компактними матеріалами того ж складу. Наприклад, виразкова корозія на пористому нікелі в слабколужних розчинах в присутності хлор-іонів протікає з великим гальмуванням, ніж на компактному нікелі [5].

Враховуючи викладене, отримані в роботі дані про швидкість корозії композицій Fe + 15 % СФЗ з різною пористістю в основному узгоджуються з сучасними уявленнями про її вплив на корозійні процеси. Але у досліджених матеріалів є свої особливості. Як видно з рисунку 1, пори в досліджених матеріалах переважно закриті, що зумовлено методом їх отримання спіканням у присутності рідкої фази, яку утворює самофлюсівний сплав. Наявність розплаву СФЗ, який досконало змочує залізо при умовах спікання композицій (кут змочування дорівнює нулю) [1], виключає можливість утворення щілинних пор і, як наслідок, проникнення в них розчину кислоти, що може прискорювати швидкість корозії.

Тому у нашому випадку прискорення корозійних процесів зі збільшенням пористості слід пов'язувати тільки зі збільшенням поверхні, яка контактує з розчином кислоти.

У протиріччя з існуючими і викладеними вище уявленнями вступають дані отримані в роботі при дослідженні корозійних процесів композицій Fe +30 % СФЗ у межах часу корозії до 100 годин (рис. 3), які показують зменшення швидкості корозії зі збільшенням пористості. Останнє можна пояснити тим, що поверхня пор може бути покрита плівкою боросилікатного шлаку (склом), який утворюється при взаємодії кремнію і бору самофлюсівного сплаву з киснем та оксидами заліза [1]. Останнє підтверджується результатами дослідження структури поверхні пор і їх складу (рис. 4, а). Поверхня пори вміщує значну кількість кремнію, що свідчить про можливість утворення шлаку $\text{SiO}_2\text{B}_2\text{O}_3$. Боросилікатний шлак пасивує поверхню пор і вона не приймає участі у корозійному процесі (рис. 4, б), що зменшує площу корозії зразка у цілому.



а – до корозії;
б – після корозії

Рис. 4. Структура поверхні пор

З часом, у нашому випадку більшому за 100–120 годин, плівка, яка є крихкою, можливо під дією капілярних сил, термічних напружень та іншого, руйнується. Останнє сприяє збільшенню площі контакту зразка з розчином кислоти і, як наслідок, швидкість корозії збільшується зі збільшенням пористості.

Висновки. Проведені дослідження по впливу пористості порошкових композицій залізо–самофлюсівний сплав на їх корозійну стійкість у 30 % розчині сірчаної кислоти при різному часі корозії. Встановлено, що у загальному випадку збільшення пористості приводить до погіршення корозійної стійкості композицій за рахунок збільшення реакційної поверхні. Показано, що на корозійну стійкість пористих матеріалів з досліджених композицій впливає стан внутрішньої поверхні пор. При пасивації її за рахунок окиснення, виділення домішок, утворення боросилікатних шлаків, як це має місце у нашому випадку, корозійна стійкість сплавів зростає за рахунок фактичного зменшення поверхні контакту матеріалу з розчином кислоти.

ЛІТЕРАТУРА

1. Степанчук А.М.. Використання самофлюсівних сплавів при створенні композиційних матеріалів та покриттів [Електрон. ресурс] /А.М. Степанчук, О.А.Деміденко, Л.О.Бірюкович, М.Б.Шевчук //Матеріали міжнародної конференції “Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра”, – Київ: НТУУ”КПІ”, 2013. – С. 454–465.
- 2.Степанчук А.М. Порошкові матеріали на основі заліза за участю самофлюсівних сплавів/ А.М.Степанчук., О.А.Деміденко, А.В.Деміденко, К.В. Шаповал //Наукові вісті НТУУ”КПІ”. – 2012. – №1. – С 51–60.
3. Степанчук А. Н. Закономерности получения материалов и толстослойных покрытий на основе композиций твердые тугоплавкие соединения – самофлюсующийся сплав / А.Н. Степанчук А. Н., М.Б. Шевчук, А.А. Демиденко // Цветные металлы. – 2014. – №1. С 63–68.
- 4.Румянцева Ю.Ю. Корозійна стійкість сплавів залізо-самофлюсівний сплав у розчинах сірчаної кислоти /Ю.Ю. Румянцева, А.М. Степанчук, О.А. Деміденко, Т.В. Севернюк // Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра [Електрон. ресурс]: матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції, Київ, 21 квітня 2015 р. / [редкол.: В. С. Богушевський (відпов. ред.) та ін.]. – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – С. 751–767
5. Замалетдинов И.И. Питтинговая коррозия порошковой никелевой стали в хлоридных растворах. / И.И. Замалетдинов, С.А. Оглезнева, О.А. Кагарманова //Коррозия: материалы, защита. – 2008. – №1. – с 64–69