

ВПЛИВ НАНОПОРОШКУ НІТРИДУ БОРУ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ

В статті наведено результати експериментальних досліджень корозійної стійкості композиційних електролітичних покриттів (КЕП) з включеннями нанопорошку нітриду бору і гальванічних нікелевих покриттів. Підтверджено, що введення в нікелеві шари нітридних включень зменшує швидкість корозії. Досліджено вплив дифузійного відпалу на корозійну стійкість гальванічних нікелевих покриттів та КЕП на основі нікелю.

Ключові слова: композиційні електрохімічні покриття, термічна обробка, нанопорошки, нітрид бору, корозійна стійкість.

N. M. YAVORSKA
Khmelnytskyi National University

EFFECT OF THE NANOPOWDER BORON NITRIDE ON CORROSIVE RESISTANCE OF THE COMPOSITIONAL ELECTROCHEMICAL COVERAGES ON THE BASIS OF NICKEL

Abstract – This article is devoted to problem of the corrosion resistance of the compositional electrochemical coverage with the addition of nanopowder.

The object of inquiry are compositional electrochemical coverages on the basis of nickel with the addition of nanopowder boron nitride. 20 micrometers of the coverage thickness are chosen. The author were conducted corrosions trials of the compositional electrochemical coverage formed. The corrosion resistance of the compositional electrochemical coverage using potentiostatic method are calculated. Experimentally it was established that addition of nanopowder boron nitride in the compositional electrochemical coverage on the basis of nickel lot increase theirs corrosion resistance.

The corrosion resistance of the compositional electrochemical coverage with the addition of nanopowder boron nitride are studied. Their advantages in comparison to the galvanic nickel coverage are shown.

Keywords: compositional electrochemical coverage, heat treatment, nanopowders, boron nitride, corrosion stability.

Вступ

В сучасних умовах розвиток різних галузей промисловості пов'язаний з підвищенням навантажень, температур та впливом агресивних середовищ на роботу механізмів та машин. Тому важливим є питання збільшення довговічності та надійності деталей машин при дії зовнішніх чинників, які викликають корозію та знос деталей. Розв'язання таких проблем невід'ємно пов'язано із підвищенням експлуатаційних властивостей поверхневих шарів виробів.

Підвищувати експлуатаційні властивості поверхневих шарів можна різними способами. Відомо, що поєднання різних методів та режимів для отримання покриттів дає змогу керувати їх структурою, якістю та властивостями. Поєднання методу електролітичного осадження КЕП з наступним дифузійним відпалом отриманого гальванічного шару дозволяє усунути недоліки електролітичного способу (виникнення внутрішніх напружень, наводнювання основи, низька адгезія покриття з основою) та дає можливість отримати поверхневий шар виробу визначеного складу, а відповідно, забезпечити комплекс необхідних експлуатаційних властивостей.

Результати патентного пошуку та аналіз публікацій дозволили отримати перелік низки складів КЕП на основі нікелевої матриці, яка зміцнена тугоплавкими сполуками оксидів, карбідів, нітридів. При введенні тугоплавких сполук КЕП отримують вищу зносостійкість, твердість і корозійну стійкість в порівнянні з звичайними гальванічними покриттями. Особливо це стосується КЕП, в яких у якості дисперсних матеріалів використані нанопорошки. Авторами Лучкою М.В., Кіндрачуком М.В., Корнієнком А.О., Похмурським В.І., Мардаревичем Р.С., Федорчуком С.В. та ін., запропоновано в якості дисперсних включень наночастинки SiC та гранули евтектичного жаростійкого сплаву, порошок аморфного бору структури Me-Me_{2,3} B, та інші добавки [1, 2].

В загальному сукупність різних параметрів для отримання покриттів не дає можливості однозначно прогнозувати властивості покриттів і потребує експериментальних досліджень у кожному конкретному випадку, тому доцільним є визначення корозійної стійкості КЕП на основі нікелю з додавкою нанопорошку нітриду бору та дослідження впливу термічної обробки на корозійну стійкість отриманих КЕП.

Експериментальна частина

Об'єктом дослідження були КЕП, створені на основі гальванічного нікелю з включеннями нітридів бору [3]. Для порівняння досліджувалися гальванічні покриття на основі нікелю. Товщина покриттів складала 20 мкм. Для покращення адгезійних властивостей та отримання на поверхні деталей визначеного складу покриттів, було застосовано дифузійний відпал попередньо нанесеного шару.

В роботі було використано потенціостатичний метод для визначення стаціонарних потенціалів та струмів корозії, що дає можливість отримати порівняльну характеристику корозійної стійкості досліджуваних покриттів. В основі даного методу лежить визначення залежності швидкості анодного розчинення металу від потенціалу поверхні досліджуваних покриттів. Для вивчення швидкості анодної та катодної реакції, шляхом вимірювання струму в колі поляризації розглядалось зміщення потенціалу корозії

при поляризації від зовнішнього джерела струму в анодну, або катодну область. Поляризаційні криві отримували в трьохелектродній скляній комірці з використанням потенціостата П-5827М. Трьохелектродна скляна комірка містила робочий електрод з осадженим покриттям, допоміжний електрод (пластина платини) та електрод порівняння (хлор-срібний електрод). Через кожні 5 хв. після занурення досліджуваного покриття в корозійне середовище фіксували значення потенціалу.

Застосування запропонованих покриттів можливе для захисту від корозії теплообмінних труб, їх з'єднувальних елементів в атомній та тепловій енергетиці, а також деталей машин харчової промисловості. Тому реакційним середовищем для корозійних досліджень було обрано водопровідну воду (наявні сполуки хлору) з рН 5. Присутність в електроліті сполук, зокрема іонів Cl⁻ (сильних депасиваторів) є шкідливим для металів, корозійна стійкість яких зумовлена пасивним станом їх поверхні [3].

Залежність величини струму поляризації від потенціалу електрода (поляризаційні криві) отримали в результаті потенціостатичних досліджень. На рис. 1 наведена схема обробки залежностей струму корозії від потенціалу покриття [4].



Рис. 1. Схема обробки поляризаційних кривих: а – поляризаційні криві; б – залежність логарифму густини струму від потенціалу $\varphi = f(\lg i_k)$

Значення густини струму (рис. 1, а) було прологарифмовано та отримано залежність – логарифм густини струму від потенціалу ($\varphi = f(\lg i_k)$, рис. 1, б). Щоб струм корозії дорівнював величині густини струму було вибрано площу дослідного зразка – 1 см². Відповідно кінетичним рівнянням, швидкість електродних процесів (залежність між потенціалом і струмом) є напівлогарифмічна. В зв'язку з цим, побудова поляризаційних кривих в такому вигляді, дала можливість визначити густину корозійного струму шляхом екстраполяції прямолінійних ділянок до їх перетину (рис. 1, б).

На рис. 2, а наведено залежності логарифму густини струму корозії від потенціалу, визначені для не відпалених гальванічних нікелевих покриттів та КЕП на основі Ni з добавкою нітриду бору в реакційному середовищі. За даними графіками визначено струм корозії. На рис. 2, б наведено залежності логарифму густини струму корозії від потенціалу, визначені для відпалених покриттів (температура відпалу 760°C, тривалість відпалу 1 година).

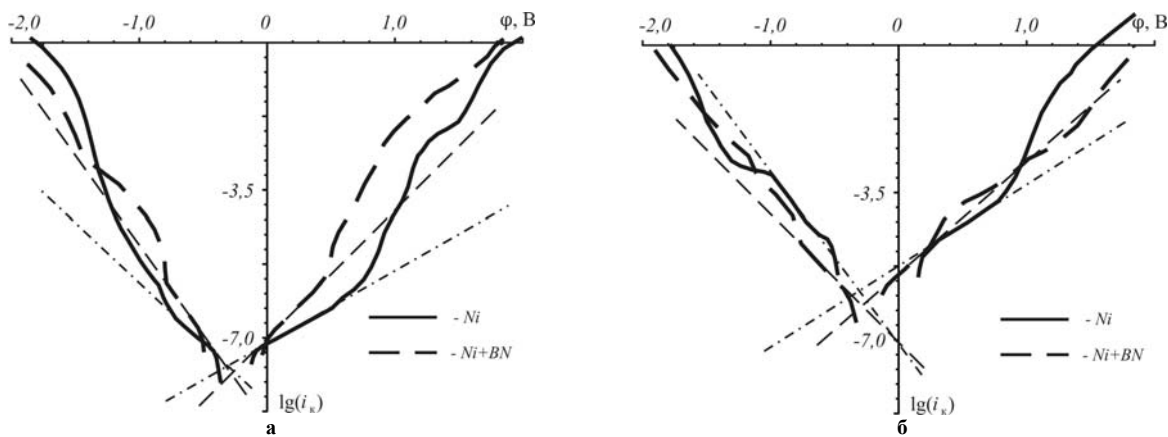


Рис. 2. Залежність функції логарифму густини струму від потенціалу а - зразки без відпалу; б - зразки відпалені при температурі 760°C протягом однієї години

Після визначення струму корозії за наведеною нижче залежністю розраховували від'ємний показник зміни маси K_m^- (г/м²год) [5]:

$$K_m^- = \frac{i_k A}{F n 10^{-3}}, \tag{1}$$

де i_k – струм корозії, А; A – атомна маса металу, г/моль; n – валентність іону металу; $F = 26,8$ – стала Фарадея, А·год/г-екв.

У випадку рівномірної корозії металу (з густиною металу ρ_{Me} , г/см³) перехід від від'ємного показника зміни маси до глибинного показника K_{II} (мм/рік) визначається за формулою [5]

$$K_{II} = \frac{K_m \cdot 8,76}{\rho_{Me}} \quad (2)$$

Десятибальна шкала корозійної стійкості металів встановлена в залежності від величини глибинного показника корозії [4]. Значення глибинного показника корозії та режими термічної обробки наведені в табл. 1.

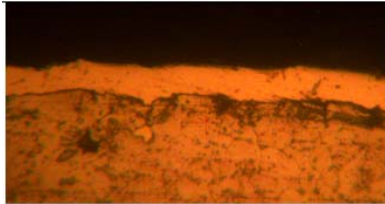
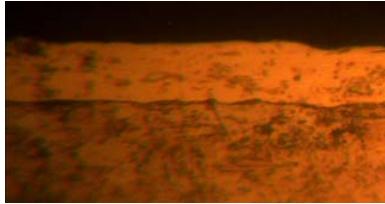
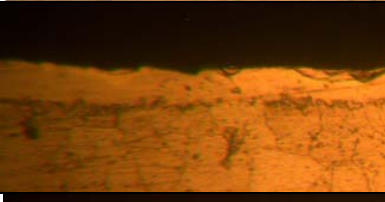
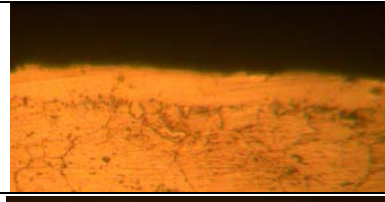
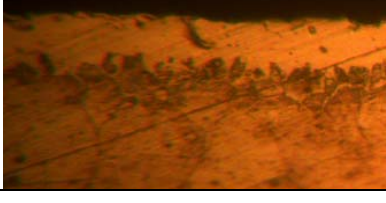
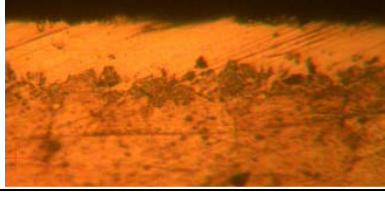
Таблиця 1

Швидкість корозії покриттів отриманих при різних режимах термічної обробки

Матеріал покриття	Режими відпалу		Потенціал корозії φ , мВ	Струм корозії i_k , мкА	Показник зміни маси K_m , г/(м ² год)	Глибинний показник K_{II} , мм/рік	Група та бал корозійної стійкості
	$T, ^\circ C$	$t, год$					
Ni	без відпалу		-278	0,018	0,0002	0,0002	абс. стійкі – 1
Ni	760	1	-293	1,0	0,011	0,011	стійкі – 4
Ni	760	2	-309	2,03	0,022	0,022	стійкі – 4
Ni	760	3	-322	2,87	0,031	0,031	стійкі – 4
Ni	860	1	-304	1,65	0,018	0,018	стійкі – 4
Ni	860	2	-339	3,99	0,042	0,043	стійкі – 4
Ni	860	3	-366	5,81	0,059	0,062	стійкі – 5
Ni+BN	без відпалу		-270	0,014	15×10^{-5}	15×10^{-5}	абс. стійкі – 1
Ni+BN	760	1	-281	0,68	0,007	0,007	дуже стійкі – 3
Ni+BN	760	2	-291	1,23	0,013	0,013	стійкі – 4
Ni+BN	760	3	-300	1,77	0,019	0,019	стійкі – 4
Ni+BN	860	1	-287	1,0	0,011	0,011	стійкі – 4
Ni+BN	860	2	-310	2,3	0,025	0,025	стійкі – 4
Ni+BN	860	3	-329	3,38	0,036	0,037	стійкі – 4

Таблиця 2

Металографічні дослідження покриттів після випробувань на корозійну стійкість x500

Режими відпалу	Покриття гальванічного Ni	Покриття гальванічного Ni з нановключеннями нітридів бору
Без відпалу		
$T = 760^\circ C$ $\tau = 1 год$		
$T = 860^\circ C$ $\tau = 1 год$		

Включення нанопорошку в Ni покриття без термічної обробки помітно знизило струми корозії та призвело до нижчих значень швидкості корозії, відповідно $i_k = 0,014$ мкА, $K_{II} = 15 \times 10^{-5}$ мм/рік в порівнянні з чистим нікелевим покриттям $i_k = 0,018$ мкА, $K_{II} = 0,0002$ мм/рік (табл. 1). Також дані покриття мали більш позитивні стаціонарні потенціали ($\varphi = -270$ мВ) в порівнянні з гальванічним Ni ($\varphi = -278$ мВ, табл. 1). Таким чином, проведені дослідження підтвердили, що при введенні в нікелеві шари нітридних включень швидкість корозії зменшується 1,35 разів, тобто отримані КЕП є більш корозійностійкими. Корозійна стійкість даних покриттів за десятибальною шкалою найвища "абсолютно стійкі", бал стійкості 1 (табл. 1).

При дифузійному відпалі гальванічним нікелевим покриттям та КЕП з включеннями нанопорошку BN притаманна більша швидкість корозії (за рахунок дифузійного проникнення заліза на поверхню зразка, табл. 1). Порівнюючи глибинні показники корозії даних покриттів очевидним є те, що найменш корозійностійкими є покриття чистого гальванічного нікелю відпаленого при $T=860^{\circ}\text{C}$, протягом $\tau=2,3$ год, табл. 1, відповідно $K_{II}=0,043$ мм/рік та $K_{II}=0,062$ мм/рік. Покриття з добавкою нанопорошку мають значно вищі значення корозійної стійкості. Так покриття з включеннями нітриду BN відпалені при $T=760^{\circ}\text{C}$, протягом $\tau=1$ год та при $T=860^{\circ}\text{C}$, протягом $\tau=1$ год мають найменшу швидкість корозії з досліджуваних зразків (відповідно $K_{II}=0,007$ мм/рік, група стійкості “дуже стійкі”, бал стійкості 3, $K_{II}=0,011$ мм/рік, група стійкості “стійкі”, бал стійкості 4). Найбільш електровід’ємним в даному середовищі є гальванічний нікель ($\varphi = -366\text{мВ}$ при відпалі $T=860^{\circ}\text{C}$, протягом $\tau=3$ год, табл. 1). Підвищена корозійна стійкість покриттів з включеннями BN зумовлена сповільненим дифундуванням Fe в Ni покриття за рахунок бар’єру, створеного тугоплавкими нітридами.

Для визначення корозійної стійкості важливими є не тільки корозійні втрати, але й характер руйнування покриттів. Для цього були виконані металографічні дослідження. На поперечних шліфах не відпалених нікелевих покриттів було виявлено, що корозійне руйнування найбільш сильно відбулось по границях зерен, що призвело до часткового відшарування поверхневих шарів із-за недостатнього зчеплення покриття з основою (табл. 2). У зразках з відпаленими КЕП було відсутнє відшарування за рахунок утворення перехідного дифузійного шару, міжзеренне руйнування було відсутнє, спостерігалась незначна рівномірна корозія.

Висновки. Дослідженнями встановлено, що вищу корозійну стійкість в реакційному середовищі «водопровідна вода» мають КЕП з включеннями нанорозмірного BN. Введення нітриду бору підвищує корозійну стійкість нікелевих покриттів в 1,3–1,4 рази. Таке покращення корозійних властивостей пов’язано із сповільненим поширенням та рівномірним розподілом корозійного струму навколо центрів, які створюють включення BN в нікелевій матриці, а також їх власною хімічною стійкістю.

Література

1. Пат. 65018. Україна, МПК C25D 15/00. Склад для одержання зносостійких композиційних електролітичних покриттів на основі нікелю для роботи при підвищених температурах / Кіндрачук М. В., Корнієнко А. О., Федорчук С. В., Лучка М. В., Перро Д. М., Подлесний В. В.; заявник та патентовласник Національний авіаційний університет. – № у 2011 05006; заявл. 20/04/2011; опубл. 25.11.2011, Бюл. № 22.
2. Пат. 23289. Україна, МПК C23D 3/00. Спосіб одержання композиційних боридних покриттів на сталях і легких сплавах / Похмурський В. І., Мардаревич Р. С., Кирилів В. І.; заявник та патентовласник Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України. – № а 2006 11185; заявл. 23/10/2006; опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7.
3. Пат. 29705. Україна, МПК C25D 15/00. Склад для отримання КЕП на основі Ni з добавками нанорозмірних нітридів / Покришко Г. А., Дробот О. С., Підгайчук С. Я., Яворська Н. М.; заявник та патентовласник Хмельницький національний університет. – № у 2007 10329; заявл. 17/09/2007; опубл. 25.01.2008, Бюл. № 2.
4. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: справочник / Туфанов Д. Г. – [5-е изд. перераб. и доп.]. – М.: Metallurgiya, 1990. – 320 с.
5. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Жук Н. П. – М.: Metallurgiya, 1976. – 472 с.

References

1. Pat. 65018. Ukraine, MPK C25D 15/00. Sklad dlya odershannya znosostyjkix kompozicijnix elektrolitichnix pokrittiv na osnovi nikelyu dlya roboti pri pidvishhinix temperaturax / M. V. Kindrachuk, A. O. Korniyenko, S. V. Fedorchuk, M. V. Luchka, D. M. Perro, V. V. Podlyesnij; zayavnik ta patentovlasnik Naczional'nij aviaczijnij universitet - № u 2011 05006; zayavl. 20/04/2011; opubl. 25.11.2011, Byul. № 22.
2. Pat. 23289. Ukraine, MPK C23D 3/00. Sposib odershannya kompozicijnix boridnix pokrittiv na stalyax i legkux stalyax / V. I. Poxmurs'kui, R. S. Mardarevich, V. I. Kiriliv; zayavnik ta patentovlasnik Fiziko-mexanichnuj institute im. G. V. Karpenka NAN Ukraini – № a 2006 11185; zayavl. 23/10/2006; opubl. 25.05.2007, Byul. № 7.
3. Pat. 29705. Ukraine, MPK C25D 15/00. Sklad dlya otrumannya KEP na osnovi Ni z dobavkami nanorozmirnix nitridiv / G. A. Pokrishko, O. S. Drobot, S. Ya. Pidgaichuk, N. M. Yavors'ka; zayavnik ta patentovlasnik Xmel'nicz'kij naczional'nij universitet – № u 2007 10329; zayavl. 17/09/2007; opubl. 25.01.2008, Byul. № 2.
4. D. G. Tufanov Korrozionnaya stojkost' nerzhaveyushhix stalej, splavov i chistux metallov: spravochnik / D. G. Tufanov. – [5-e izd. pererab. i dop.]. – M.: Metallurgiya, 1990. – 320 s.
5. N. P. Zhuk Kurs teorii korrozii i zashhity metallov / N. P. Zhuk - M.: Metallurgiya, 1976. – 472 s.

Рецензія/Peer review : 16.3.2015 р.

Надрукована/Printed : 7.4.2015 р.
Рецензент: к.т.н. Підгайчук С. Я.