

В.В. Мальшев^(1,3), профессор, д.т.н.

Д.Б. Шахнин⁽¹⁾, ст. научн. сотр., к.х.н

А.И. Габ⁽²⁾, доцент, к.х.н.

В.Н. Руденко⁽³⁾, профессор, д.т.н.

Н.Ф. Кущевская⁽³⁾, профессор, д.т.н.

Д.-М.Я. Брускова⁽³⁾, ст. преподаватель, к.х.н.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НАНОПОРОШКОВ БОРИДОВ И КАРБИДОВ МЕТАЛЛОВ IV-VIB ГРУПП В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НИКЕЛИРОВАНИЯ

⁽¹⁾ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ, г. Киев,*

⁽²⁾ *Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев,*

⁽³⁾ *Университет «Украина», г. Киев*

Вивчено розчинність нанопорошків боридів і карбідів металів IV-VIB груп, а також карбиду кремнію у стандартних елетролітах нікелювання. Як об'єкти дослідження використовували нанопоршки із вмістом основної фази 91,8...97,6 % і середнім розміром частинок 32...78 нм. Їх корозійну стійкість оцінювали залежно від кислотності електроліту, температури та тривалості взаємодії. Встановлено, що за корозійною стійкістю у розчинах електролітів нанопорошки боридів і карбідів у межах кожної групи сполук є близькими та характеризуються необмеженим періодом індукції в лужних середовищах. Виняток складає нанопорошок карбиду кремнію, що є стійким у розчинах будь-якої кислотності.

Изучена растворимость нанопорошков боридов и карбидов металлов IV-VIB групп, а также карбида кремния в стандартных электролитах никелирования. В качестве объектов исследования использовали нанопорошки с содержанием основной фазы 91,8...97,6 % и средним размером частиц 32...78 нм. Их коррозионную стойкость оценивали в зависимости от кислотности электролита, температуры и длительности взаимодействия. Установлено, что по коррозионной стойкости в растворах электролитов нанопорошки боридов и карбидов в пределах каждой группы соединений близки и характеризуются неограниченным периодом индукции в щелочных средах. Исключение составляет нанопорошок карбида кремния, устойчивый в растворах любой кислотности.

Введение. Коррозионная стойкость порошковых материалов, используемых в качестве упрочняющих фаз в композиционных электрохимических покрытиях (КЭП), является важной характеристикой, определяющей принципиальную возможность их получения. Растворение порошков в растворах электролитов приводит к ухудшению условий электролиза, что накладывает существенные технологические ограничения на применение того или иного материала для получения КЭП [1-3]. Анализ имеющихся данных показывает [4], что в ряде работ, в которых не было учтено растворение упрочняющих фаз (боридов), допущены неточности, а пренебрежение данным фактом автором работы [5] привело к непомерно широкой рекламе процессов дисперсного упрочнения, реализуемых в электролитах хромирования, содержащих диборид циркония. Поэтому изучение коррозионной стойкости порошков тугоплавких соединений представляет собой важную прикладную, а их наносостояния – и научную задачу. Настоятельная необходимость проведения подобных исследований обусловлена также недостатком информации по этому вопросу. Лишь в работе [6] имеются

данные об устойчивости в растворах кислот наноразмерных нитридоборидных композиций титана и циркония.

Постановка задачи. Целью исследований является изучение коррозионной стойкости нанопорошков боридов и карбидов циркония, титана, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама в электролитах никелирования в зависимости от кислотности электролита, температуры и длительности взаимодействия.

Методика исследований. В качестве объектов исследования использовали нанопорошки боридов и карбидов циркония, титана, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама, а также карбида кремния, полученные плазмохимическим и высокотемпературным электрохимическим синтезом, основные характеристики которых приведены в табл. 1. Исследование стойкости нанопорошков тугоплавких боридов и карбидов проводили в стандартных электролитах никелирования (табл. 2).

Таблица 1 - Основные характеристики нанопорошков боридов и карбидов

Соединение	Содержание* основной фазы, %	Средний размер частиц, нм	Содержание фракции 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_2C	97,2	78	79,6
WC	97,1	76	82,4
$SiC_{0,95}N_{0,05}$	96,3	62	75,0

* Примечание: после обогащения

Таблица 2 - Состав электролитов, кг/м³

Электролит	$NiSO_4 \cdot 7 H_2O$	H_3BO_3	$NaCl$	NaF	$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$	pH
1	245	30	20	6	-	4,0...5,5
2	300	30	-	-	60	2,0...4,0

Кислотность электролитов регулировали введением добавок концентрированной серной кислоты. Концентрация порошков карбидов и боридов составляла во всех экспериментах 10 кг/м³. Перед обработкой в электролите порошки подвергали многократному рафинированию, что позволило снизить содержание в них наноразмерных графита и бора до 0,1...0,3 %, а также вакуум-термическому воздействию для предотвращения коагуляции частиц. Коррозионную стойкость нанопорошков оценивали в зависимости от кислотности электролита, температуры и длительности взаимодействия. Степень растворения рассчитывали по величине нерастворимого остатка и концентрации ионов карбидо(боридо)образующего элемента в электролите, которую определяли магнитометрическим методом [7,8].

Результаты исследований. Результаты исследований для нанопорошков боридов и карбидов приведены на рис. 1 и 2.

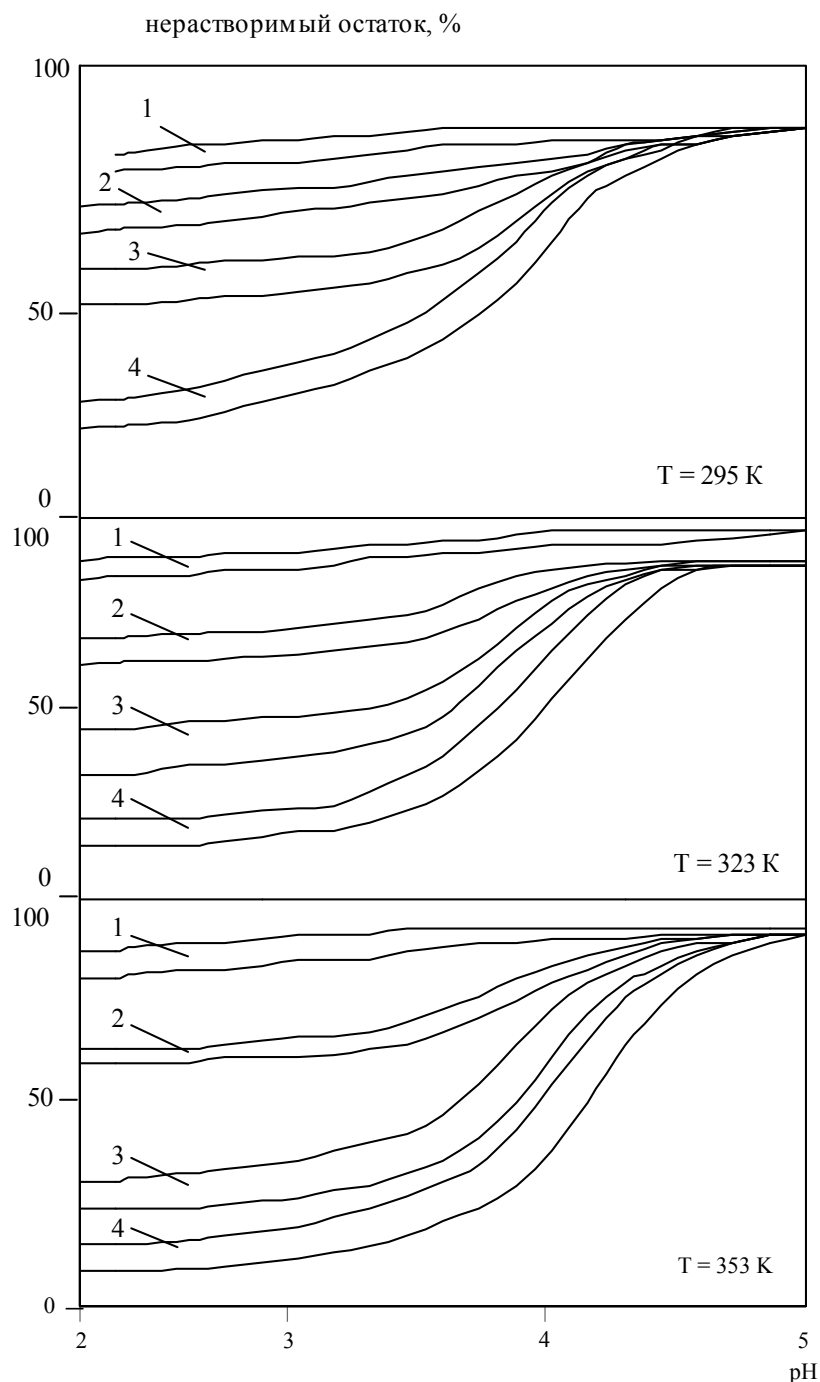


Рисунок 1 – Коррозионная стойкость нанопорошков боридов циркония, титана, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама в электролитах разной кислотности в зависимости от времени выдержки и температуры; 1 – 3 ч, 2 – 24 ч, 3 – 240 ч, 4 – 369 ч

Отмечено, что в обеих группах соединений коррозионная стойкость материалов сопоставима и обусловлена, в первую очередь, кислотностью электролита. В кислых электролитах ($\text{pH} = 2,0 \dots 3,0$) нанопорошки быстро растворяются. Так, через 3 ч при $T = 323 \text{ K}$ степень растворения боридов составила $15,6 \dots 9,5 \%$, через 24 ч – $38,2 \dots 31,0 \%$, а через 240 ч – $89,9 \dots 75,1 \%$. Нанопорошки металлоподобных карбидов отличаются более высокой коррозионной устойчивостью: аналогичные боридам степени растворения достигаются соответственно за 24, 120 и 360 ч. Для всех материа-

лов наблюдали понижение коррозионной стойкости с ростом температуры и возрастание удельной поверхности в ходе растворения, составляющей при сохранении формы частиц 2000...10000 м²/кг, что свидетельствует о преимущественно послойном характере процесса. Исключением является лишь нанопорошок карбида кремния, степень растворения которого во всем исследуемом интервале значений рН и температуры не превышала 7...10 %.

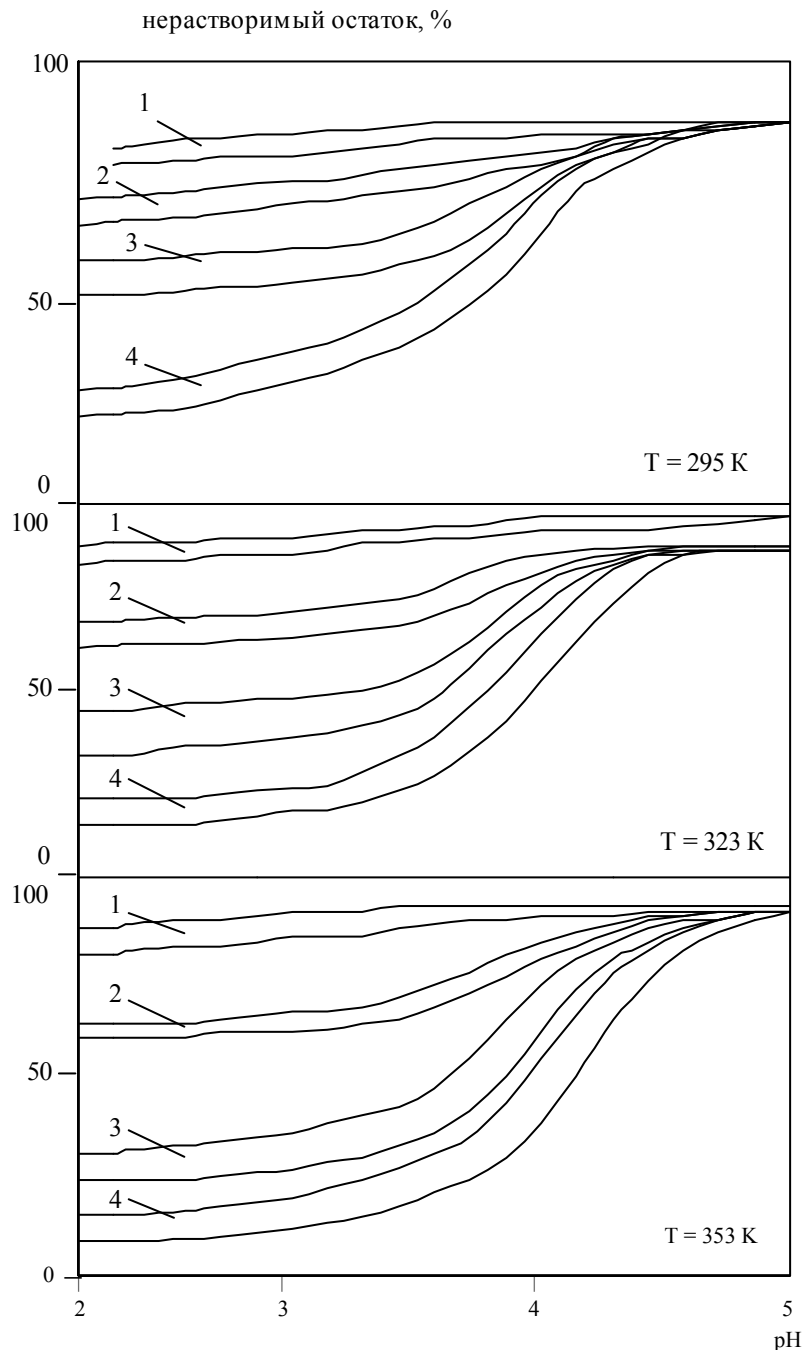


Рисунок 2 - Коррозионная стойкость нанопорошков карбидов кремния (1), циркония, титана, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама (2-4) в электролитах разной кислотности в зависимости от времени выдержки и температуры ; 1,2 – $\tau = 24$ ч, 1,3 – 120 ч, 1,4 – 360 ч

Кинетические кривые растворения боридов и карбидов, рассчитанные по изменению концентрации ионов боридо(карбидо)образующего металла, представлены на

рис. 3. Вычисленный по полученным результатам период индукции, то есть время, за которое растворяется половина исходного дисперсного материала, составляет в электролитах с $pH = 2,5$ для боридов – 32...49 и карбидов – 68...88 ч; в электролитах с $pH = 3,0$ – соответственно 92...112 и 138...167 ч, а в электролитах с $pH = 5,0$ он практически не ограничен. Сопоставление данных кинетических характеристик с известными для крупнозернистых порошков показывает, что скорость растворения нанопорошков в 3...5 раз выше.

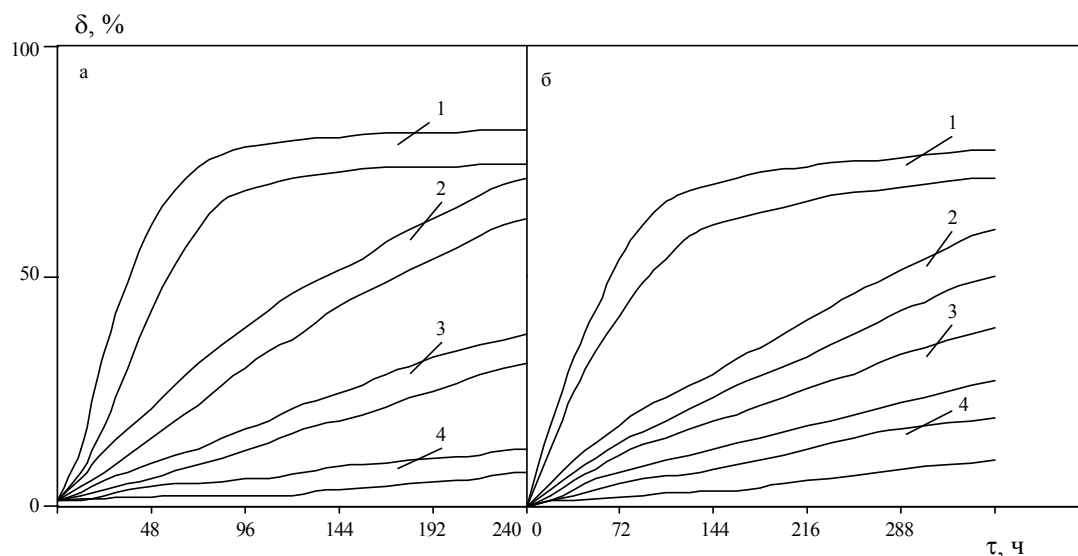


Рисунок 3 – Кинетические кривые растворения нанопорошков боридов (а) и карбидов (б) циркония, титана, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама в электролитах при $T = 323 K$; pH электролита – 2,5 (1), 3,0 (2), 3,5 (3), 5,0 (4)

Таким образом, коррозионная стойкость боридов и карбидов циркония, титана, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама в растворах электролитов в пределах каждой группы соединений близка и определяется, главным образом, кислотностью среды, причем скорость растворения нанопорошков значительно превышает таковую для грубозернистых материалов [9], что может рассматриваться как одно из проявлений размерного эффекта. В меньшей степени последний проявляется при растворении нанопорошка карбида кремния, устойчивого практически во всем исследуемом интервале pH . Следовательно, нанопорошки боридов и металлоподобных карбидов могут быть использованы в технологических процессах композиционного упрочнения со слабокислыми или щелочными электролитами, а карбида кремния – в процессах с электролитами любой кислотности.

Выводы.

1. Исследована растворимость нанопорошков боридов и карбидов циркония, титана, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама, а также карбида кремния в стандартных электролитах никелирования в зависимости от кислотности электролита, температуры и длительности взаимодействия. Установлено, что в обеих группах соединений коррозионная стойкость материалов сопоставима и определяется, в первую очередь, кислотностью электролита. Отмечается достаточно быстро растворение нанопорошков в кислых электролитах ($pH = 2,0...3,0$), достигающее 75...90 % через 240 ч и ускоряющееся с ростом температуры.

2. Высокой коррозионной стойкостью обладает нанопорошок карбида кремния, степень растворения которого во всем исследуемом интервале значений pH (2,0...5,0) и температур (295...353 К) не превышает 8...12 %.

3. Результаты исследований рекомендуются к использованию для разработки новых составов электролитов-суспензий для композиционного упрочнения инструмента и оснастки с особо сложным микрорельефом рабочих поверхностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфуллин, Р. С. Композиционные покрытия и материалы [Текст] / Р. С. Сайфуллин. - М. : Химия, 1977. – 272 с. – Библиогр. : с. 252-267.
2. Кузьмар, И. Композиционные гальванические покрытия [Текст] / И. Кузьмар, В. Ланин // Технологии в электронной промышленности. – 2006. – № 6. – С. 58-68.
3. Ploof L. Electroless nickel composite coatings [Text] / L. Ploof // Advanced Materials and Processes. – 2008. – № 5. – P. 36-48.
4. Сайфуллин, Р. С. Неорганические композиционные материалы [Текст] / Р. С. Сайфуллин. – М. : Химия, 1983. – 291 с. – Библиогр. : с. 269-286.
5. Mussel, L. Composite Coatings Cr-ZrB₂ [Текст] / L. Mussel // Metall Finish. – 1985. – Vol. 63, № 5. – P. 70.
6. Крастиньш, Л. А. Электролитические композиционные покрытия на основе нитрозо борных композиций титана и циркония [Текст] / Л. А. Крастиньш, У. А. Циелен, Б. Я. Бондарс // Сборник науч. трудов ИПМ АН УССР. – Киев : ИПМ АН УССР, 1982. – С. 16-21.
7. Скворцова, Л. И. Метод определения коррозионной стойкости тугоплавких соединений [Текст] / Л. И. Скворцова, Ю. Б. Клетеник // Журнал аналитической химии. – 1985. – Т. 38, № 7. – С. 1257-1261.
8. Иверонова, В.И. Физический практикум. Электричество и оптика [Текст] / В. И. Иверонова. – М. : Наука, 1988. – 818 с. – Библиогр. : с. 791-792.
9. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений [Текст] : справочник ; под ред. Т. Я. Косолаповой. – М. : Металлургия, 1986. – 928 с. – Библиогр. : с. 893-928.

Стаття надійшла до редакції 10.09.2012 р.

Рецензент, проф. О.П. Крупа