

УДК 661.655'685

Д.-М.Я. Брускова

КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ НАНОПОРОШКІВ КАРБІДІВ І БОРИДІВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ В ЕЛЕКТРОЛІТАХ НІКЕЛЮВАННЯ

Університет «Україна», м. Київ

Вивчено розчинність нанопорошків боридів і карбідів металів IV–VІВ груп, а також карбиду кремнію в стандартних електролітах нікелювання. Як об'єкти дослідження використовувалися нанопорошки із вмістом основної фази 91,8–97,6% і середнім розміром часток 32–78 нм. Їх корозійну стійкість оцінювали залежно від кислотності електроліту, температури та тривалості взаємодії. Встановлено, що за корозійною стійкістю в розчинах електролітів нанопорошки боридів і карбідів у межах кожної групи сполук близькі та характеризуються необмеженим періодом індукції в лужних середовищах. Виключення становить нанопорошок карбиду кремнію, стійкий у розчинах будь-якої кислотності.

Вступ

Корозійна стійкість порошкових матеріалів, які використовувалися у якості закріплюючих

фаз у композиційних електрохімічних покриттях (КЭП), є важливою характеристикою, що визначає принципову можливість їх одержання.

© Д.-М.Я. Брускова, 2014

Розчинення порошків у розчинах електролітів призводить до погіршення умов електролізу, що зумовлює істотні технологічні обмеження на застосування того або іншого матеріалу для одержання КЭП [1–3]. Аналіз наявних даних показує [4], що в низці робіт, у яких не було враховане розчинення закріплюючих фаз (боридів), допущені неточності, а знехтування даним фактом автором [5] призвело до непомірно широкої реклами процесів дисперсного зміцнення, реалізованих в електролітах хромування, що містять диборид цирконію. Тому вивчення корозійної стійкості порошків тугоплавких сполук являє собою важливе прикладне, а їх наностани – і наукове завдання. Необхідність здійснення подібних досліджень обумовлена також недоліком інформації з цього питання. Лише в роботі [6] є дані про стійкість у розчинах кислот нанорозмірних нітридборидних композицій титану та цирконію.

Метою досліджень було вивчення корозійної стійкості нанопорошків боридів і карбідів цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену та вольфраму в електролітах нікелювання залежно від кислотності електроліту, температури та тривалості взаємодії.

Методика експерименту

Як об'єкти дослідження використовувалися нанопорошки боридів і карбідів цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену та вольфраму, а також карбиду кремнію, одержані плазмохімічним і високотемпературним електрохімічним синтезом, основні характеристики яких наведені в табл. 1. Дослідження стійкості нанопорошків тугоплавких боридів і карбідів здійснювались в стандартних електролітах нікелювання (табл. 2).

Кислотність електролітів регулювали введенням добавок концентрованої сірчаної кислоти. Концентрація порошків карбідів і боридів становила у всіх експериментах 10 кг/м³. Перед обробленням в електроліті порошки піддавали багаторазовому рафінуванню, що дозволило знизити вміст у них нанорозмірних графіту та бору до 0,1–0,3 мас.%, а також вакуум-термічному впливу для запобігання коагуляції часток. Корозійну стійкість нанопорошків оцінювали залежно від кислотності електроліту, температури та тривалості взаємодії. Для характеристики хімічних властивостей зразків визначали їх стійкість до загальної корозії. При цьому використовувався метод повного занурення зразка в агресивне середовище. Отримані результати оцінювали якісно та кількісно за швидкістю корозії, яка характеризується втратою маси протягом певного проміжку часу. Ступінь розчинення розраховували за величиною нерозчинного залишку та концентрації іонів карбідо(боридо)утворюваного елемента в електроліті, яку

Таблиця 1

Основні характеристики нанопорошків боридів і карбідів

Сполука	Вміст* основної фази, %	Сер. розмір часток, нм	Вміст фракції 30–70 нм, %
Zrb ₂	91,6	41	85,1
Tib ₂	92,1	39	77,3
VB ₂	93,3	38	79,0
Crb ₂	96,8	41	82,0
Mob ₄	91,8	62	81,6
WB ₄	97,6	68	82,3
Zrc _{0,90} N _{0,06}	94,4	41	78,0
Tic _{0,90} N _{0,06}	91,7	58	81,0
VC _{0,85} N _{0,05}	94,8	45	76,0
Cr ₃ (C _{0,80} N _{0,20}) ₂	95,6	42	80,0
Mo ₂ C	97,2	78	79,6
WC	97,1	76	82,4
Sic _{0,95} N _{0,05}	96,3	62	75,0

Примітка: * – після збагачення

Таблиця 2

Сполуки електролітів, кг/м³

Електроліт	NiSO ₄ ·7H ₂ O	H ₃ BO ₃	NaCl	NaF	NiCl ₂ ·6H ₂ O	pH
1	245	30	20	6	–	4,0–5,5
2	300	30	–	–	60	2,0–4,0

визначали магнітометричним методом [7,8].

Результати та їх обговорення

Результати досліджень для нанопорошків боридів і карбідів наведені на рис. 1 і 2. Відмічено, що в обох групах сполук корозійна стійкість матеріалів обумовлена в першу чергу кислотністю електроліту. У кислих електролітах (pH=2,0–3,0) нанопорошки швидко розчиняються. Так, через 3 год при T=323 К ступінь розчинення боридів склав 15,6–9,5%, через 24 год – 38,2–31,0%, а через 240 год – 89,9–75,1%. Нанопорошки металопоподібних карбідів відрізняються більш високою корозійною стійкістю: аналогічні боридам ступені розчинення досягаються відповідно за 24, 120 і 360 год. Для всіх матеріалів спостерігалися зниження корозійної стійкості з підвищенням температури та зростання питомої поверхні в ході розчинення, при збереженні форми частинок 2000–10000 м²/кг, що свідчить про переважно пошаровий характер процесу. Винятком є лише нанопорошок карбіду кремнію, ступінь розчинення якого в усьому досліджуваному інтервалі значень pH і температури не перевищував 7–10%.

Кінетичні криві розчинення боридів і карбідів, розраховані за зміною концентрації іонів боридо(карбідо)утворюючого металу, надані на рис. 3. Розрахований за отриманими результатами період індукції, тобто час, за який розчиняється половина вихідного дисперсного матеріалу, становить в електролітах із pH=2,5

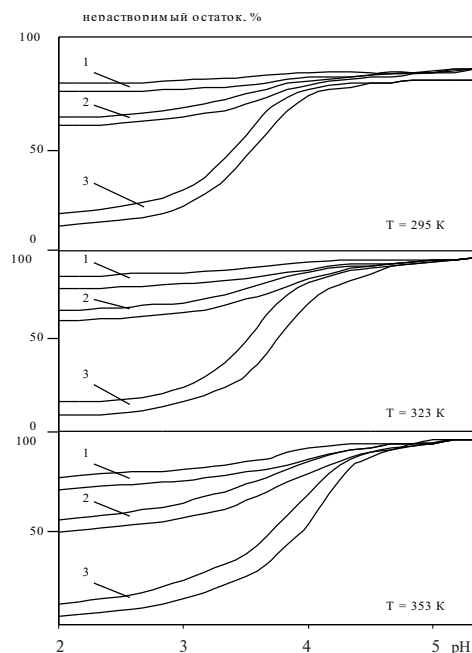


Рис. 1. Корозійна стійкість нанопорошків боридів цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену та вольфраму в розчинах електролітів різної кислотності залежно від часу витримування та температури τ , год:
1 – 3; 2 – 24; 3 – 240

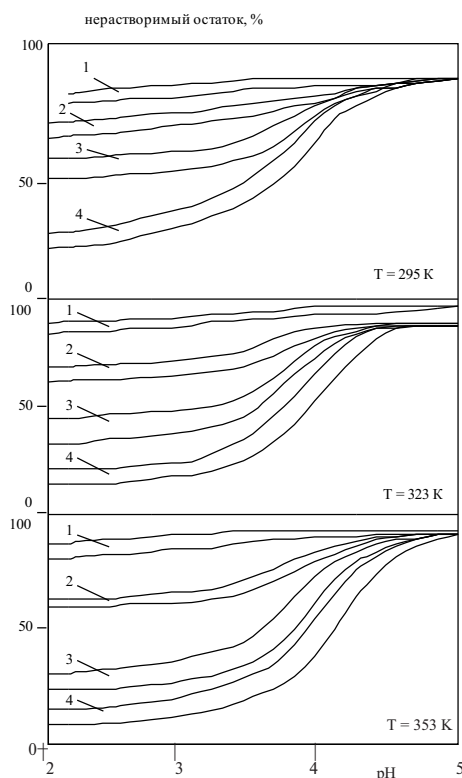


Рис. 2. Корозійна стійкість нанопорошків карбідів кремнію (1), цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену та вольфраму (2–4) у розчинах електролітів різної кислотності залежно від часу витримування та температури τ , год: 1,2 – 24; 1,3 – 120; 1,4 – 360

для боридів – 32–49 і карбідів – 68–88 год; із рН=3,0 – відповідно 92–112 і 138–167 год, а із

рН=5,0 він практично не обмежений. Співставлення даних кінетичних характеристик з відомими для грубозернистих порошків показує, що швидкість розчинення нанопорошків в 3–5 раз вище.

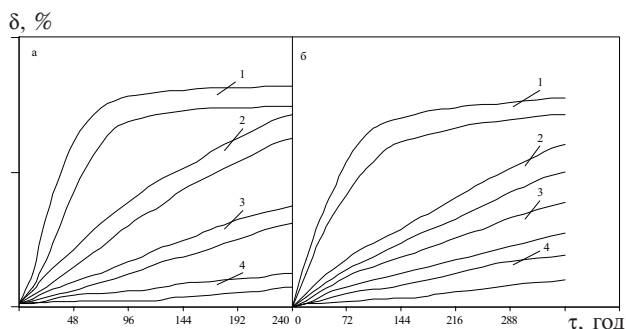


Рис. 3. Кінетичні криві розчинення нанопорошків боридів (а) і карбідів (б) цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену та вольфраму в розчинах електролітів $T=323$ К; рН електроліту – 2,5 (1), 3,0 (2), 3,5 (3), 5,0 (4)

Таким чином, корозійна стійкість боридів і карбідів цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену та вольфраму в розчинах електролітів у межах кожної групи сполук близька та визначається головним чином кислотністю середовища, причому швидкість розчинення нанопорошків значно перевищує таку для грубозернистих матеріалів [9], це можна розглядати як один із проявів розмірного ефекту. Меншою мірою останній проявляється при розчиненні нанопорошку карбіду кремнію, стійкого практично в усьому досліджуваному інтервалі рН. Отже, нанопорошки боридів і металопоподобних карбідів можуть бути використані в технологічних процесах композиційного зміцнення із слабкокислими або лужними електролітами, а карбід кремнію – у процесах з електролітами будь-якої кислотності.

Висновки

1. Досліджено розчинність нанопорошків боридів і карбідів цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену та вольфраму, а також карбід кремнію в стандартних електролітах нікелювання. Ступінь розчинення боридів при температурі 323 К становить 15,6–9,5%, 38,2–31,0% та 89,9–75,1% через 3, 24 та 240 год відповідно. Нанопорошки металопоподобних карбідів відрізняються вищою корозійною стійкістю: аналогічні боридам ступені розчинення відповідно 24, 120 і 360 год.

2. Для всіх матеріалів спостерігається зниження корозійної стійкості з підвищенням температури.

3. Високу корозійну стійкість має нанопорошок карбіду кремнію, ступінь розчинення якого в досліджуваному інтервалі значень рН (2,0–5,0) і температур (295–353 К) не перевищує 8–12%.

4. Розрахований період індукції становить в електролітах з рН=2,5 для боридів 32–49 і для карбідів – 68–88 год. Збільшення рН призводить до зростання періоду індукції. При рН=5,0 період індукції практично необмежений.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. – М.: Химия, 1977. – 272 с.
2. Кузьмар И., Ланин В. Композиционные гальванические покрытия // Технологии в электронной промышленности. – 2006. – № 6. – С.58-68.
3. Ploof L. Electroless nickel composite coatings // *Advanced Materials and Processes*. – 2008. – № 5. – P.36-48.
4. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия, 1983. – 291 с.
5. Mussel L. Composite Coatings Cr–ZrB₂ // *Metall Finish*. – 1985. – Vol.63. – № 5. – P.70.
6. Крастинши Л.А., Циелен У.А., Бондарс Б.Я. Электролитические композиционные покрытия на основе нитрозо борных композиций титана и циркония // Сб. науч. тр. ИПМ АН УССР. К.: ИПМ АН УССР. – 1982. – С.16-21.
7. Скворцова Л.И., Клетеник Ю.Б. Метод определения коррозионной стойкости тугоплавких соединений // *Журн. аналит. химии*. – 1985. – Т.38. – № 7. – С.1257-1261.
8. Иверонова В.И. Физический практикум. Электричество и оптика. – М.: Наука, 1988. – 818 с.
9. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под. ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.

Надійшла до редакції 11.06.2013

CORROSION RESISTANCE OF NANO CARBIDES AND BORIDES OF METALS IN NICKEL ELECTROLYTES

D.-M.Ya. Bruszkova

Open International University of Human Development
«Ukraine», Ukraine

The solubility of nano-borides and carbides of metals of groups IV-VIB as well as silicon carbide was studied in standard nickel electrolytes. Nanopowders containing 91,8-97,6% primary phase with an average particle size of 32-78 nm were used as objects of the study. Their corrosion resistance was evaluated by different values of the electrolyte pH, temperature and interaction duration. It was established that nanopowders of borides and carbides within each group of compounds are characterized by an unlimited period of induction in alkaline environments. The exception is a nanopowder of silicon carbide which is stable in solutions of any pH value.

Keywords: nanopowders; carbides; borides; corrosion resistance.

REFERENCES

1. Saifullin R.S., *Kompozitsionnye pokrytiya* [Composite coating materials]. Khimiya, Moscow, 1977. 272 p. (in Russian).
2. Kuzmar I., Lanin V. Composite electroplating. *Technology in the Electronics Industry*, 2006, vol. 6, pp. 58-68. (in Russian).
3. Ploof L. Electroless nickel composite coatings. *Advanc. Mater. Process.*, 2008. vol. 5, pp. 36-48.
4. Saifullin R.S., *Neorganicheskie kompozity* [Inorganic composites]. Khimiya, Moscow, 1983. 291 p. (in Russian).
5. Mussel L. Composite Coatings Cr–ZrB₂. *Met. Finish*. 1985, vol. 63, no 5, pp. 70-74.
6. Krastinsh L.A., Cielo W.A., Bondars B.J. Electrolytic composite coatings based on boron nitroso compositions of titanium and zirconium. *Proceedings of the Scientific Conference of IPM AN USSR*. Ukraine, Kiev, 1980. pp. 16-21. (in Russian).
7. Skvortsov L.I., Kletenik Y.B. Method of determining the corrosion resistance of refractory compounds. *Russ. J. Anal. Chem.*, 1985, vol. 38, no. 7, pp. 1257-1261. (in Russian).
8. Iveronova V.I., *Physical workshop. Electricity and optics*. Nauka, Moscow, 1988. 818 p. (in Russian).
9. Kosolapov T.J., *Properties, production and application of refractory compounds*. Metallurgy, Moscow, 1986. 272 p. (in Russian).