

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 покрытия, 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 являются 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; ik = 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. Концентрация ДФ составляла 5–50 г/дм³. Порошок исследуемого вещества вводили в растворы при 20±2 0С, 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 серо-зеленого 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 $\alpha_m=0,68\%$, 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%, $\eta_T=96\%$, 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 наблюдаться налет оранжевого цвета, он легко смылся. 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 реакционный 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 200-300°C [4]. В работе проводили термическую обработку при температуре 300°C в течении 30 мин. После выдержки при 300°C контрольные цинковые покрытия и КЭП становились темнее, на поверхности появлялись черные пятна, под микроскопом были видны небольшие растрескивания поверхности. При 300°C наблюдается уменьшение массы покрытий, что может быть связано с удалением водорода с поверхности испытуемых 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). Покрытия после термической обработки выдержанные в 3 % раствора NaCl в течении 7 сут, имели на поверхности белый студенистый налет, напоминающий пленку. Затем покрытия промывались водой, после этого на поверхности покрытий наблюдались белые разводы. Раствор хлорида натрия после эксперимента становился мутным с взвесью белых хлопьев.

Рис. 2 – Показатель скорости цинковых покрытий 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 покрытие 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 покрытием (0,046 г/м²*ч). Предполагаем, что у КЭП после термической обработки происходит устранения водородной хрупкости, что возможно и приводит к повышению стойкости покрытий в растворе хлорида натрия. Используя частицы ДФ различной природы и размеров при получении КЭП можно модифицировать матрицу для различных целей, в частности повышение прочности покрытий. 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 покрытий показано в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, термическая обработка контрольных цинковых покрытий и Zn-КЭП способствует увеличению микротвердости покрытий с увеличением температуры обработки. Наибольшей твердостью обладает КЭП с концентрацией частиц карбида кремния в ЭС 10 г/дм³ 3900 МПа, обработанное при 550 0С. Твердость КЭП выше, чем у контрольного цинкового покрытия. 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/дм ³	Температура предварительной обработки покрытий, 0С	Микротвердость (МПа)
0	300	2800
5	300	3050
5	3100	3200
5	3200	3400
5	3300	3100
5	3150	3150
5	3500	3500
10	2800	3050
10	3050	3900

Таким образом можно сделать следующие заключение, что стойкость Zn-КЭП повышается в 2 раза по сравнению с контрольным цинковым покрытием. Эксплуатационные характеристики зависят от предварительной термообработки покрытий. После обработки при 300 0С происходит повышение показателя стойкости КЭП в 3 % растворе NaCl по сравнению с цинковым покрытием в 5 раз.