



Corrosion Resistance Study of Coatings of Chromium with Nanodiamonds on Sintered Steel with Different Carbon Concentration

Vladimir PETKOV¹, Radoslav VALOV¹, Vanya DYAKOVA¹, Yoanna KOSTOVA¹,
Maciej SULOWSKI²

¹ Institute of Metal Science, Equipment and Technologies with Hydroaerodynamics Center „Acad. Angel Balevski” – Bulgarian Academy of Sciences; e-mail: vladimir2pe@yahoo.com

² AGH University of Science and Technology Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Cracow, Poland

Abstract

The corrosion behavior of chromium-plated iron composite samples modified with nanoscale diamond particles was studied. The investigated samples were made of non-alloyed iron powders with a carbon content of 0.2% to 0.8% by weight, sintered in a reducing environment at 1250°C. The sintered samples were electrochemically plated with chromium coatings modified with nanoscaled diamond particles with different concentration obtained by detonation synthesis (NDDS). The resulting coatings are 30 ÷ 50 μm thick. Corrosion resistance study was performed using the salt spray test. A comparative analysis of the corrosion rate of the modified chromium coated samples and the uncoated samples having a similar carbon content was performed. It was found that the samples with modified coating corrode 5 to 10 times slower than their uncoated analogues.

Keywords: Sintered Steel, Corrosion Resistance

Изследване на корозионната устойчивост на покрития от хром с нанодиаманти върху синтерована стомана с различна концентрация на въглерод

Владимир ПЕТКОВ, Радослав ВЪЛОВ, Ваня ДЯКОВА, Йоанна КОСТОВА,
Мачией СУЛОВСКИ

1. Въведение

Ролята на покритията като средство за защита на металите е осигуряване на възможно най-добра изолация във времето на основния метал от въздействието на обкръжаващата среда. Затова изборът на покритие се определя главно от експлоатационните условия, при които се използва защитеното изделие, природата на защитавания метал, състоянието на повърхността и размерите на детайлите и не на последно място от икономическата целесъобразност. Електрохимичното отлагане се осъществява от стопилки и от водни разтвори. Нанасянето на покрития по този метод се основава на електролитното отлагане на метални слоеве върху токопроводяща основа от електролит, съдържащ йоните на отлагания метал.

Целта на настоящето изследване е изучаване на корозионната устойчивост на електрохимично отложени хромови покрития, модифицирани с наноразмерни диамантени частици, върху праховометалургичните образци.

2. Материали и методи на изпитване

Изследвани са четири вида синтеровани образци, зготвени от железен прах-клас NC 100-24 (Hoganes AB) и ултрафин графит-клас C-UF (Hoganes AB). Съдържанието на графита в смесите е съответно 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 тегл.%. Праховете са смесени в ??? мелница 30 min. Смесите са пресовани с налягане 550 МПа, след което са спечени при температура 1250⁰С в атмосфера на Ar с 5 % Н₂.

Хромирането е извършено със стандартен електролит със състав CrO₃ – 220 g/l, H₂SO₄ – 2.2 g/l с рН – 5.5–5.8, със съотношение между хромовият анхидрид и сярната киселина 100:1. При това съотношение се достига най-висок добив според силата на тока [1]. Параметрите на електролизния процес са: плътност на тока – 45A/dm², времетраене – 45min, температурата на електролита – 50⁰С, използван е оловен анод [2]. Нанодиаментените частици (NDPs) са прибавени към електролита като водна суспензия с концентрация от 25 g/l. Те са предварително активирани чрез ултразвукова и електромагнитна обработка. Установено е, че добивът на хром, съответно дебелината на слоя, значително се повишава при гореспоменатата концентрация на наномодификатора и параметри на електрохимичния процес [2].

За сравнение при същите условия на галванизация са покрити образци от електролити с концентрации на диамантените наночастици от 10 и 40 g/l.

Означението на образците, съдържанието на графит в тях и съдържанието на NDPs в електролита, от който са получени покритията, са представени в таблица 1.

Таблица 1. Означения на образците в зависимост от условията на получаването им

№ на изпитвания образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Съдържание на графит, [тегл.%]	0.2	0.2	0.2	0.4	0.6	0.8	0.2	0.4	0.6	0.8
Концентрация на NDPs в електролита [g/l]	10	25	42	25	25	25	Без покритие			

Морфологията на повърхността на покритието е изучена чрез метода на сканиращата електронна микроскопия с електронен микроскоп JEOL 6390 с INCA Oxford твърдотелен детектор за характеристично рентгеново лъчение и с ускоряващо напрежение 20kV.

Корозионното поведение на синтерованите образци е изследвано чрез метода на изпитване в изкуствени атмосферни условия – неутрална солена мъгла (разтвор на 5% NaCl) при температура 35,0⁰С. Изпитването е извършено в камера TELETRIC CORPORATION Type1000 (Швейцария) съгласно БДС EN ISO 9227 и БДС EN ISO 7384 в продължение на 120 часа. Преди изпитването ръбовете на всички образци са запечатани с лак. По време на изпитването е контролиран рН на събрания разтвор – 6,5÷7,0, с рН метър рН 56 WP. Пробните тела са поставени под ъгъл от 15⁰÷25⁰ спрямо вертикалната ос на камерата.

Изпитването на корозионна устойчивост е извършено паралелно на образци с модифицирано с NDPs хромово покритие, означени 1, 2, 3, 4, 5, 6 и на образци без покритие, означени съответно: 7, 8, 9 и 10.

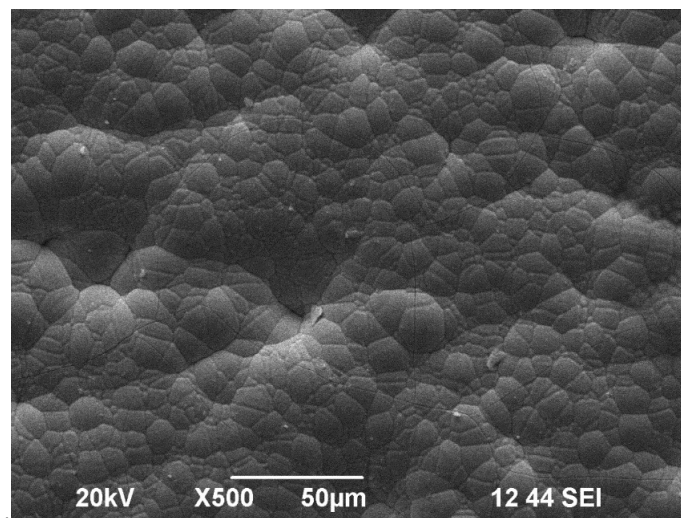
Изчислена е скоростта на корозия K [g/m²h] на изследваните образци чрез изчисляване на показателя загуба на маса Δm [g/m²]. За целта образците са претеглени преди началото и след приключване на изпитването.

Направена оценката на защитната способност на покритието Rp съгласно БДС EN ISO 10289.

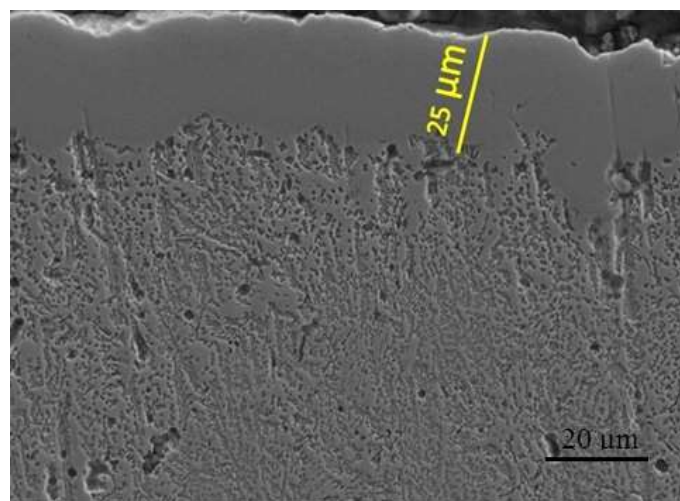
3. Резултати и дискусии

Морфологията на хромово покритие върху праховометалургични образци с 0.2 тегл.% графит е показано на (фиг.1). Покритието е получено от електролит с концентрация на нанодиамантените частици 25 g/l и е с дебелина около 30 μm . То е компактно, здраво свързано със синтерования материал (фиг.2).

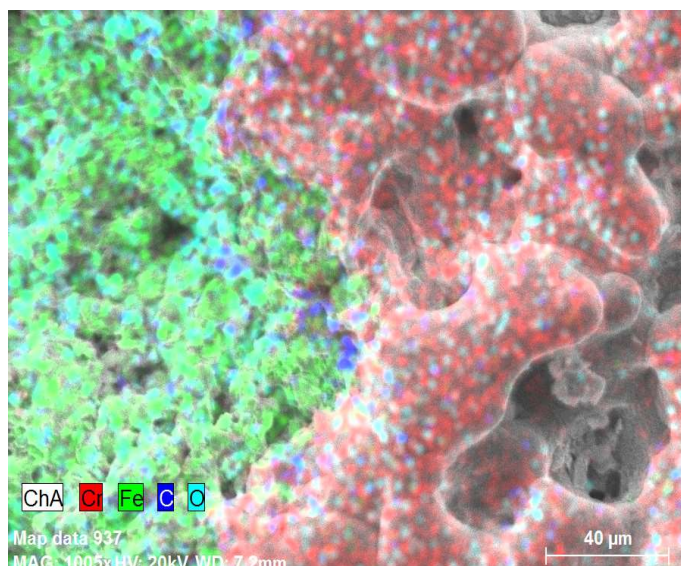
На фигурата ясно се вижда леко нагънатата и финозърниста структура на покритието, което следва повърхността на матрицата. Зърната са с неправилна геометрична форма, преобладават четири и пет стенни полигони, условният им среден диаметър достига до 12 μm Подобна повърхностна структура се наблюдава и при образците с 0.4, 0.6 и 0.8 тегл.% графит и съответно с концентрация на NDPs от 10 и 42 g/l в хромовия електролит.



Фиг. 1. Морфология на повърхността на електрохимично покритие от Cr + NDPs с концентрация на NDPs 25 g/l върху праховометалургичен образец с 0.2 тегл.% графит



Фиг. 2. Микроструктура на композитно покритие (Cr+NDPs) върху синтерован материал от железен прах и 0.2 % графит



Фиг.3. Разпределение на елементите в лома на хромово покритие с 25 g/l NDPs и синтерована стоманена матрица, Cr – червено, Fe – зелено, C – синьо

Данните, получени след приключване на корозионните изпитвания са представени в таблица 2.

Таблица 2. Скорост на корозия на изследваните образци

№ на изпитвания образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Скорост на корозия K, [g/m ² h]	0.042	0.019	0.021	0.024	0.034	0.020	0.200	0.223	0.290	0.231

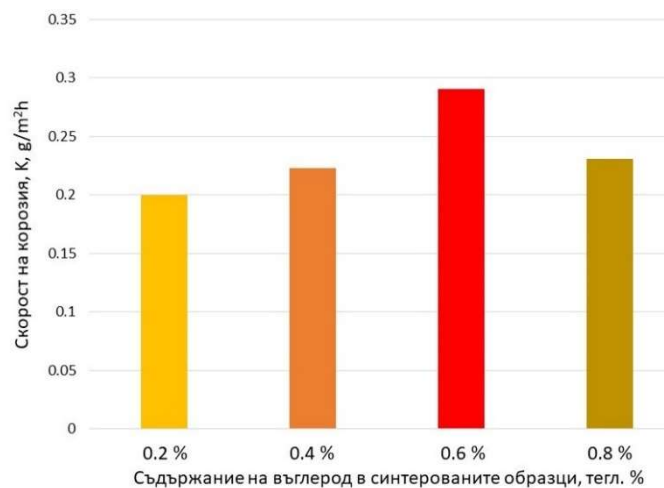
Анализът на резултатите показва, че скоростта на корозия на образците с покритие е от 5 до 10 пъти по-малка от тази на непокрытите образци.

Определени са зависимостта на корозия K на композитния материал от съдържанието на въглерода в него (Фиг. 4) и зависимостта на скоростта на корозия на образците с хромово покритие в зависимост от концентрацията на NDPs (Фиг. 5)

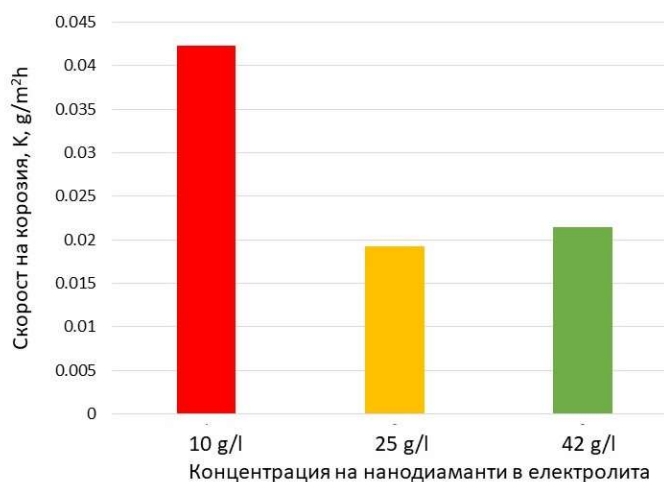
Получени са данни за влиянието на концентрацията на NDPs в електролита върху развитието на корозионния процес и скоростта на корозия. Установено е, че скоростта на корозия намалява два пъти при концентрация на диамантените наночастици при и над 25 g/l.

При анализа на резултатите от корозионното изпитване на композитните материали без покритие е установено, че промяната в съдържанието на въглерода оказва слабо влияние върху корозионното поведение на материала.

При оценката на защитната способност на покритието Rp съгласно БДС EN ISO 10289 бяха получени следните резултати (таблица 3) и фигура 6. Най-добра защитна способност показва покритието, получено от електролит с концентрация на NDPs 42g/l.



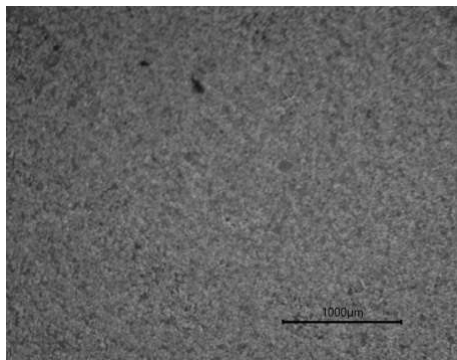
Фиг. 4. Зависимост на скоростта на корозия K на композитния материал от съдържанието на въглерод C [тегл. %] в синтерованите стоманени образци.



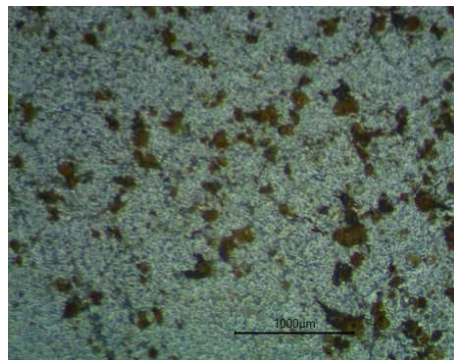
Фиг. 5. Зависимост на скоростта на корозия K от концентрацията на NDPs.

Таблица 3. Оценка на защитната способност на покритията

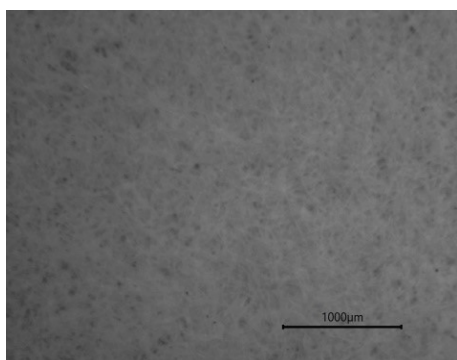
№ на образеца	Оценката на защита Rp	Площ на дефектите A%
1	1	$25 < A \leq 50$
2	8	$0,25 < A \leq 0,5$
3	9	$0 < A \leq 0,1$
4	9	$0 < A \leq 0,1$
5	8	$0,25 < A \leq 0,5$
6	9	$0 < A \leq 0,1$



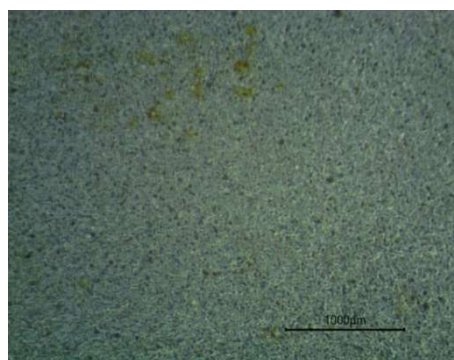
Образец 1 – изходно състояние



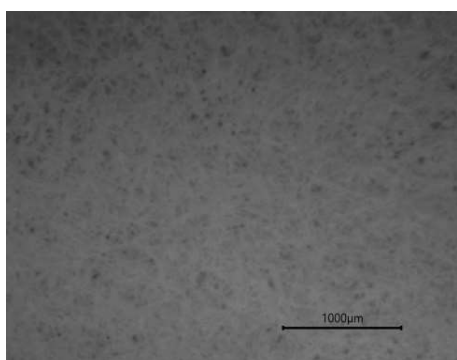
Образец 1 – след 120 часа изпитване в солена мъгла



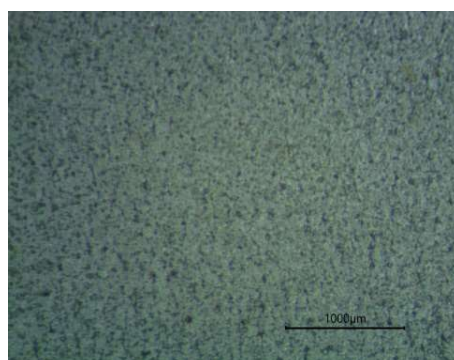
Образец 2 – изходно състояние



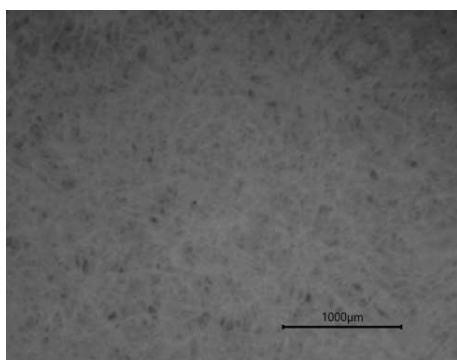
Образец 2 – след 120 часа изпитване в солена мъгла



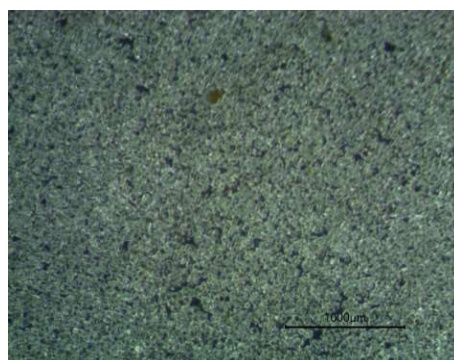
Образец 3 – изходно състояние



Образец 3 – след 120 часа изпитване в солена мъгла



Образец 4 – изходно състояние



Образец 4 – след 120 часа изпитване в солена мъгла

Фиг. 6. Микроструктура на изследваните образци преди и след корозионното изпитване в условията на солена мъгла

Заклучение

Получен е нов продукт, състоящ се от синтерован стоманен материал и електрохимично отложено хромово покритие, модифицирано с наноразмерни диамантени частици. Полученото покритие е гладко, плътно и здраво свързано с основата.

Анализът на резултатите показва, че скоростта на корозия на образците с покритие е около 10 пъти по-малка от тази на непокрытите образци.

Установено е влиянието на концентрацията на NDPs в електролита върху развитието на корозионния процес и скоростта на корозия, като скоростта на корозия намалява два пъти при концентрация на диамантените наночастици при и над 25 g/l.

При анализа на резултатите от корозионното изпитване на композитните материали без покритие е установено, че промяната в съдържанието на въглерода не оказва влияние върху корозионното поведение на материала.

Композитното покритие дава нови възможности за приложение в техниката на синтеровани стоманени продукти.

Благодарности

Това изследване е направено с финансовата подкрепа на ФНИ (Дог. ДН 07/8/ 15.12.2016)

Литература

1. N.Gidikova, M.Sulowski, V. Petkov, R.Valov, G.Cempura, Composite coatings of chromium and nanodiamonds particles of steel, Arch.Metall. Mater., 62 (2017), 4, 3411-3414.
2. N.Gidikova, E.Salamci, R.Valov, V.Petkov, R.Unal, Effect of Nanodiamonds Modification of Chromium Coating on Sintered Ferrous Materials, Journal of Materials Science and Technology, 2017, vol.25, No 2, pp 80-85.