

УДК 661.655*685

КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ НАНОПОРОШКІВ БОРИДІВ І КАРБІДІВ МЕТАЛІВ IV–VIB GRUP В ЕЛЕКТРОЛІТАХ НІКЕЛЮВАННЯ

В. В. МАЛИШЕВ, Д. Б. ШАХНІН

Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Вивчено розчинність нанопорошків боридів і карбідів металів IV–VIB груп, а також карбиду кремнію у стандартних електролітах нікелювання. Досліджено корозійну тривкість нанопорошків із вмістом основної фази 91,8...97,6% і середнім розміром частинок 32...78 nm залежно від кислотності електроліту, температури і тривалості взаємодії. Встановлено, що за цим параметром у розчинах електролітів нанопорошки боридів і карбідів у межах кожної групи сполук близькі й мають необмежений період експозиції в лужних середовищах. Винятком є нанопорошок карбиду кремнію, тривкий у розчинах будь-якої кислотності.

Ключові слова: *корозія, нанопорошки, карбіди, бориди, електроліти нікелювання.*

Від корозійної тривкості порошкових матеріалів, які використовують як зміцнювальні фази в композиційних електрохімічних покриттях (КЕП), залежить можливість їх отримання. Через їх розчинення в електролітах погіршуються умови електролізу, що технологічно ускладнює застосування того або іншого матеріалу для формування КЕП [1–3]. Аналізуючи літературні дані [4], виявили, що в дослідженнях, де не враховували розчинення зміцнювальних фаз (бориду), допущені неточності, що призвело [5] до необґрунтованої реклами процесів дисперсного зміцнення в електролітах хромування, що містять диборид цирконію. Тому важливо вивчити корозійну тривкість порошків важкоплавких сполук і їх наностанів, оскільки відомі лише результати [6] про тривкість нанорозмірних нітридборидних композицій титану і цирконію в розчинах кислот.

Нижче вивчено корозійну тривкість нанопорошків боридів і карбідів цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену і вольфраму в електролітах нікелювання залежно від кислотності електроліту, температури і тривалості взаємодії.

Методика випробувань. Досліджували нанопорошки цих боридів і карбідів, а також карбиду кремнію, отримані плазмохімічним і високотемпературним електрохімічним синтезом (табл. 1). Корозійну тривкість нанопорошків важкоплавких боридів і карбідів вивчали в стандартних електролітах нікелювання (табл. 2), кислотність яких регулювали, додаючи концентровану сірчану кислоту. Концентрація порошків карбідів і боридів в усіх експериментах становила 10 kg/m³. Їх заздалегідь рафінували, щоб знизити вміст нанорозмірного графіту і бору до 0,1...0,2 mass.%, а також піддавали вакуумтермічній обробці для запобігання коагуляції частинок. Ступінь розчинення розраховували за вмістом нерозчинного залишку і концентрацією йонів карбідо(боридо)твірного елемента в електроліті, яку визначали магнетометричним методом [7, 8].

Контактна особа: В. В. МАЛИШЕВ, e-mail: victor_malyshev@mail.ru

Таблиця 1. Основні характеристики нанопорошків боридів і карбідів

Сполука	Вміст основної фази, %	Середній розмір частинок, nm	Вміст фракції 30...70 nm %
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

Таблиця 2. Склад електролітів нікелювання, kg/m³

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

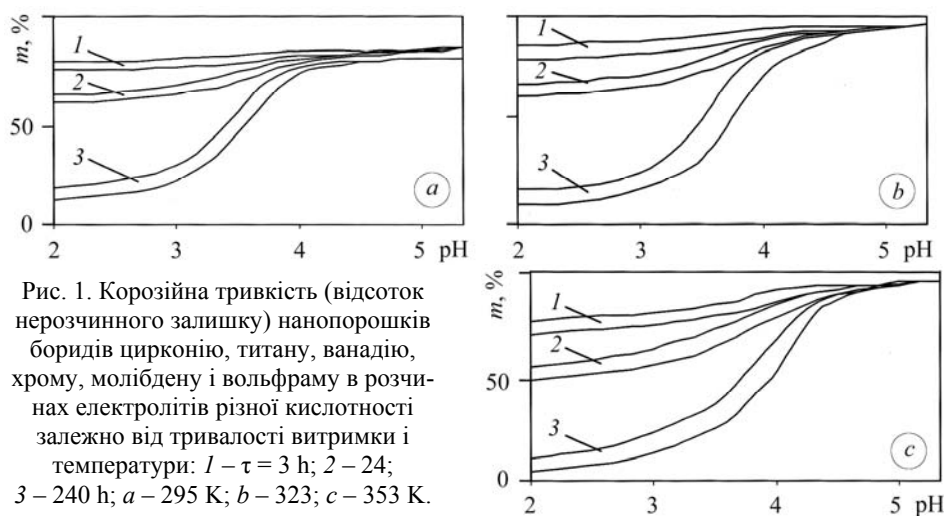


Рис. 1. Корозійна тривкість (відсоток нерозчинного залишку) нанопорошків боридів цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену і вольфраму в розчинах електролітів різної кислотності залежно від тривалості витримки і температури: 1 – $\tau = 3$ h; 2 – 24; 3 – 240 h; a – 295 K; b – 323; c – 353 K.

Fig. 1. Corrosion resistance (insoluble residue percentage) of nanopowders of borides of zirconium, titanium, vanadium, chromium, molybdenum, and tungsten in electrolyte solutions of varying acidity depending on the exposure time and temperature:

1 – $\tau = 3$ h; 2 – 24; 3 – 240 h; a – 295 K; b – 323; c – 353 K.

Результати та їх обговорення. Встановили (рис. 1 і 2), що в обох групах нанопорошків корозійна стійкість матеріалів зів'язана і обумовлена кислотністю електроліту. Зокрема, в кислих (pH 2,0÷3,0) через 3 h при 323 K розчиняється 15,6...9,5% боридів, через 24 h – 38,2...31,0%, а через 240 h – 89,9...75,1%. Нанопорошки металоподібних карбідів мають вищу корозійну тривкість: аналогічну розчинність досягають за 24; 120 і 360 h. Корозійна тривкість всіх матеріалів зі зростанням температури і питомої площі поверхні, яка зі збереженням форми частинок становить 2000...10000 m²/kg, знижується, що свідчить про пошаровий характер процесу. Винятком є лише нанопорошок карбиду кремнію, розчинність

якого у всьому досліджуваному інтервалі значень рН і температури не перевищувала 7...10%.

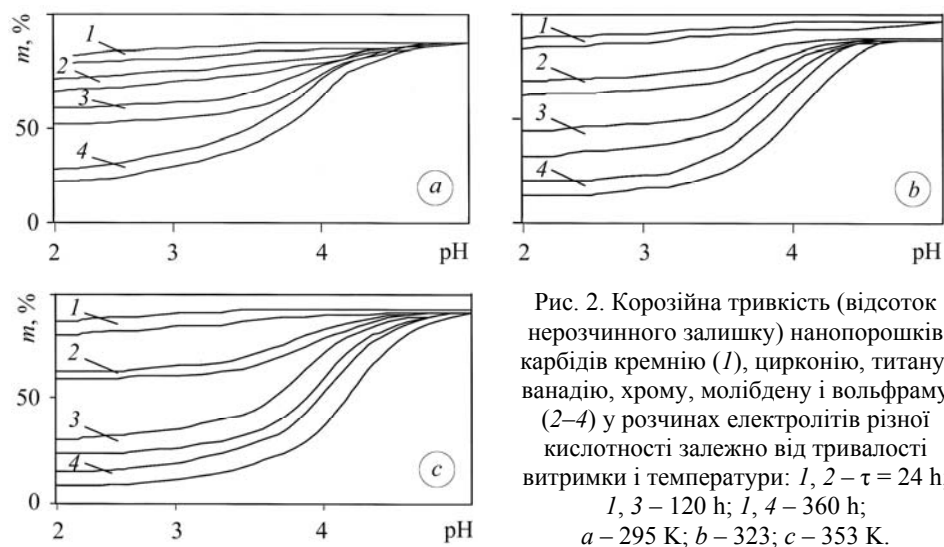


Рис. 2. Корозійна тривкість (відсоток нерозчинного залишку) нанопорошків карбідів кремнію (1), цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену і вольфраму (2–4) у розчинах електролітів різної кислотності залежно від тривалості витримки і температури: 1, 2 – $\tau = 24$ h; 1, 3 – 120 h; 1, 4 – 360 h; a – 295 K; b – 323; c – 353 K.

Fig. 2. Corrosion resistance (insoluble residue percentage) of nanopowders of carbides of silicon (1), zirconium, titanium, vanadium, chromium, molybdenum, and tungsten (2–4) in electrolyte solutions of varying acidity depending on the exposure time and temperature: 1, 2 – $\tau = 24$ h; 1, 3 – 120 h; 1, 4 – 360 h; a – 295 K; b – 323; c – 353 K.

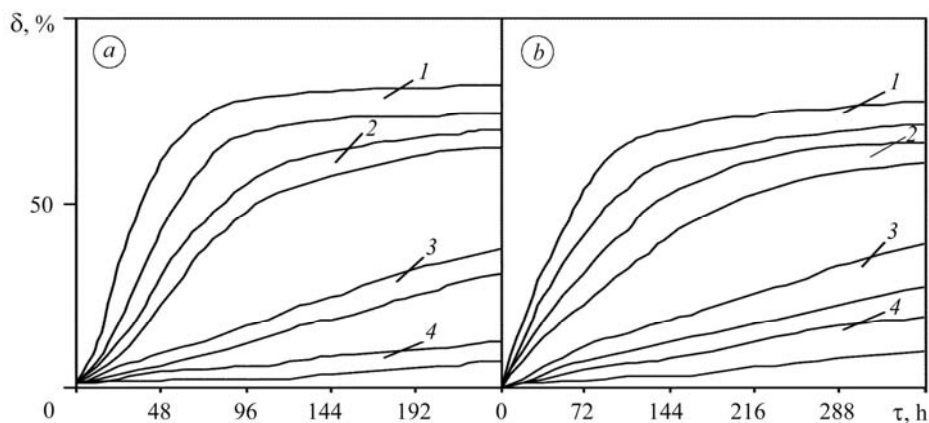


Рис. 3. Кінетичні криві розчинення нанопорошків (залежності відсотка розчиненого матеріалу (δ) від тривалості експозиції) боридів (a) і карбідів цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену і вольфраму (b) в розчинах електролітів при 323 K: 1 – рН 2,5; 2 – 3,0; 3 – 3,5; 4 – 5,0.

Fig. 3. Kinetic curves of dissolution of nanopowders of borides (a) and carbides of zirconium, titanium, vanadium, chromium, molybdenum and tungsten (b) in electrolyte solutions at 323 K: 1 – pH 2.5; 2 – 3.0; 3 – 3.5; 4 – 5.0.

За зміною концентрації йонів боро(карбідо)твірного металу побудовано (рис. 3) кінетичні криві розчинення боридів і карбідів. Розрахований за отриманими результатами час, упродовж якого розчиняється половина початкового дисперсного матеріалу, для боридів і карбідів в електролітах з рН 2,5 становить 32...49 і 68...88 h; з рН 3,0 – відповідно 92...112 і 138...167 h, а з рН 5,0 він практично необмежений. Зіставлення отриманих кінетичних характеристик з відомими для грубозернистих порошків свідчить, що швидкість розчинення нанопорошків у 3–5 разів вища.

Таким чином, корозійна тривкість боридів і карбідів цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену і вольфраму в розчинах електролітів у межах кожної групи сполук однакова і залежить головню від кислотності середовища, причому швидкість розчинення нанопорошків суттєво вища, ніж грубозернистих матеріалів [9], що можна вважати проявом розмірного ефекту. Менше він проявляється під час розчинення нанопорошку карбіду кремнію, тривкого практично у всьому досліджуваному інтервалі рН. Отже, нанопорошки боридів і металопоподобних карбідів можна використовувати для композиційного зміцнення із слабокислими або лужними електролітами, а карбіду кремнію – з електролітами будь-якої кислотності.

ВИСНОВКИ

Досліджено розчинність нанопорошків боридів і карбідів цирконію, титану, ванадію, хрому, молібдену і вольфраму, а також карбіду кремнію в стандартних електролітах нікелювання залежно від їх кислотності, температури і тривалості взаємодії. Встановлено, що в обох групах сполук корозійна тривкість матеріалів зівставна і визначається кислотністю електроліту. Слід відмітити досить швидке розчинення нанопорошків у кислих електролітах (рН 2,0...3,0): 75...90% через 240 h і інтенсифікується зі зростанням температури. Високу корозійну тривкість має нанопорошок карбіду кремнію, розчинність якого у всьому досліджуваному інтервалі значень рН (2,0...5,0) і температур (295...353 К) не перевищує 8...10%. Результати досліджень рекомендовано для розробки нових електролітів-суспензій для композиційного зміцнення інструменту і оснащення з особливо складним мікрорельєфом робочих поверхонь.

РЕЗЮМЕ. Изучена растворимость нанопорошков боридов и карбидов металлов IV–VIB групп, а также карбида кремния в стандартных электролитах никелирования. Исследована коррозионная стойкость нанопорошков с содержанием основной фазы 91,8...97,6% и средним размером частиц 32...78 нм в зависимости от кислотности электролита, температуры и продолжительности взаимодействия. Установлено, что по этому параметру в растворах электролитов нанопорошки боридов и карбидов в пределах каждой группы соединений близки и имеют неограниченный период экспозиции в щелочных средах. Исключение составляет нанопорошок карбида кремния, устойчивый в растворах любой кислотности.

SUMMARY. Solubility of nanopowders of IV–VIB group metal borides and carbides, and also of silicon carbide, in standard nickel plating electrolytes was studied. As objects of study, nanopowders containing 91.8...97.6% of main phase with average particle size 32...78 nm were used. Their corrosion resistance was evaluated depending on the acidity of the electrolyte, and also of temperature and duration of the interaction. It was found that the corrosion resistance of boride and carbide nanopowders in electrolyte solutions within each group of compounds is similar and characterized by unrestricted induction period in alkaline environments. Exception is nanopowder of silicon carbide which is stable in solutions of any pH.

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. – 63, № 5. – P. 70–75.
6. Крастиньш 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. 16–18.
7. Скворцова Л. И., Клетеник Ю. Б. Метод определения коррозионной стойкости тугоплавких соединений // Журн. аналит. химии. – 1985. – 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: Справ. / Под. ред. Т. Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.

Одержано 26.09.2012