

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

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ С РАЗЛИЧНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

Ключевые слова: КЭП с матрицей из никеля, меди, цинка, наночастицы Al_2O_3 , SiO_2 , жаростойкость, коррозионная стойкость, микротвердость.

Приводятся результаты исследований по получению КЭП с металлической матрицей. В качестве ДФ использовались наночастицы веществ различной химической природы. Представлены результаты исследований морфологии покрытий и изучены физико-химические свойства полученных покрытий. Показано улучшение жаростойкости, коррозионной стойкости, микротвердости, пористости никелевых, цинковых и медных покрытий на несколько порядков в присутствии ДФ.

Keywords: ECC matrix of nickel, copper, zinc, nanoparticles Al_2O_3 , SiO_2 , heat resistance, corrosion resistance, microhardness.

Results of Research on the production of metal matrix ECC. As DF nanoparticles used substances of different chemical nature. The results of the study of the morphology of coatings and Physico-chemical properties of the coatings. Shown to improve the heat resistance, corrosion resistance, microhardness, porosity, nickel, zinc and copper coatings on some orders in the presence of DF.

Введение

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе многих металлов находят широкое применение в технике. Использование частиц дисперсной фазы (ДФ) различной природы и размеров при образовании КЭП позволяет модифицировать металлическую матрицу для получения образцов с различными функциональными характеристиками [1]. Образование композиционных покрытий с нанодисперсными частицами должно обеспечивать более значительное улучшение эксплуатационных характеристик покрытий в сравнении с покрытиями, включающими микрочастицы, даже при малых долях включения первых, благодаря их равномерному распределению в матрице. С помощью диспергирования наночастиц в покрытие можно изменять его твердость, смазывающую способность, обеспечить получение многофункциональных покрытий с высокими эксплуатационными свойствами, работающих под нагрузкой в экстремальных условиях эксплуатации, с повышенными сплошностью, износостойкостью и жаростойкостью и меньшей шероховатостью, а также меньшим и более стабильным коэффициентом трения [2–4]. Особенностью поведения наночастиц в растворах электролитов является способность их образовывать коллоидные системы. Коллоидные частицы принимают непосредственное участие в образовании определенной структуры гальванического покрытия. Их осаждение на катоде приводит к существенному отличию свойств гальванических покрытий от металлических компактных металлов. Кристаллические структуры нанообласти отличаются от микрообласти тем, что обладают существенно большей площадью поверхности межфазных границ, благодаря чему возможно формирование материи с измененными свойствами. При равномерном распределении наночастиц по границам зерен можно значительно улучшить коррозионную стойкость гальванических покрытий [5]. С помощью наночастиц можно осаждать покрытия с антиотражающей, антифрикционной и самоочищающейся поверхностью

[6], а также изготавливать регулировочные шайбы и термостойкие изделия для автомобилей [7]. Особенно пригодны в качестве нанообъектов частицы из золота, которые не окисляются и не обладают магнитными свойствами. Наночастишки алмаза улучшают микротвердость покрытий, оксид алюминия, оксид кремния – уменьшают пористость, увеличивают микротвердость и коррозионную стойкость покрытий [8, 9].

Механизм включения различных дисперсных частиц при электроосаждении из суспензии имеет свои особенности. Образование КЭП основано на вращивании в катодновыделяющийся металл частиц второй фазы размером от 1–10 нм до нескольких микрометров. Этот процесс зависит не только от условий электролиза: температуры, перемешивания, но и от дисперсности, природы и количества частиц. Это позволяет варьировать физико-химические свойства композиционных покрытий [1].

В работе представлены данные о получении КЭП с металлической матрицей, где в качестве ДФ использовались частицы различной природы и размеров.

Экспериментальная часть

Ni-КЭП

Известно, что структура и морфология, а соответственно, и физические свойства композиционных материалов зависят от состава и количества частиц, внедрившихся в металлическую матрицу [1, 10]. Для определения количества частиц в покрытии используются различные современные способы [11]. Одним из таких способов является метод прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии. С помощью этого метода определяли наличие частиц Al_2O_3 с размером 20–40 нм в никелевой матрице, которые условно можно разделить на две группы: крупные (50–340 нм) и мелкие (от 5 до 30 мкм). Частицы находятся чаще всего в виде агломератов (первая группа) и отдельных частиц (вторая группа), расположенных внутри зерен.

Стойкость покрытий с частицами Al_2O_3 ($a_m=3-6$ масс %) в 3 % растворе NaCl повышается в 2,5–3 раза по сравнению с чистыми никелевыми покрытиями. Микротвердость этих покрытий повышается 1,4 раза в зависимости от количества частиц в покрытиях.

Из литературы [1] известно, что покрытия содержащие частицы, особенно микропорядка имеют на поверхности множество дефектов, приводящих к образованию пористых осадков. Предполагали, что наночастицы будут выравнивать поверхность покрытий, что приведет к получению малопористых покрытий. В работе [12] вводили в электролит два вида частиц, в частности Al_2O_3 и SiO_2 , то есть получали поликомпозиционные покрытия. Такие покрытия обладают улучшенными свойствами по сравнению с моно- и контрольными никелевыми покрытиями. Коррозионная стойкость указанных покрытий увеличивается в 4 раза, пористость уменьшается в 5 раз и шероховатость в 10 раз.

Для получения твердого никелевого покрытия используются электролиты в состав которых входят соли аммония [13]. Частицы меняют характер электрокристаллизации никеля и способствуют образованию мелкокристаллической структуры, что приводит к увеличению их микротвердости. Часто увеличение твердости покрытий приводит к росту их износостойкости. Это явление можно объяснить [14] как повышением износостойкости собственно никеля, так и усилением упрочняющего эффекта частиц Al_2O_3 , которые не «утопают» в более твердой матрице.

КЭП Zn-SiO₂

Установлено, что получение композиционных покрытий Zn-SiO₂ (аэросил) затруднено и требует особых условий, а именно, наличие стимулятора. В работе [15] показано применение в качестве стимулятора метиленового зеленого (МЗ). Он приводит к повышению содержания ДФ до 1%, а также к уменьшению шероховатости в 1,5 раза и увеличению стойкости покрытий в 2,5 раза по сравнению с контрольными. МЗ способствует образованию мелкозернистого равномерного осадка, что подтверждается исследованиями морфологии покрытий.

Микроскопически исследовали влияние ДФ SiO_2 и растворимой добавки МЗ на структуру поверхности покрытий. На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки поверхности покрытий.

Было обнаружено, что зерна кристаллов КЭП Zn-МЗ-SiO₂ имеют форму пирамиды с размером около 3,5–8 мкм. При введении в электролит только добавки МЗ, зерна кристаллов сильно уменьшились и стали около 1,5 мкм. Зерна не имеют какой-либо выраженной кристаллографической огранки. Кроме того, хорошо виден губчатый характер рельефа поверхности.

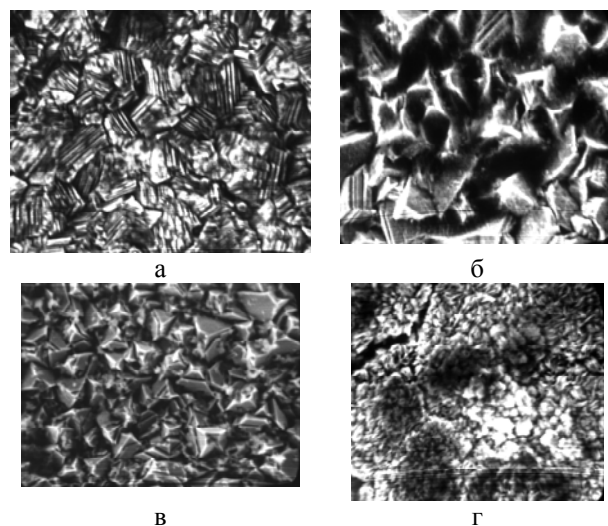


Рис. 1 – Электронно-микроскопические снимки поверхности цинковых покрытий в зависимости от содержания добавок: а – нет; б – SiO_2 ; в – SiO_2 + МЗ; г – МЗ. Увеличение 2000х.

КЭП Cu-SiO₂

Соосаждение частиц SiO_2 с медью также затруднено, как в случае с цинком и возможно только при наличии добавок (галловая кислота, алюмогель, пирофосфат-ионы). Действительно предварительная обработка частиц SiO_2 алюмогелем способствует включению частиц в медные покрытия. Количество включения частиц аэросила составляет 0,4 мас %. После модификации частиц алюмогелем содержание их в покрытии увеличивается до 9 мас %. Вероятно это связано с тем, что на поверхности частиц оксида кремния адсорбируются катионы сложного состава, которые и способствуют увеличению включений ДФ в матрицу.

Подобные покрытия обладают повышенными защитными свойствами при высоких температурах, чем контрольные. В связи с этим было изучено влияние ДФ на жаростойкость медных покрытий (рис.2).

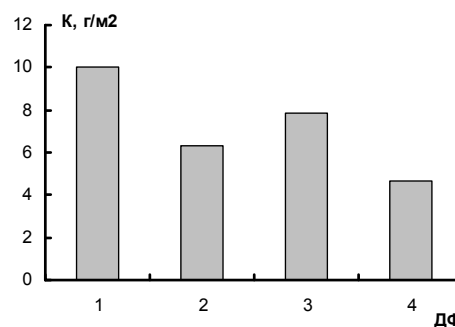


Рис. 2 - Высокотемпературное окисление медных покрытий, полученных из электролитов- суспензий, модифицированных ДФ: 1 – без добавки; 2 – алюмогель, 5 г/дм³; 3 – аэросил, 5 г/дм³; 4 – частицы, обработанные алюмогелем, 5 г/дм³

Введение алюмозоля в электролит (столбец 2) и частиц SiO_2 , обработанных алюмогелем (столбец 4) увеличивают жаростойкость покрытий по

сравнению с контрольным (столбец 1) в два раза. Покрытия с частицами SiO_2 , обработанные алюмо-зо-лем и подвергшиеся термообработке (500°C), по-лучаются более качественными, имеют меньшее число растрескиваний и обладают насыщенным черным цветом.

Таким образом,ДФ Al_2O_3 и SiO_2 и стиму-ляторы изменяют морфологию поверхности покры-тий, что влияет на различные физичесике и химиче-ские свойства покрытий. Показано улучшение жа-ростойкости, коррозионной стойкости, микротвер-дости, пористости никелевых, цинковых и медных покрытий на несколько порядков в присутствии ДФ.

Литература

1. Сайфуллин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1972. – 168с.
2. Нагаева Л.В. Электроосаждение композиционных по-крытий никель –фуллерен/ Л.В. Нагаева // Защита ме-таллов. – 2007. – Т.43. - №4. – С.418-420.
3. Fath A.B. / Electrodeposition of nickel / A.B Fath // Metal-oberflaeche. – 2004. - №9. – P.46-50.
4. Dietz A.R. Prospects in electroplating / A.R Dietz // Galva-notechnik. – 2007. - №9. – P.1611-1617.
5. Kim S.H. Improving the properties of coating / S.H.Kim // Plat. & Surf. Finishing. – 2004. - №5. – P.68-70.
6. Zwintzcher M.S. Nanoparticles in coating / M.S. Zwintzcher // Farbe & Lack. – 2004. - №5. – P.84-94.
7. Frisch F.A. Application of galvanic coating in mechanical engineering / F.A.Frisch // JOT 44. – 2004. - №9. – P.56-61.
8. Vollrath K.F. Effects of nanoparticles on the properties of coating / K.F. Vollrath // Metalloberflaeche. – 2004. - №5. – P.12-13.
9. Коробов Н.С. Электроосаждение хрома из сульфатно-оксалатных растворов, содержащих наночастицы оксида алюминия и карбида кремния / Н.С. Коробов, Г.Ю. Юрков //Защита металлов. – 2007. – Т.43. – №2. – С.199-201.
10. Павлатоу Э. А. Влияние условий импульсного осажде-ния металла на структуру и свойства нанокристалличе-ских покрытий из чистого никеля и никелевых компози-тов / Э. А. Павлатоу, Н. Спиреллис // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 804.
11. Водопьянова С.В. Использование метода ионизации в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) для определе-ния состава Ni-КЭП/ С.В. Водопьянова, Р.Е. Фомина, Г.Г. Мингазова, Р.С. Сайфуллин, Д.Ф. Гафуро-ва//Вестник Казанского технологического университета, университета, Казань, КГТУ, – 2010, № 10, –С.85–90.
12. Мингазова Г.Г. Влияние частиц различной природы на свойства покрытий никелем / Г.Г. Мингазова, Р.Е. Фо-мина, С.В. Водопьянова// Вестник Казанского техноло-гического университета, университета, Казань, КГТУ, – 2011, № 12, –С.157-160.
13. Беленький М.А. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М.: Металлургия, 1985. –288с.
14. Mohanty U.S. Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electro winning from acidic sulphate solutions / U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, S.C. Das, H. Singh, V.N. Misra // Hydrometallurgy – 2009. – V.100, № 1-2. –P. 60-64
15. Мингазова Г.Г. Композиционные электрохимические покрытия с матрицей из цинка и меди с ультрадисперс-ными частицами /Г.Г. Мингазова, Р.Е. Сайфуллин, Р.Е.Фомина, А.П. Асадуллина, В.А. Гревцев, Д.С. Сер-геев// Сборник статей молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии» Саратов, – 2008, –С. 219-222.

© 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.