

Г. Г. Мингазова, Р. Е. Фомина, С. В. Водопьянова,
Р. С. Сайфуллин, В. Ш. Хайбиева

ЦИНКОВЫЕ СЛОИ С НАНОЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Ключевые слова: КЭП с матрицей из цинка, наночастицы, SiC, коррозионная стойкость, микротвердость, термическая обработка.

Представлены результаты по нанесению композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с матрицами из цинка, содержащие наночастицы SiC. Показано, что частицы SiC повышают стойкость цинковых покрытий в растворе NaCl, также увеличивается их микротвердость. На эксплуатационные характеристики Zn-КЭП влияет предварительная обработка покрытий.

Keywords: ECC matrix of zinc, nanoparticles SiC, corrosion resistance, microhardness, heat treatment.

The results relating to the application of composite electrochemical coatings (ECC) with matrices of zinc, with SiC nanoparticles. It is shown that SiC particles increases the resistance of zinc coatings in solution NaCl, also increases their microhardness. The performance of Zn- ECC affects pretreatment coating.

Введение

Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из актуальных направлений современной гальванотехники. Принцип получения КЭП основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий соосаждаются дисперсные частицы различных размеров и видов. Хорошо известно, что структура и морфология, а соответственно, и свойства композиционных материалов зависят от количества частиц, внедрившихся в металлическую матрицу [1]. Включаясь в покрытие, частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают им новые качества (антифрикционные, магнитные, каталитические). Благодаря этому КЭП находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а разработка новых видов композиционных покрытий и поиск путей управления их свойствами является важной научно-технической задачей.

Эффективность использования КЭП во многом определяется природой дисперсной фазы. Перспективным дисперсным материалом композиционных покрытий является различные вещества: оксиды, карбиды, нитриды и другие.

Целью работы было изучение влияния ДФ на свойства композиционных покрытий с матрицей из цинка.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

Для получения цинковых покрытий использовали сульфатный электролит следующего состава, г/дм³: ZnSO₄·7H₂O – 300; Na₂SO₄·10H₂O – 80; Al₂(SO₄)₃·13H₂O – 40; pH=3,6-3,7; i_к = 4 А/дм²; t = 20-25°С. При получении КЭП электролит модифицировали частицами ДФ. В качестве дисперсной фазы использовали частицы карбида кремния SiC ТУ 40-АЖПТ-003-88. Химический состав (% масс.): SiC-91,8, свободн. S-0,42, свобод. Si -3,5, SiO₂ - 4,1. Фазовый состав (% масс.): β-SiC-58, α-SiC - 42. Удельная поверхность 20,8 м²/г. Размер частиц 90,14 нм. Плотность – 3201 кг/м³. Использовали частицы ДФ с концентрацией 5-10 г/дм³. Концен-

трация ДФ составляла 5–50 г/дм³. Порошок исследуемого вещества вводили в растворы при 20±2 °С, наблюдали изменения, происходящие с растворами в течение суток. pH суспензий измеряли на приборе pH-150М через 15 мин, затем через сутки. КЭП получали из электролита, модифицированного ДФ. Покрытия наносили на стальные пластины площадью 8 см², подготовленные известными методами [2]. Анодом служили цинковые пластины. Использовали постоянное перемешивание магнитной мешалкой. Покрытия наносили при плотности тока 4 А/дм². Толщина покрытий составляла 20 и 40 мкм. Массовое содержание частиц в покрытиях определяли гравиметрически (косвенным методом) [1]. Измеряли выход никеля по току кулонометрически по методике [2].

Показатель стойкости определяли в соответствии с ГОСТом 9.908-85 в растворе 3% NaCl по изменению массы покрытий в течение одной недели. Пористость покрытий определяли наложением фильтрованной бумаги, пропитанной железосинеродистым калием, в соответствии с ГОСТом 9.302-85.

Обсуждение результатов эксперимента

При введении частиц ДФ в раствор меняются его некоторые физико-химические свойства, в частности вязкость и pH.

При добавлении частиц карбида кремния в дистиллированную воду образуется суспензия серозеленого цвета. Частицы плохо смачиваются, даже после перемешивания в течение 10-20 мин на поверхности остаются несмачиваемые частицы, которые после суток частично оседают на дно колбы. Над осадком остается мутная жидкость, через 5-7 суток раствор над частицами становится прозрачным. После седиментации измеряли pH суспензии. Частицы SiC повышают значение pH воды от 4,82 до 6,51. Данное явление объясняется наличием в порошке карбида кремния примесей SiO₂, которые могут взаимодействовать с ионами водорода, при этом гидроксид ионы остаются в растворе. Присутствие OH⁻ ионов приводит к подщелачиванию суспензии [3]. В электролите при введение частиц не происходит изменение pH. Это видимо связано с присутствием в электролите буферной добавки.

Образование КЭП с наночастицами должно обеспечивать значительное улучшение эксплуатационных характеристик покрытий по сравнению с покрытиями, включающими микрочастицы, даже при малых долях включений частиц в покрытия, за счет их более равномерного распределения в матрице [1]. С изменением концентрации частиц карбида кремния в ЭС от 3 до 10 г/дм³ содержание ДФ колеблется от 0,64% до 0,83%. Однозначной зависимости при этом не наблюдается. При концентрации 3 г/дм³ значение $a_m=0,68\%$, выход цинка по току при этом составлял 98%, получали качественные покрытия – равномерный серый цвет покрытий, не наблюдались дендриты, питтинг. При увеличении концентрации до 5 г/дм³ в электролите количество включений составило 0,64%, ВТ=96%, качество покрытия не ухудшилось. При дальнейшем увеличении концентрации частиц карбида кремния в электролите до 7 и 10 г/дм³ несмотря на высокое их содержание в покрытии (0,83% и 0,78% соответственно), получали некачественные покрытия - на поверхности образовывались дендриты, питтинг, изменялся цвет покрытия от серого до серо-зеленого. Выход цинка по току при концентрации частиц ДФ 7 г/дм³ составлял 98%.

С целью выявления стойкости покрытий в электролите их испытывали в растворе 3% хлорида натрия. Полученные покрытия выдерживали в растворе в течение 7 суток без доступа воздуха. По изменению массы образцов оценивали стойкость покрытий в растворе. Данные опытов представлены на рис. 1.

После того как покрытия вынимали из раствора 3% NaCl, на их поверхности наблюдались продукты реакции различной окраски. После промывания их в большом количестве воды до смывания этих продуктов. На поверхности стали наблюдался налет оранжевого цвета, он легко смы-

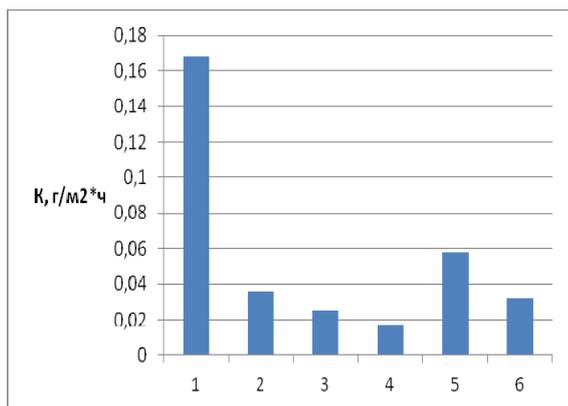


Рис. 1 – Показатель стойкости цинковых покрытий в зависимости от концентрации частиц SiC в 3% растворе NaCl. Концентрация частиц составляет, г/дм³: 1 – сталь; 2 – 0; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10

вался водой. На поверхности контрольного цинкового покрытия и КЭП имелся белый рыхлый плохо сцепленный с основой налет. По литературным данным известно [4], что это так называемая «белая ржавчина» - не растворимые продукты окисления

цинка, которые легко смываются потоком воды. Раствор хлорида натрия после выдержки в нем стальных подложек становился бледно-оранжевого цвета с взвесью рыжих хлопьев. Раствор NaCl после контакта с ним цинковых покрытий и КЭП становился немного мутным.

Из рис. 1 видно, что при содержании частиц 3 и 5 г/дм³ в электролите-суспензии показатель стойкости покрытий понижается до 0,017 и 0,025 г/м²*ч соответственно по сравнению с этим показателем для контрольного цинкового покрытия (0,036 г/м²*ч). Показатель стойкости для стали 0,168 г/м²*ч, что значительно выше чем у цинковых покрытий и КЭП.

В литературе показано, что цинк может защищать стальные конструкции от коррозии электрохимически. Разность потенциалов между сталью и цинком вызывает прохождение электрического тока через элемент. Этот ток и является мерой электрохимической коррозии. Цинк, как более реактивный металл по сравнению со сталью во многих средах, становится в этом элементе анодом и корродирует пропорционально величине тока и продолжительности воздействия агрессивной среды, при этом сам цинк разрушается. Продукты коррозии, образующиеся в результате прохождения электрического тока через гальванический элемент, могут отлагаться в небольших трещинах на поверхности и замедлять дальнейшую коррозию [4]. Снижение показателя стойкости у КЭП полученный из ЭС с концентрацией частиц SiC 7-10 г/дм³ может быть связано с тем, что на поверхности имелись небольшие наросты и питтинг преимущественно по краям образцов.

По литературным данным известно, [5] что при осаждении цинковых покрытий одновременно с цинком на катоде происходит выделение водорода, и это приводит к ухудшению некоторых свойств покрытий. Поэтому для удаления пузырьков водорода используют различные методы: введение специальных добавок в электролит; путем нанесения на сталь перед цинкованием тонкого слоя никеля или меди, препятствующего проникновению в сталь водорода; низкотемпературная термическая обработка оцинкованных изделий при 200-300⁰C [4].

В работе проводили термическую обработку при температуре 300⁰C в течении 30 мин.

После выдержки при 300⁰C контрольные цинковые покрытия и КЭП становились темнее, на поверхности появлялись черные пятна, под микроскопом были видны небольшие растрескивания поверхности. При 300⁰C наблюдается уменьшение массы покрытий, что может быть связано с удалением водорода с поверхности испытываемых образцов (обезводороживание) [5]. Исследовалось влияние низкотемпературной термической обработки на свойства покрытий, в частности на показатель стойкости и микротвердость.

Испытаниям на химическую стойкость в растворе 3% раствора NaCl подвергались КЭП после термической обработки с частицами карбида кремния с концентрацией в электролите-суспензии SiC 5 г/дм³, так как по результатам проведенных

экспериментов КЭП с этой концентрацией обладают наиболее высоким показателем стойкости в растворе хлорида натрия (рис. 2).

Покрyтия после термической обработки выдержанные в 3 % раствора NaCl в течении 7 сут, имели на поверхности белый студенистый налет, напоминающий пленку. Затем покрyтия промывались водой, после этого на поверхности покрyтий наблюдались белые разводы. Раствор хлорида натрия после эксперимента становился мутным с взвесью белых хлопьев.

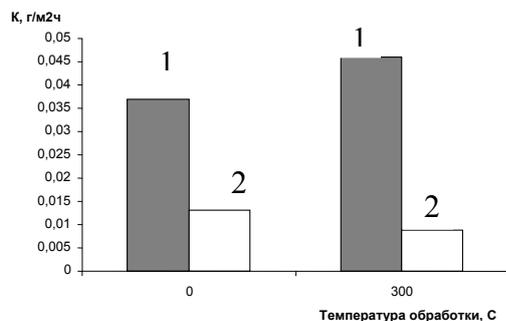


Рис. 2 – Показатель скорости цинковых покрyтий в зависимости от концентрации частиц карбида кремния в электролите-суспензии и от температуры обработки. Концентрация частиц в электролите-суспензии, г/дм³: 1 – 0; 2 – 5

Как видно из рис. 2, наиболее высокой показателем стойкости обладает покрyтие после предварительной обработки при 300°C, полученные из ЭС с концентрацией ДФ 5 г/дм³, показатель коррозии равен 0,0089 г/м²*ч по сравнению с контрольным цинковым покрyтием (0,046 г/м²*ч). Предполагаем, что у КЭП после термической обработки происходит устранения водородной хрупкости, что возможно и приводит к повышению стойкости покрyтий в растворе хлорида натрия.

Используя частицы ДФ различной природы и размеров при получении КЭП можно модифицировать матрицу для различных целей, в частности повышение прочности покрyтий. Было проведено определение микротвердости на приборе ПМТ-3. Допускаемая нагрузка подбиралась так, что толщина образца должна быть больше диагонали отпечатка в 1,5 раза. Испытание образцов проводилось под постоянной нагрузкой P = 50г.

Влияние термообработки на микротвердость цинковых покрyтий показано в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, термическая обработка контрольных цинковых покрyтий и Zn-КЭП

способствует увеличению микротвердости покрyтий с увеличением температуры обработки. Наибольшей твердостью обладает КЭП с концентрацией частиц карбида кремния в ЭС 10 г/дм³ 3900 МПа, обработанное при 550 °С. Твердость КЭП выше, чем у контрольного цинкового покрyтия. Возможно, это связано с тем, что частицы играют роль упрочнителей, вокруг них происходит концентрирование дислокаций и их закрепление [6].

Таблица 1 - Микротвердость (МПа) Zn-КЭП в зависимости от концентрации частиц карбида кремния в ЭС и температуры обработки

Концентрация частиц ДФ в электролите-суспензии, г/дм³	Температура предварительной обработки покрyтий, °С		
	0	300	550
0	3100	3200	3400
3	3100	3150	3500
10	2800	3050	3900

Таким образом можно сделать следующие заключение, что стойкость Zn-КЭП повышается в 2 раза по сравнению с контрольным цинковым покрyтием. Эксплуатационные характеристики зависят от предварительной термообработки покрyтий. После обработки при 300 °С происходит повышение показателя стойкости КЭП в 3 % растворе NaCl по сравнению с цинковым покрyтием в 5 раз.

Литература

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы/ Р.С. Сайфуллин – М.: Химия, 1983. – 304с.
2. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / А.И.Левин, А.В. Помосов. – М.: Металлургия, 1979. – 311с.
3. Сайфуллин Р.С. Композиционные электрохимические покрyтия с матрицей из никеля с включениями наночастиц Al₂O₃/ Р.С. Сайфуллин, Р.Е.Фомина, С.В. Водопьянова, Г.Г. Мингазова, Хабибрахманова Л.Р. // Вестник Казанского технологического университета – 2010. – № 5
4. Проскурин Е.В. Цинкование /Е.В. Проскурин, В.А. Попович, А.Т. Мороз. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
5. Кудрявцев Н.Т. Механизм наводороживания стали при электроосаждении цинковых и кадмиевых покрyтий/ Н.Т. Кудрявцев //Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1983. – № 3. – С.286-296
6. Структура и прочность композиционных материалов: учебное пособие / А.И. Хацринов [и др.]. – Казань.: изд-во КГТУ, - Казань, 2000. – 152 с.

© Г. Г. Мингазова – канд. хим. наук, доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; Р. Е. Фомина – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; С. В. Водопьянова – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, rsaif@kstu.ru; Р. С. Сайфуллин – д-р хим. наук, доц. той же кафедры, rsaif@kstu.ru; В. Ш. Хайбиева – студ. КНИТУ.