

ОСОБЛИВОСТІ КАВІТАЦІЙНО-ЕРОЗІЙНОГО РУЙНУВАННЯ СПЛАВУ Д16Т З ГАЛЬВАНІЧНИМ НІКЕЛЕВИМ ТА КОМПОЗИЦІЙНИМ Ni–В ПОКРИВАМИ В КОРОЗИВНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА, Р. С. МАРДАРЕВИЧ

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено вплив гальванічних нікелевих та Ni–В покривів на тривкість сплаву Д16Т в умовах кавітації. Випробовано зразки без та з покриттями безпосередньо після їх осадження та вакуумного відпалу при 200 та 420°C. Виявлено, що термічна обробка сплаву з такими покриттями сприяє підвищенню в 1,5 рази його тривкості до кавітаційно-корозійного зношування у 3%-му розчині NaCl, порівняно з нетермообробленими. Виявлено аномальний характер зміни електродного потенціалу термообробленого Ni–В покриття під ультразвуковим впливом, що свідчить про високу його гетерогенність та нездатність до утворення суцільної пасивної плівки.

Ключові слова: *сплав Д16Т, нікелеве і Ni–В покриття, низькотемпературна термічна обробка, кавітаційно-ерозійне зношування, електродний потенціал, мікроструктура.*

Масштаби використання алюмінієвих сплавів як конструкційних матеріалів суттєво зросли завдяки успішному розвитку різних методів їх поверхневої обробки та електрохімічного нанесення металевих покривів. Гальванічні покриття нікелем, хромом, міддю, оловом або їх багатошарові композиції – ефективний спосіб захисту алюмінієвих виробів від корозії і зношування. Щоб забезпечити високу адгезію покривів, перед електроосадженням поверхню спеціально готують і рекомендують електролізну термічну обробку [1, 2].

Високими експлуатаційними характеристиками володіють нікелеві композиційні електрохімічні покриття (КЕП), зокрема триботехнічного призначення (Ni–В), отримані електролізом суспензії аморфного бору в електроліті нікелювання [3]. Результати досліджень корозійних і трибокорозійних властивостей свідчать про перспективність їх застосування для поверхневого захисту виробів з алюмінієвих сплавів, які працюють в умовах корозійно-механічного зношування [4–6]. Оскільки багато деталей теплообмінних та водооборотних систем і апаратів функціонують не тільки за трибокорозійного впливу, а також кавітаційного, то, щоб вибрати раціональні методи захисту робочих поверхонь, необхідно вивчити закономірності їх ерозійного руйнування в умовах кавітації корозивного середовища. Нижче досліджено вплив гальванічних нікелевих та композиційних Ni–В покривів на тривкість сплаву Д16Т за кавітації.

Матеріали та методика. Досліджували зразки зі сплаву Д16Т розміром 45×16×5 mm (зішліфований плакований шар алюмінію). Випробовували зразки без та з електрохімічним нікелевим і Ni–В покриттями безпосередньо після їх осадження та вакуумного відпалу при 200 та 420°C. Нікелевий покриття завтовшки 33...35 μm наносили з електроліту Уотса, КЕП такої ж товщини – зі суспензії аморфного бору в сульфатхлоридному електроліті [3]. Для забезпечення надійного зчеплення покривів з матеріалом підкладки, згідно з рекомендаціями [2], перед

електроосадженням їх поверхню знежирювали, витравлювали, освітлювали та двічі цинкатно обробляли.

Кавітаційно-ерозійні випробування здійснювали за кімнатної температури на установці УЗДН-А, випромінювач якої занурювали у камеру з корозивним середовищем (3%-ий розчин NaCl). Зразок кріпили на дні камери в оправці під випромінювачем, зазор між торцями яких 0,5 mm (ASTM G32). Амплітуда коливань випромінювача 50 μm за частоти 22 kHz в усіх дослідженнях була ідентична. Тривалість випробувань 2 та 4 h.

Зміну потенціалу корозії поверхні фіксували високоомним вольтметром потенціостату СВА-1БМ за двоелектродною схемою: зразок – робочий електрод, електрод порівняння – насичений хлоридсрібний. Кавітаційно-ерозійні втрати визначали гравіметричним методом. Для металографічних досліджень використовували сканівний електронний мікроскоп ZEISS EVO 40XVP зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy.

Результати та їх аналіз. Електроосаджений метал перебував у подібному до холоднотемпературного нерівноважного стані з властивими йому високими концентрацією дефектів кристалічної структури та залишковими напруженнями. Тому низькотемпературну термічну обробку (ТО) гальванічних покриттів виконували, щоб зменшити залишкові напруження, дегазацію, а також підвищити адгезію покриттів до поверхні легких сплавів.

З нагріванням нікелевого покриття до 200...230°C точкові і лінійні дефекти мігрують до зеренних та субзеренних меж, внаслідок чого формується полігонізована структура з притаманною їй вищою (на 50...70%) твердістю (див. таблицю) проти “чистого” нікелевого покриття. За вищих температур у нікелі починаються рекристалізаційні перетворення з відповідними змінами тонкої структури та суттєвим зменшенням твердості [4].

Мікротвердість поверхні сплаву Д16Т до та після нанесення покриттів завтовшки 33...35 μm та параметри їх тонкої кристалічної структури

Стан поверхні	Розмір блоків $D, \text{Å}$	Мікротвердість, $\Delta a/a, \times 10^{-3}$	Густина дислокацій $\rho, \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	Мікротвердість H_{μ}, MPa
Сплав	–	–	–	950...1100
Покриття:				
Ni	48,1	2,1	0,72	2740...3830
Ni, відпалений при 200°C упродовж 2 h	76,3	1,2	0,61	3960...4380
Ni–В	32,0	1,3	2,9	3830...4640
Ni–В, відпалений при 420°C упродовж 2 h	63,4	8,6	0,92	5310...6570

В отриманих Ni–В покриттях матриця наповнюється частинками бору (~5 mass%), які рівномірно розподілені по товщині шару (рис. 1) [3]. На дифрактограмі покриттів присутні тільки дифракційні максимуми ліній нікелю, відсутність ліній бору свідчить про аморфний стан його структури (рис. 1b). Сформована в присутності включень структура спричиняє вищу (на 50...60%) мікротвердість КЕП проти нікелевого (див. таблицю). Окрім дисперсного зміцнення матриці частинками, збільшенню твердості сприяють зміни її кристалічної будови, зумовлені новими умовами кристалізації в електроліті-суспензії. Про напружений стан композиційного покриття свідчать результати дифрактометричних дослі-

джен параметрів тонкої кристалічної структури, згідно з якими мікрдеформація ґратки і густина дислокацій зростають відповідно в 1,4 та 4 рази порівняно з такими ж для гальванічного нікелю, а розміри блоків субструктури зменшуються від 48,1 до 32,0 nm.

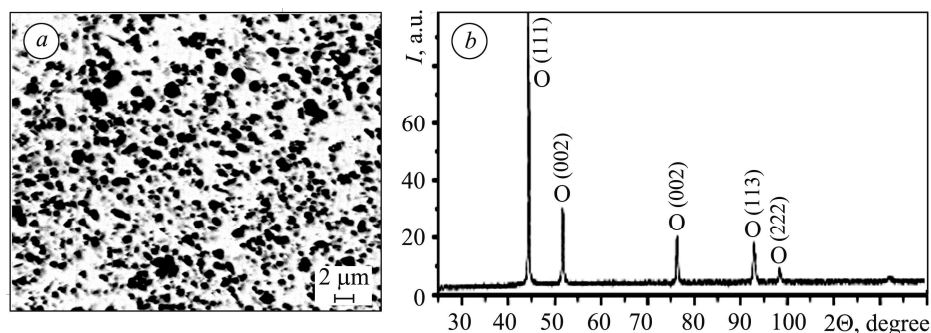


Рис. 1. Мікроструктура (a) та дифрактограма (b) КЕП Ni-B після обробки при 420°C.

Fig. 1. Microstructure (a) and diffractrogramme (b) of electrochemical composition coatings (ECC) Ni-B after heat treatment at 420°C during 2 h.

Частинки бору в КЕП сповільнюють перебіг релаксаційних процесів на стадії дорекристалізаційного відпалу при 200...300°C. Нагрівання покриття при 400... 450°C зумовлює початкову стадію твердофазної взаємодії компонентів [7] за типом реакційної дифузії та призводить до помітної зміни його мікроструктури (рис. 2). Частинки бору з властивою їм розвинутою поверхнею у вихідному стані внаслідок дифузії його атомів у прилеглі об'єми нікелевої матриці поступово стають округліші і обрамлені новоутвореними боридними зонами.

Напруження знімаються незначно, зберігається суттєва мікрдеформація, розміри блоків зростають до 63 nm (див. таблицю) [5]. Рентгеноструктурний аналіз зафіксував велику кількість фази Ni₃B, що є основною причиною підвищення мікротвердості покриття за такої ТО, і вигідно вирізняє його від "чисто" нікелевого.

Металографічний аналіз виявив, що поверхня зразків після кавітаційно-корозійних випробувань руйнується, в основному, під робочою частиною випромінювача на кільцевій ділянці ("плямі") з розміром, дещо більшим, ніж його діаметр. Неоднакова пошкоджуваність певних ділянок "плями" свідчить про різні швидкості зношування та інтенсивність руйнування.

У межах "плями", що утворилася під час руйнування сплаву за 4 h (рис. 3b), можна чітко виділити три характерні зони: I – локальне інтенсивне руйнування у вигляді кратерів 1 на фоні порівняно рівномірного зношування поверхні 2 (рис. 3c); II – кільцева площадка на краю "плями"; III – проміжна зона з найменшим руйнуванням. Крім того, спостерігали незначне руйнування поверхні у вигляді рисок та дрібних пітингів по дещо більшому, ніж діаметр робочої частини випромінювача, діаметру. Матеріал з кавітаційної зони видаляється через руйнування кромки виразкових утворень, при цьому під кромкою знаходяться пори та порожнини. За нетривалого ультразвукового впливу (2 h) різниця між зонами виражена не так чітко (рис. 3a).

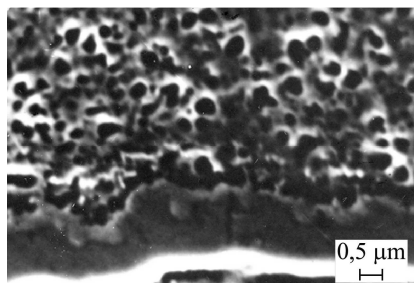


Рис. 2. Мікроструктура КЕП Ni-B після відпалу при 450°C, 2 h.

Fig. 2. Microstructure of the CEC Ni-B after annealing at 420°C, 2 h.

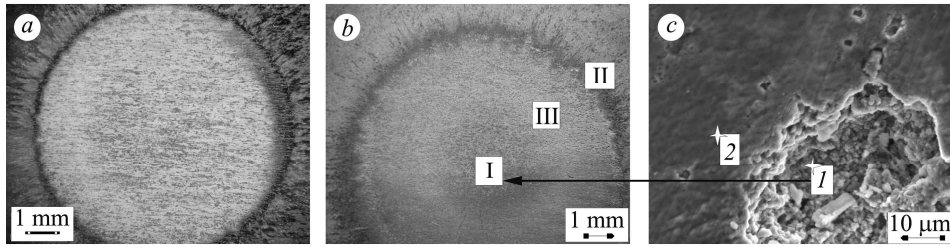


Рис. 3. Кавітаційна “пляма” (a, b) та кратер у зоні I (c) сплаву Д16Т (a – 2 h; b, c – 4 h) після випробувань у 3%-му розчині NaCl.

Fig. 3. Cavitations “spot” (a, b) and a crater in zone I (c) of the D16T alloy (a – 2 h; b, c – 4 h) after testing in 3% NaCl solution.

Поверхня зразків з електрохімічними покриттями після 4 h кавітаційного впливу рівномірна та значно менше пошкоджена, ніж алюмінієвого сплаву, без чітких меж кожної з зон “плями” руйнування. Контури “плями” розмиті, що свідчить про суттєво менші масові втрати (рис. 4).

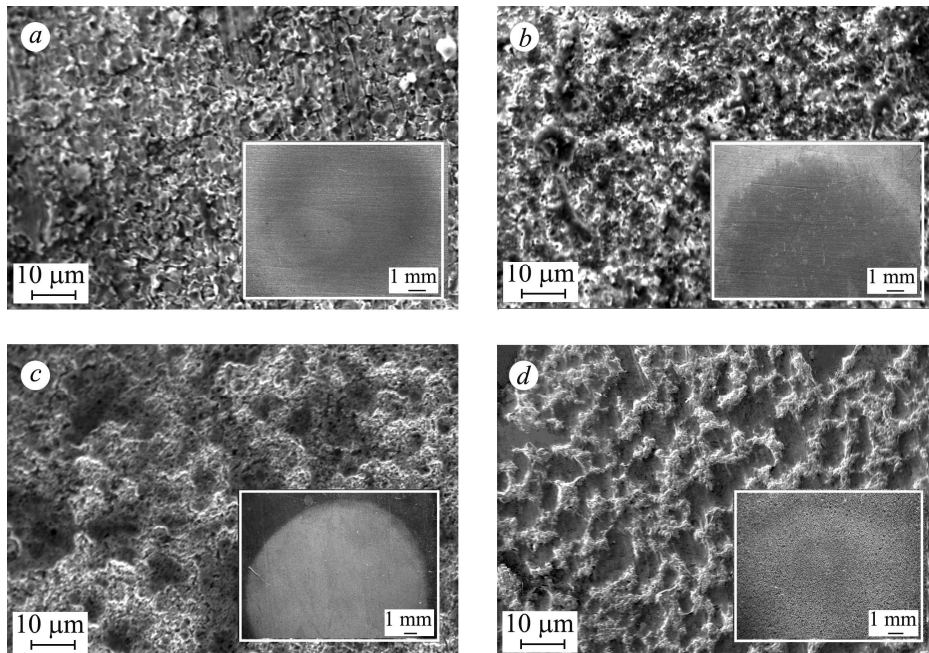


Рис. 4. Кавітаційна “пляма” та морфологія зношеної поверхні покриттів (a – Ni; b – Ni, TO; c – Ni-B; d – Ni-B, TO) на сплаві Д16Т після випробувань у 3%-му розчині NaCl упродовж 4 h.

Fig. 4. Cavitations “spot” and morphology of worn surface of the coatings (a – Ni; b – Ni, thermotreated; c – Ni-B; d – Ni-B, thermo treated) on the D16T alloy after tests in 3% NaCl solution during 4 h.

Невисокі твердість і міцність сплаву є причиною втрати значного об’єму матеріалу біля “плями” через кавітаційно-ерозійне зношування, що підтверджують результати гравіметричних випробувань (рис. 5). Упродовж перших 2 h ультразвукового впливу швидкість зношування мала, що, можливо, свідчить про накопичення внутрішніх дефектів металу без видимих пошкоджень його поверхні. За наступні 2 h експозиції продукти руйнування інтенсивно видаляються з виразок та пітингів.

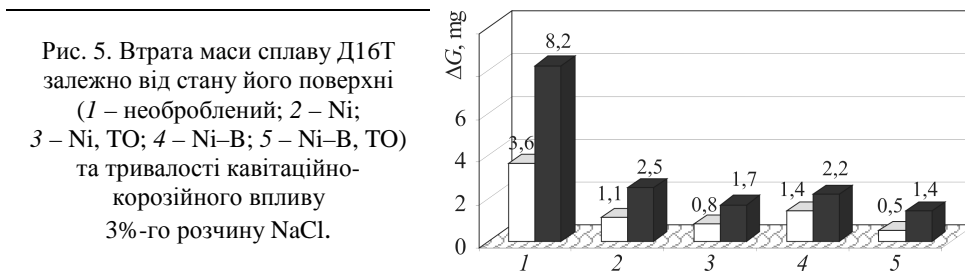


Fig. 5. The weight loss of Д16Т alloy depending on the state of its surface (1 – untreated; 2 – Ni; 3 – Ni, heat treated; 4 – Ni–В; 5 – Ni–В, heat treated) and duration of cavitations-corrosion influence of 3% NaCl solution.

З усіх покривів найменш ерозійнотривкі нетермооброблені нікелеві та нікелеборидні. Цьому сприяють специфічні особливості електроосадженої структури: присутність водню та різних домішок, підвищена концентрація дефектів кристалічної будови на між- та субзеренних межах [8]. Через це посилюється негативний вплив залишкових напружень розтягу, які, знижуючи когезійну міцність покривів, спричиняють їх інтенсивне зношування. Під гідравлічними ударами поверхня нікелю починає деформуватися. Крихкіші межі зерен внаслідок перенаклепу зменшуються швидше, тому тут і виникають джерела руйнування у вигляді мікротріщин, які надалі відокремлюються від покриву. За 4 h експозиції формується своєрідна “витравлена” поверхня з чіткими міжзеренними межами (рис. 4).

Незважаючи на дещо вищу мікротвердість, масові втрати покриву Ni–В (до ТО) також суттєві, особливо на початку зношування. Очевидно, що ефект дисперсного зміцнення нікелевої матриці частинками аморфного бору недостатній, а низька його твердість та міжфазні межі негативно впливають на когезійну міцність композиційної структури (рис. 4с).

Ерозійна тривкість термооброблених нікелевого та Ni–В покривів вища (рис. 5). Встановлено [9], що під час низькотемпературного впливу (200°C) у нікелевому покриві відбуваються структурні перетворення, властиві полігонізації холоднодеформованих металів, зокрема, перерозподіл і часткова анігіляція дислокацій, зменшення концентрації вакансій, формування субзеренної структури з чіткими малокутовими межами. Утворена структура стійкіша, ніж вихідна (метастабільна), володіє вищим опором до пластичної деформації і через вихід водню з міжкристалічних меж менш крихка [10].

Найменші масові втрати після кавітаційно-ерозійного зношування має термооброблений Ni–В покрив. Новоутворена структура Ni–Ni₃B володіє найвищими твердістю та когезійною міцністю внаслідок твердофазної взаємодії частинок бору і матриці з формуванням зерен бориду Ni₃B та дифузійного зв'язку на міжфазних межах. Поверхня боридних зерен через їх високу (9...12 GPa) твердість майже не зношується (рис. 4d). Основна втрата маси припадає на ерозійне руйнування пластичного складника матриці.

Оскільки кавітаційно-ерозійне руйнування специфічне і його природа дуже складна й різноманітна, оцінюють опір металів і сплавів кавітації здебільш за результатами порівняльних випробувань. Гравіметричний метод тут має суттєвий недолік, оскільки для розрахунку масових втрат кількість пошкод сумують у межах кавітаційної “плями” та усього зразка. Так як корозійний чинник під час кавітаційного зношування може бути значним, то важливо кількісно визначити його вплив на зношування. Для цього використовують електрохімічні методи. Інтенсивність і характер ерозійного зношування під час мікровдаря рідини залежать від властивостей поверхневих шарів, в тому числі і електрохімічних. Застосовуючи метод вимірювання електродних потенціалів, оцінювали характер коро-

зі і поведінку матеріалів за кавітаційного зношування у 3%-му розчині NaCl. Досліджували на кавітаційно-ерозійне руйнування, чергуючи ультразвуковий (механічний, 20 min) та електрохімічний (корозійний, 30 min) впливи. Для порівняння криві знімали в звичайних умовах, без накладання на зразок ультразвукових коливань (рис. 6, криві 1). Зразки заздалегідь витримували в робочому середовищі, щоб потенціал робочого електрода змінювався не більше ніж на 0,01 V упродовж 30 min.

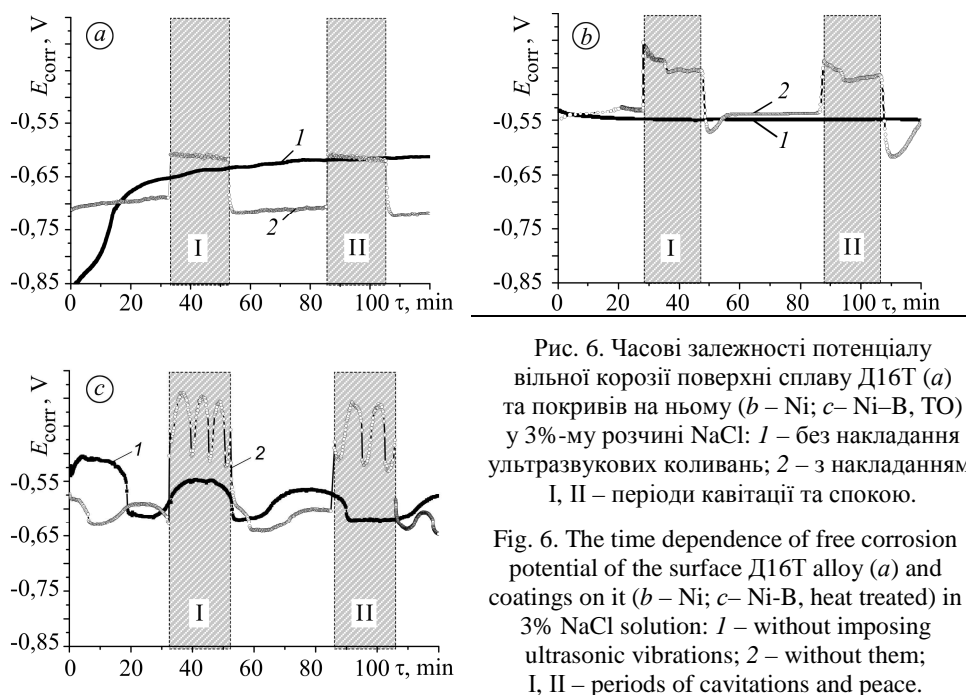


Рис. 6. Часові залежності потенціалу вільної корозії поверхні сплаву Д16Т (а) та покриттів на ньому (b – Ni; c – Ni-B, ТО) у 3%-му розчині NaCl: 1 – без накладання ультразвукових коливань; 2 – з накладанням; I, II – періоди кавітації та спокою.

Fig. 6. The time dependence of free corrosion potential of the surface Д16Т alloy (a) and coatings on it (b – Ni; c – Ni-B, heat treated) in 3% NaCl solution: 1 – without imposing ultrasonic vibrations; 2 – without them; I, II – periods of cavitations and peace.

Експозиція сплаву у корозивному середовищі впродовж 60...80 min призводить до встановлення потенціалу корозії в межах $-0,615...-0,635$ V (рис. 6a, крива 1). Через мікроелектрохімічну його гетерогенність та присутність іонів хлору погіршуються захисні властивості пасивної плівки, тому за стаціонарних умов він перебуває в активному стані з локалізацією корозійних процесів в околі катодних включень. Подібно стабілізується стаціонарний потенціал поверхні і після 2 h кавітаційного зношування, тобто до появи макроструктурних пошкод. Зі збільшенням часу експозиції електродний потенціал зміщується в бік негативніших значень на $0,025...0,1$ V, що є наслідком інтенсивного руйнування пасивної плівки та видалення інтерметалічних включень з поверхні сплаву. Після припинення накладання ультразвуку його значення повертаються до вихідних зі збереженням тенденції зміни.

На початку кавітації електродні потенціали нікелевого та Ni-B покриттів зміщуються в бік додатних значень на $0,1...0,2$ V, що свідчить про сприятливий вплив мікропластичного деформування поверхні під час зношування на формування самовідновлювальної пасивної плівки NiO, яка забезпечує високу корозійну тривкість нікелю в нейтральних і слаболужних середовищах. Зі збільшенням тривалості впливу до 4 h потенціал незначно зменшується, залишаючись в області додатніших значень, порівняно з потенціалом без кавітаційної дії. Водночас значна гетерогенність КЕП Ni-B в умовах кавітаційного зношування у присутності хлорид-іонів не сприяє повній пасивації поверхні, на що вказують короткотривалі (циклічні) зміни потенціалу корозії (рис. 6c). Це підтверджує їх схильність до пітингоутворення під час тривалих випробувань.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що термоброблений сплав Д16Т з нікелевим та нікель-бор покриттями в 1,5 рази тривкіший до кавітаційно-корозійного зношування у 3%-му розчині NaCl, ніж не термооброблений, а також до кавітаційно-ерозійного зношування. Експериментально виявлено аномальний характер зміни електродного потенціалу за час ультразвукового впливу на термооброблений Ni–B покрив, що свідчить про високу його гетерогенність та нездатність утворювати суцільну пасивну плівку.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние гальванических никелевых и Ni–B покрытий на прочность сплава Д16Т в условиях кавитации. Покрытия испытаны непосредственно после осаждения, а также вакуумного отжига при 200 и 420°C. Обнаружено, что термическая обработка сплава с покрытиями в 1,5 раза повышает его стойкость к кавитационно-коррозионному износу в 3%-ом растворе NaCl, по сравнению с нетермообработанными. Выявлен аномальный характер изменения электродного потенциала термообработанного Ni–B покрытия при ультразвуковом воздействии, что свидетельствует о высокой его гетерогенности и неспособности к образованию сплошной пассивной пленки.

SUMMARY. The influence of electrolytic nickel and Ni–B coatings on the Д16T alloy resistance under conditions of cavitation has been studied. The coatings were tested immediately after coating deposition and after vacuum annealing at 200 and 420°C. It was found that heat treatment of the alloy with coatings improves 1.5 times its resistance to cavitation-corrosion wear in 3% NaCl solution, compared with the non-treated coatings. The anomalous character of the electrode potential changes under ultrasonic effect on the heat treated Ni–B coating, which indicates its high heterogeneity and the inability to form a continuous passive film has been found.

1. Лукомский Ю. Я., Горшков В. К. Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах. – Л.: Химия, 1985. – 184 с.
2. ASTM B253–87(2005)e1. Standart Guide for Preparation of Aluminium Alloys for Electroplating. Book of Standart. – Vol. 02.05.
3. Мардаревич Р. С. Дослідження процесу електроосадження композиційних покриттів системи нікель-бор // Вестник нац. техн. ун-ту “ХПИ”. – 2005. – № 15. – С. 107–110.
4. Мардаревич Р. С., Червінська Н. Р., Винар В. А. Вплив режимів термічної обробки композиційних покриттів системи Ni–B на їх електрохімічні властивості // Наук. вісник Чернівецьк. ун-ту. Сер. Хімія. – 2008. – Вип. 401. – С. 102–104.
5. Мардаревич Р. С., Довгунік В. М., Винар В. А. Вплив термічної обробки КЕП Ni–B на алюмінієвих сплавах на їх трибокорозійну поведінку // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – Спец. вип. № 8., т. 1. – С. 306–311.
6. Vitry V., Delaunoy F., and Dumortier C. Mechanical properties and scratch test resistance of nickel-boron coated aluminium alloy after heat treatments // Surf. and Coat. Techn. – 2008. – 202, № 14. – P. 3316–3324.
7. Structure-phase transformation in electrochemical boron containing coatings by thermal treatment / V. Pokhmurskii, R. Mardarevych, B. Wielage, H. Pokhmurska, and A. Wank // Tagungsband zum 8. Werkstofftechnischen Kolloquium. Chemnitz. – 2005. – Band 22. – P. 33–40.
8. Delaunoy F. and Lienard P. Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys // Surf. and Coat. Techn. – 2002. – 160, № 2–3. – P. 239–248.
9. Ковенский И. М., Поветкин В. В., Матвеев Н. И. Об изменении структуры электроосажденных металлов при отжиге // Изв. АН СССР. Металлы. – 1989. – № 1. – С. 97–103.
10. Поветкин В. В., Ковенский И. М., Устиновичков Ю. И. Структура и свойства электролитических сплавов. – М.: Наука, 1992. – 256 с.

Одержано 08.09.2015