

Корозійна стійкість композиційних матеріалів на основі інтерметалідів у морській воді

О. М. Полярус, кандидат технічних наук

О. П. Уманський, доктор технічних наук, професор

В. М. Талаш, кандидат хімічних наук

С. М. Чернега*, доктор технічних наук, професор

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ
*Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Досліджено корозійну поведінку інтерметалідів NiAl та NiTi, а також композитів на їх основі у морській воді. Розроблені матеріали призначені для захисту різноманітних деталей суднобудівельної промисловості та гідроенергетичного обладнання від агресивної дії водних середовищ, а також від гідроабразивного та кавітаційного зношування.

Сучасний науково-технічний прогрес вимагає вдосконалення старих та створення нових матеріалів, які повинні володіти заданими фізико-технічними властивостями та забезпечувати стійкість різних конструкцій та обладнання до постійно зростаючих навантажень, агресивної дії робочих й оточуючих середовищ [1].

Перспективним напрямком сучасного матеріалознавства є розробка нових композиційних матеріалів та покриттів з них на основі інтерметалідів. Особливу увагу приділяють порошковим матеріалам для нанесення захисних покриттів, зокрема інтерметалідам NiAl та NiTi. Порошки таких інтерметалідів випускаються серійно та характеризуються високим рівнем технологічних властивостей, які є необхідними для нанесення газотермічних покриттів.

В ряді публікацій [2 – 5] показано, що стійкість інтерметалідів у морській воді не задовольняє вимогам, що висуваються до корозійностійких матеріалів. В той самий час існує достатня кількість наукових робіт [6 – 9], в яких встановлено високий рівень корозійної та кавітаційної стійкості тугоплавких сполук, зокрема боридів, карбідів, нітридів титану, хрому та цирконію.

Виходячи з цього, в якості матриці для створення нових композитів обрано інтерметаліди NiAl та NiTi, а в якості армуючої добавки – бориди титану, хрому та цирконію. Бориди є корозійно- та зносостійкими, а також стійкими до кавітаційного зношування. Створення означених композитів є одним з перспективних напрямків розвитку суднобудування – для захисту від морської корозії, тому вивчення корозійної стійкості в умовах

Структура і фізико-механічні властивості

електрохімічної (анодної) поведінки матеріалів у природних корозійних середовищах становить значний інтерес.

Метою даної роботи є вивчення корозійної стійкості інтерметалідів, а також композиційних матеріалів на їх основі у 3 % водному розчині NaCl, що імітує морську воду.

Вибір структурних складових композиційних матеріалів систем NiAl – CrB₂ та NiTi – CrB₂ обумовлений проведеними дослідженнями змочування дихориду хрому інтерметалідами. Визначення контактних кутів змочування проводили на лабораторній установці у вакуумі при T = 1670 °C. Отримані результати засвідчили, що для системи NiAl – CrB₂ характерним є повне розтікання інтерметаліду по поверхні дихориду хрому з утворенням нульових контактних кутів змочування. Для системи NiTi – CrB₂ контактні кути змочування дихориду хрому інтерметалідом NiTi складають $\theta = 3 - 5^\circ$. Для визначення характеру взаємодії між вихідними компонентами в досліджуваних системах проведено мікроаналіз зон взаємодії металевих розплавів (NiAl та NiTi) із підкладкою дихориду хрому (рис. 1). Мікроструктуру, хімічний склад зон взаємодії і композитів досліджували на мікроаналізаторі JEOL JAMP – 9500F та за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ 106 И. Мікротвердість зон взаємодії, а також розроблених композиційних матеріалів вимірювали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3.

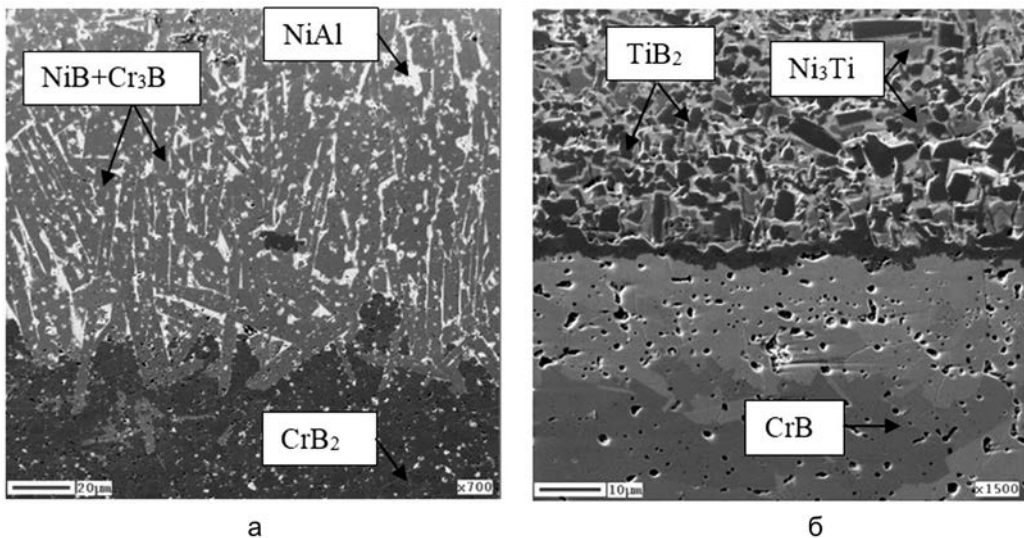


Рис. 1. Мікроструктура зони взаємодії між компонентами NiAl та CrB₂ (а) та між компонентами NiTi та CrB₂ (б). а – $\times 700$, б – $\times 1500$.

Мікроструктура зони взаємодії NiAl – CrB₂ (рис. 1 а) складається з двох основних областей. Верхня – крапля – являє собою каркасну структуру сірих витягнутих, переважно нормально орієнтованих до міжфазної границі, світло-сірих зерен, розмір яких варіюється у межах 70 – 100 мкм. Склад таких зерен, згідно результатів рентгеноструктурного фазового аналізу

(РФА), відповідає складному бориду $\text{NiB} + \text{Cr}_3\text{B}$, а їх мікротвердість становить ~ 11 ГПа. Між зернами бориду рівномірно розподілена біла фаза, яка відповідає інтерметаліду NiAl ($H_{\mu} = 5,3$ ГПа). Нижня однофазна область (підкладка) відповідає CrB_2 ($H_{\mu} = 19,8$ ГПа).

Згідно результатів мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА) мікроструктура зони взаємодії в системі $\text{NiTi} - \text{CrB}_2$ складається з трьох основних областей (рис. 1 б) – інтерметаліду Ni_3Ti (1), зерен TiB_2 (2), що утворилися в результаті хімічної взаємодії між вихідними компонентами NiTi та CrB_2 , тугоплавкої підкладки – світло-сірих зерен CrB (3). Мікротвердість (H_{μ}) інтерметалідної фази становить ~ 7 ГПа, зерен $\text{CrB} - 16,2$ ГПа. Зерна нової боридної фази, що утворилися в перехідній зоні, мають великий розбіг у розмірах (від 1 до 10 мкм). Мікротвердість дрібних зерен TiB_2 становить 23 ГПа, великих – $H_{\mu} = 27$ ГПа. Отримані результати контактної взаємодії дозволили розробити композиційні матеріали систем $\text{NiAl} - \text{CrB}_2$ та $\text{NiTi} - \text{CrB}_2$.

В якості вихідних компонентів для створення композиційних матеріалів використовували серійні порошки ПН70Ю30 та ПН55Т45, які за хімічним складом відповідають інтерметалідам NiAl (ТУ 14 1-3282-81) і NiTi (ТУ 14-127-104-78), порошок дибориду хрому – CrB_2 (ТУ 6-09-03-385-76). Компактні композиційні матеріали систем $\text{NiAl} - \text{CrB}_2$ та $\text{NiTi} - \text{CrB}_2$ отримували плавленням механічної суміші вихідних порошків у вакуумній печі СШВЛ при температурах 1850 °С та 1350 °С відповідно. Вміст дибориду хрому в композиційних матеріалах складав 30 % (по масі). Мікроструктура отриманих в результаті спікання компактних композиційних матеріалів досліджуваних систем (рис. 2) складається з основної інтерметалідної фази – матриці NiAl або NiTi , в яких рівномірно розподілені тугоплавкі включення дибориду хрому.

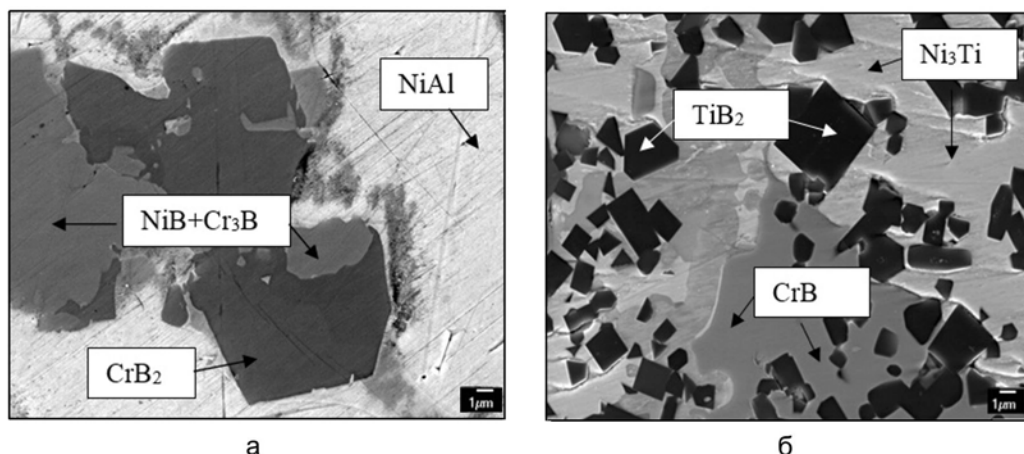


Рис. 2. Мікроструктура композиційного матеріалу системи $\text{NiAl} - \text{CrB}_2$ (а) та системи $\text{NiTi} - \text{CrB}_2$ (б).

Для композиту $\text{NiAl} - \text{CrB}_2$ (рис. 2 а) окрім вихідних фаз NiAl і CrB_2 також характерною є присутність нової боридної фази – евтектики

NiB+Cr₃B, яка утворилась в процесі спікання вихідних компонентів. Отримані результати підтверджують результати змочування (рис. 1).

Структура отриманого композиційного матеріалу NiTi – 30 % (по масі) CrB₂ являє собою матрицю, яка, згідно МРСА, відповідає Ni₃Ti (рис. 2 б) з розподіленими в ній включеннями бориду хрому – CrB та дибориду титану TiB₂. Вочевидь, при спіканні відбувається хімічна взаємодія між вихідними компонентами, що призводить до утворення нової боридної фази TiB₂. При цьому спостерігається збіднення інтерметалідної матриці NiTi на титан, боридної фази CrB₂ на бор, і, як наслідок, відбувається формування фаз Ni₃Ti та CrB.

Передбачається, що нові утворені боридні фази (NiB+Cr₃B в системі NiAl – CrB₂ та TiB₂ в системі NiTi – CrB₂) повинні позитивно відобразитись на фізико-механічних та фізико-хімічних властивостях матеріалів.

Дослідження корозійно-електрохімічних характеристик матеріалів проводили методом поляризаційних кривих на потенціостаті ПИ-50-1 в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки потенціалу 0,5 мВ/с. Стандартна триелектродна електрохімічна комірка ЯЕС-2 складалася з робочого керамічного анода, платинового катода і хлорсрібного Ag|AgCl|KCl електрода порівняння, відносно якого вимірювалися потенціали робочого електрода. Корозійні дослідження були проведені в середовищі 3% водного розчину NaCl (рис. 3).

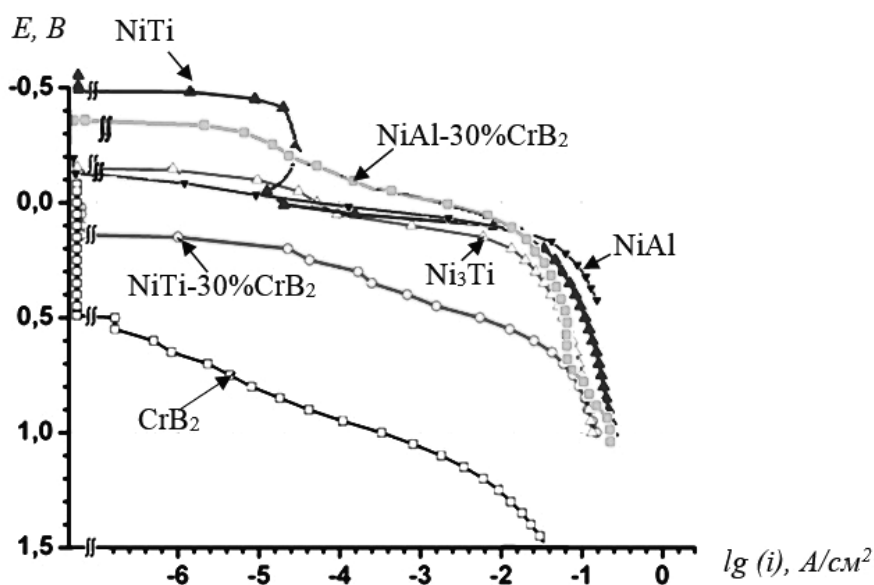


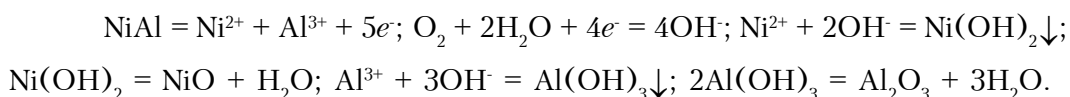
Рис. 3. Анодні поляризаційні криві вихідних матеріалів NiAl та CrB₂, а також розроблених композитів систем NiAl – CrB₂ та NiTi – CrB₂ у 3 % водному розчині NaCl.

Анодна поляризаційна крива, тобто залежність анодного струму ($\lg(i)$, А/см²), що виникає на поверхні досліджуваного зразка, від зміни потенціалу (E, В), який подається на цю поверхню примусово зі швидкістю розгортки 0,5 мВ/с, для інтерметаліду NiTi має двостадійний хід. Від

значення стаціонарного потенціалу ($\varphi_{\text{стац.}} = -0,57$ В) до $\varphi = -0,4$ В відбувається незначне розчинення компонентів інтерметаліду з переходом в електроліт іонів Ni^{2+} та Ti^{3+} , далі в діапазоні значень потенціалу від $\varphi = -0,4$ В до $\varphi = -0,05$ В спостерігається утворення міцної пасивуючої плівки рутилу TiO_2 на поверхні зразка, про що свідчить змінений нахил поляризаційної кривої. При збільшенні значень потенціалу поляризаційна крива окиснення NiTi знову змінює свій хід, що свідчить про зміну стадії механізму розчинення. Можна стверджувати, що на цій стадії відбувається подальший процес розчинення NiTi з переходом у розчин іонів Ti^{3+} .

При дослідженні електрохімічної (анодної) поведінки вихідного інтерметаліду NiAl при підвищенні потенціалу від стаціонарного (NiAl $\varphi_{\text{стац.}} = -0,210$ В до $\varphi = 0,200$ В) спостерігається постійне розчинення його компонентів з переходом у розчин NaCl іонів Ni^{2+} та Al^{3+} , про що свідчить характер анодної поляризаційної кривої для даного матеріалу.

Для дибориду хрому характерним є широка область пасивації в діапазоні потенціалів від стаціонарного $\varphi_{\text{стац.}}(\text{CrB}_2) = -0,080$ В до $\varphi = 0,580$ В. При цьому корозійна стійкість дибориду хрому у декілька разів вища стійкості інтерметалідів NiAl та NiTi . Тому раціонально було б припустити, що введення до складу інтерметалідної матриці добавок CrB_2 повинно привести до підвищення корозійної стійкості матеріалів. Однак, з результатів проведеного експерименту видно, що додавання 30 % (по масі) CrB_2 в інтерметалід NiAl не зменшує інтенсивність процесу анодного розчинення композиційного матеріалу системи $\text{NiAl} - \text{CrB}_2$. Навпаки, розчинення композиційного матеріалу відбувається більш інтенсивно в порівнянні з вихідним інтерметалідом NiAl . Детальний аналіз окисненої поверхні композиту дозволив встановити, що в даному випадку відбувається інтенсивне розчинення інтерметалідної матриці з утворенням на поверхні зразка досить щільних суцільних оксидних шарів на основі нікелю та алюмінію внаслідок протікання наступних реакцій:



На зернах CrB_2 проходить тільки катодна реакція: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$.

Утворені поліоксидні плівки $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, за рахунок об'ємних ефектів Піллінга-Бедвордса, повністю покривають поверхню зразка, екрануючи при цьому включення дибориду хрому. Одже, результати проведених досліджень показали, що введення більш корозійностійкого компонента – дибориду хрому в інтерметалід NiAl не чинить позитивний вплив на стійкість таких композитів в даних умовах випробувань. Як наслідок, даний матеріал не відповідає вимогам, які висуваються до корозійностійких матеріалів.

На відміну від композита системи $\text{NiAl} - \text{CrB}_2$, композиційний матеріал NiTi-30 % (по масі) CrB_2 виявився корозійностійким в порівнянні з вихідним інтерметалідом NiTi . Для даного композита характерним є досить широка область пасивації в діапазоні потенціалів від стаціонарного $\varphi_{\text{стац.}}(\text{NiTi-30}$ % (по масі) $\text{CrB}_2) = -0,05$ В до $\varphi = 0,15$ В. Також можна відмітити,

що характер анодної поляризаційної кривої композита досліджуваної системи схожий із кривою для дибориду хрому. Отриманий результат може бути пов'язаний з утворенням більш корозійностійкої (в порівнянні з NiTi) нової фази Ni₃Ti (на рис. 3 також наведено анодну поляризаційну криву для даного матеріалу), а також додаткової боридної фази TiB₂. Отже, показано, що розроблений композит NiTi-30 % (по масі) CrB₂ практично не кородує. Це дозволяє рекомендувати даний матеріал для його подальшого застосування в якості захисних корозійностійких покриттів.

Література

1. Бурков П.В. Структурообразование, фазовый состав и свойства композиционных материалов на основе карбида титана // Томск: Томский политехнический университет, 2011. – 190 с.
2. Полярус О., Талаш В., Уманський О. Структура та анодна стійкість у розчині 3 % NaCl композиційного матеріалу NiAl – CrB₂ // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. випуск № 10. – Львів, 2014. – С. 293-296.
3. Lillard R. S., Scullu J. R.. Electrochemical passivation of ordered NiAl // J. Electrochem. Soc. – 1998. – 145, No. 6. – P. 2024 – 2032.
4. Transatti S., Ippolito J. Electrochemical behavior of nickel–aluminium alloys in sodium chloride solutions // Adv. Mater. Research. – 2010. – 138. – P. 7 – 20.
5. Tiwari R., Sampath S., Herman H. Cavitation-erosion of plasma sprayed Nickel aluminides // Proceedings of the 1993 National thermal spray conference, Anaheim, CA, 7 – 11 June 1993. – P. 423 - 428.
6. Лавренко В.А., Талаш В.Н. Электрохимическая коррозия неметаллических материалов // Неорганич. материаловедение. – 2008. – Т. 1. – Киев: Наук. думка. – С. 663 – 675.
7. Швец В.А., Лавренко В.А., Талаш В.Н. Коррозионные свойства новых композиционных керамических материалов систем TiB₂ – TiN и TiB₂ – AlN в 3 %-ном растворе NaCl // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2000. – Спец. випуск № 1, Т.1. – С. 411 - 416.
8. Monticelli C., Zucchi F., Pagnoni A. Corrosion of a zirconium diboride/silicon carbide composite in aqueous solutions // Electrochimica Acta. – 2005. – 50. – P. 3461 – 3469.
9. Чернега С.М. Наукові основи створення кавітаційностійких захисних покриттів на сталях. / Дис. ... д-ра техн. наук. – НТУУ „КПІ”. – Київ, 2007. – 438 с.

Одержано 14.12.15

Е. Н. Полярус, А. П. Уманский, В. Н. Талаш, С. М. Чернега

Коррозионная стойкость композиционных материалов на основе интерметаллидов в морской воде

Резюме

В работе изучено коррозионное поведение интерметаллидов NiAl и NiTi, а также композитов на их основе в морской воде. Разработанные материалы предназначены для защиты различных деталей судостроительной промышленности и гидроэнергетического оборудования от агрессивного воздействия водных сред, а также от гидроабразивного и кавитационного изнашивания.

O. M. Poliarus, O. P. Umanskyi, V. M. Talash, S. M. Chernega

The corrosion behavior in sea water of composite materials based on intermetallic compounds

Summary

The corrosion behavior in sea water of NiAl and NiTi intermetallic, and composites based of them was study in this paper. The developed materials are aim to protect different shipbuilding industry parts and hydropower equipment from aggressive water environments, as well as the waterjet and cavitation wear.

УДК 621. 762:002. 3

Структуроутворення при синтезі високоентропійних сплавів систем Al – Cr – Fe – Ni – Cu, Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu та Ti – Cr – Fe – Ni – Cu методами порошкової металургії

Г. А. Баглюк, доктор технічних наук

М. В. Марич

А. А. Мамонова, кандидат технічних наук

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Досліджено особливості структуроутворення при спіканні пресовок з багатокомпонентних сумішей елементарних порошків систем Al – Cr – Fe – Ni – Cu, Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu та Ti – Cr – Fe – Ni – Cu еквіатомного складу. Показано, що спікання відповідних порошкових сумішей призводить до формування сплавів на основі твердих розчинів з різними типами кристалічних ґраток. Встановлено, що в результаті спікання при температурі 1200 °С лише для зразків із шихти Ti – Cr – Fe – Ni – Cu, що не містять алюмінію, відмічена помітна усадка, що дозволило отримати відносно щільний матеріал з поруватістю близько 5 %, тоді як після спікання зразків з алюмінієм (Al – Cr – Fe – Ni – Cu та Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu), поруватість суттєво збільшилась внаслідок інтенсивної екзотермічної реакції між складовими шихти.

Одним з перспективних напрямків в області створення нових класів матеріалів з підвищеними фізико-механічними й експлуатаційними властивостями є підходи, засновані на розробці високоентропійних сплавів (ВЕСіВ).

Характерною рисою таких сплавів є вміст у їх складі не менше 5-ти основних елементів у приблизно еквіатомному співвідношенні. Наявність