

УДК 621.793; 540.185

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ СЛОЕВ С ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ ВЕЩЕСТВ

¹Мингазова Г.Г., ¹Фомина Р.Е., ¹Сайфуллин Р.С., ¹Водопьянова С.В.,

¹Ахметов Т.Г., ¹Хайбиева В.Ш., ²Лыгина Т.З.

¹ГОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Казань, e-mail: mingazova_gg@mail.ru;

²ФГУП «ЦНИИ Геолнеруд», Казань, e-mail: root@geolnerud.net

Показаны результаты исследований по применению высокодисперсных частиц тугоплавких веществ как компонентов защитных слоев с матрицей из цинка и никеля. В качестве дисперсной фазы (ДФ) использовались микро- и ультрамикро(нано)тугоплавкие вещества: аэросил, корунд, бадделейт. В электролит цинкования вводили растворимую добавку метиловый зеленый (МЗ) совместно с частицами аэросила. С помощью растрового электронного микроскопа было изучено влияние вышеперечисленной ДФ на морфологию поверхности покрытий. Выявлено, что частицы аэросила и бадделейта укрупняют кристаллические зерна цинка и изменяют их форму. Частицы бадделейта способствуют измельчению зерен никеля. Добавка МЗ приводит к значительному уменьшению размеров зерен цинка, до 1,5 мкм. Поверхность покрытия становится более гладкой, что подтверждается величиной шероховатости цинковой матрицы. Элементный состав покрытий Zn-бадделейт рассчитывали с помощью программы Magallanes. Было показано наличие циркония в образцах от 15 до 28%. Методом прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии было установлено, что частицы корунда изменяют характер электрокристаллизации никеля. Путем сканирования различных участков покрытия Ni-корунд были обнаружены две группы частиц следующих размеров: первая группа – от 5 до 30 мкм, вторая – 50–340 нм. Установлено, что наличие ДФ в изученных электролитах приводит к повышению стойкости получаемых покрытий в 1,5–2 раза.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия с матрицей из никеля и цинка, дисперсная фаза, наночастицы, электролит-суспензия, морфология покрытий, стойкость покрытий

THE SURFACE MORPHOLOGY COMPOSITE METAL MATRIX LAYERS DISPERSED PHASE OF REFRACTORY SUBSTANCES

¹Mingazova G.G., ¹Fomina R.E., ¹Sayfullin R.S., ¹Vodopyanova S.V.,

¹Akhmetov T.G., ¹Khaybieva V.S., ²Lygina T.Z.

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: mingazova_gg@mail.ru;

²Central Research Institute for Geology of Industrial Minerals, Kazan, e-mail: root@geolnerud.net

The results of studies on the use of fine particles of refractory oxides as the components of protective layers with a matrix of zinc and nickel are discussed. As used dispersed phase (DPH) ultramicro- (nano) are micro particles of refractory substance of aerosil, corundum, baddeleyite. Soluble additive methyl green was introduced in electrolyte for zinc electrodeposition. With the help of a scanning electron microscope the effect of the above dispersed phase on the surface morphology of metallic coatings was studied. It was revealed that the silica and zirconia particles coarsened zinc crystalline grains and alter its shape. The particles of baddeleyite on the contrary promote grain refinement of nickel. Methyl green additive significantly reduces the zinc grain sizes to 1,5 μm. The coating surface becomes smoother, that the magnitude of the roughness of the zinc matrix. The elemental composition of the coatings Zn-baddeleyite calculated using Magallanes have demonstrated the presence of zirconium in the samples 15 to 28%. By intermittent-contact atomic force microscopy it was found that alumina particles alter the character nickel electrocrystallisation. By different portions scanning of Ni-corundum deposit showed two groups of particles of the following sizes: the first group – from 5 to 30 μm, the second – 50–340 nm. It was established that the presence DPH is correlated in electrolytes is improves the corrosion resistance of obtained by coatings 1,5–2 times.

Keywords : electrochemical composite coating with the matrix of zinc and nickel, the disperse phase, nanoparticle, electrolyte slurry, coating morphology, corrosion resistance

Металлматричные системы с тугоплавкой дисперсной фазой (ДФ) в случае использования для получения покрытий из электролитов-суспензий представляются как композиционные электрохимические покрытия (КЭП) [4]. КЭП наносятся на поверхность изделий в виде тонких металлматричных слоев (от долей микрометра до нескольких десятков микрометров) электро-

химическим путем. Суспензии содержат ДФ микро-, субмикроразмеров, вплоть до десяти и менее нанометров. Микротолицины покрытий и высокая дисперсность II фазы, распределенной в них, открыли новые возможности в модифицировании поверхности изделий для многих отраслей промышленности.

Эффективность использования КЭП во многом определяется природой дис-

персной фазы. Оксиды – самые распространенные и доступные из природных источников твердые вещества. Из них наиболее важными в качестве ДФ могут быть рутил, корунд, бадделлит, кварц, нитрид, карбид и другие вещества. Они более стойкие при эксплуатации изделий в атмосфере особенно при высоких температурах [4].

В связи с этим целью работы являлось создание композиционных покрытий с матрицами из цинка и никеля с ДФ аэросила, корунда, бадделлита и влияние их на морфологию и свойства покрытий.

Для исследования процесса нанесения КЭП с матрицей из цинка и никеля использовали электролит следующего состава, г/дм³: ZnSO₄·7H₂O 250; Al₂(SO₄)₃·18H₂O 30; Na₂(SO₄)·10H₂O 80; pH 3,5–4,0; и NiSO₄·7H₂O 210; H₃BO₃ 30; KCl 10; pH 4.04. В качестве растворимой добавки использовали метиловый зеленый (МЗ) – [(CH₃)₂NC₆H₄C(C₆H₄N(CH₃)₂Cl) = C₆H₄ = N(CH₃)₂Cl]·ZnCl₂ концентрацией 10⁻³ моль/л. Электролиты модифицировались дисперсной фазой (ДФ): аэросил (марки А-175), S_{уд} = 175 м²/г; корунд (ТУ 1791-002-36280340-2005), S_{уд} = 21 м²/г, средний размер частиц составляет 30 нм; бадделлит (МРТУ 6-09-965-63). Концентрация ДФ составляла 5–50 г/дм³.

Покрытия наносили на стальные и медные пластины площадью 8 см², подготовленные известными методами [3]. Анодом служили никелевые и цинковые пластины. Использовали постоянное перемешивание магнитной мешалкой. Плотность тока 2–3 А/дм². Толщина покрытий составляла 20 мкм. Массовое содержание частиц в покрытиях определяли гравиметрически (косвенным методом) [4].

Показатель стойкости определяли в соответствии с ГОСТом 9.908-85 в растворе 3% NaCl по изменению массы покрытий в течение одной недели.

Съемка поверхности покрытий производилась на растровом электронном микроскопе РЭМ-100У. Вывод снимков на компьютер и их сохранение были сделаны с помощью электронной системы цифрового вывода изображений для растровых микроскопов и программы ImageREM. Режим съемки: U_{уск} – 30 кV, увеличение x50 – x5000. Съемка была сделана с помощью режима СОМРО – отраженные электроны (использовались одновременно 2 фотоэлемента). Элементный состав в выбранных точках образца был сделан на энергодисперсионной приставке ЭДАР и рассчитывался с помощью программы Magallanes. Эталоны для расчетов взяты из исходных калибровок программы Magallanes.

Система Zn-аэросил

Распространено использование ультрадисперсных частиц (УДЧ) SiO₂ размером от 5 до 40 нм (аэросил марок А-380, А-300, А-175), в качестве дисперсной фазы при получении композиционных покрытий [1].

Частицы аэросила в растворе образуют трехмерную коллоидную структуру, состоящую из агломератов SiO₂. Это приводит к увеличению вязкости системы, что может препятствовать соосаждению ДФ с металлической матрицей и проникновению ионов Zn²⁺ к катоду. Результаты экспериментов показывают незначительное включение частиц SiO₂ в цинковую матрицу, всего около 0,25–0,3 масс.%, при концентрации ДФ в электролите от 5 до 50 г/л. Но даже эти незначительные количества УДЧ в осадках существенно изменяют морфологию поверхности покрытий. С целью увеличения количества частиц УДЧ в покрытии в электролит-суспензию вводили МЗ. Содержание ДФ увеличивалось до 1%. Можно отметить, что сама добавка адсорбируется на поверхности катода до 3 масс.% [5].

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки поверхности покрытий.

Из рис. 1, а видно, что поверхность контрольных покрытий гладкая, с размером зерен порядка 8–10 мкм. Введение в электролит частиц SiO₂ приводит к укрупнению зерна до 12–16 мкм и изменению его формы. Большинство зерен кристаллов приобрели форму пирамиды. Включение оксида кремния приводит к образованию текстурированного покрытия в направлении (111), что видно из рисунка. Укрупнение зерен кристаллов ведет к увеличению шероховатости цинковых покрытий почти в 1,5 раза по сравнению с контрольными. Зерна кристаллов КЭП Zn-МЗ-SiO₂ тоже имеют форму пирамиды, но заметно меньших размеров: около 3,5–8 мкм. При введении в электролит только добавки МЗ зерна кристаллов сильно уменьшились и стали около 1,5 мкм, то есть покрытие становится более мелкозернистым. Зерна не имеют какой-либо выраженной кристаллографической огранки. Кроме того, хорошо виден губчатый характер рельефа поверхности (рис. 1, г). Растворимая добавка не только влияет на электроосаждение цинка, но увеличивает количество ДФ в покрытиях.

Изменение структуры осадка сказывается на его свойствах и приводит к изменению физико-химических характеристик покрытий.

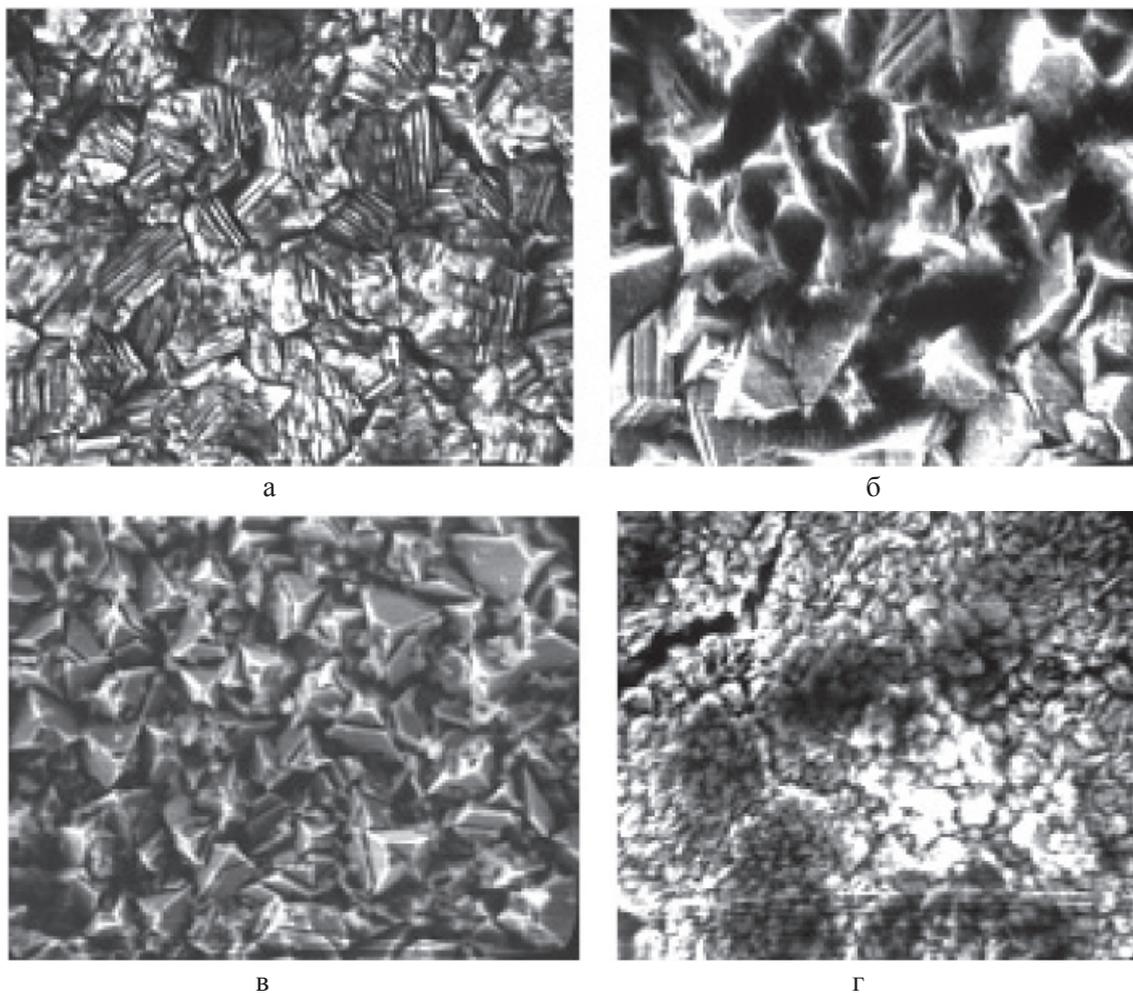


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности цинковых покрытий в зависимости от содержания добавок: а – нет; б – SiO_2 ; в – $\text{SiO}_2 + \text{M3}$; г – M3 . Увеличение 2000х

Определяли коррозионную стойкость покрытий Zn , Zn-SiO_2 , Zn-M3 , Zn-M3-SiO_2 . Покрытия выдерживали в 3% растворе NaCl в течение 10 суток при температуре 20°C . Установлено, что частицы аэросила повышают стойкость покрытий до 1,5 раз, добавка M3 увеличивает стойкость покрытий в 2,5 раза по сравнению с контрольным покрытием.

Система Zn -бадделейт

Показано влияние бадделейта на морфологию цинковых покрытий и их свойства. Его содержание в цинковой матрице при концентрации суспензии 5–50 г/л составляет от 0,5 до 1,2% при плотностях тока 3 и 5 $\text{A}/\text{дм}^2$.

С помощью электронной микроскопии изучали морфологию покрытий цинком. Микрофотографии указанных покрытий представлены на рис. 2.

Из снимков видно, что бадделейт при концентрации 10–20 г/л (рис. 2) изменяет

морфологию покрытий, укрупняя размеры зерен. Укрупнение зерен кристаллов ведет к увеличению шероховатости поверхности. Элементный состав покрытий, рассчитанный с помощью программы Magallanes, показал содержание в них кислорода, цинка и циркония. В контрольном покрытии содержание циркония отсутствует. В КЭПах содержание циркония варьирует в зависимости от выбранных точек анализа в покрытиях и составляет в основном 15–28%.

Изменение структуры покрытий приводит к изменению их коррозионных свойств. Так, при концентрации 5–15 г/л бадделейта в электролите-суспензии защитные свойства цинковых покрытий повышаются в 2 раза по сравнению с контрольным покрытием и КЭП Zn -бадделейта, образующихся при концентрациях 20–50 г/л. Эта закономерность сохраняется при всех изученных плотностях тока.

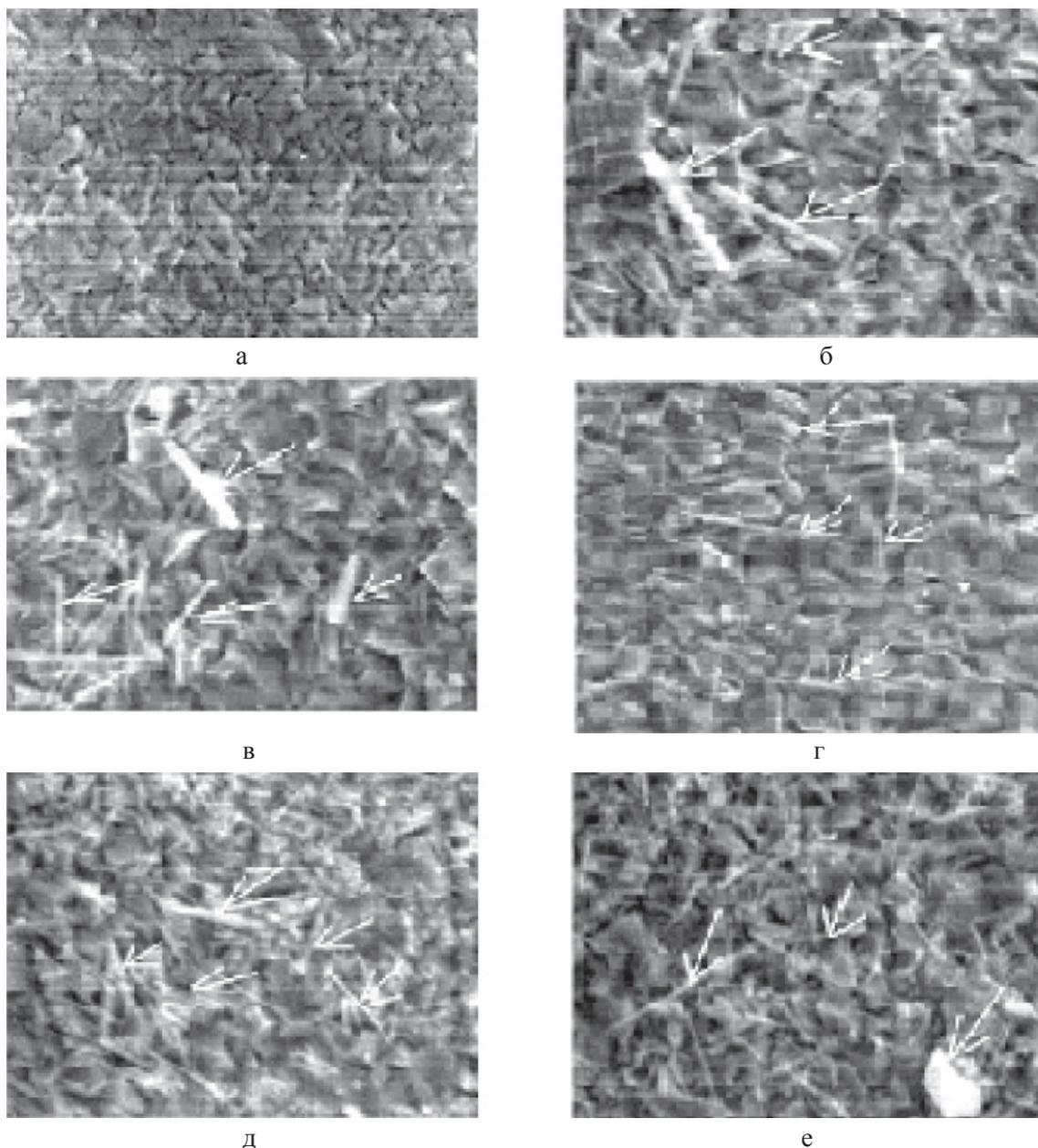


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности цинковых покрытий в зависимости от концентрации ДФ бадделеита в ЭС, г/дм³:
 а – 0; б – 10; в – 12; г – 15; д – 18; е – 20.
 Стрелки указывают на частицы бадделеита. Увеличение 1000х

Система Ni-бадделеит

С помощью электронной микроскопии изучали морфологию покрытий никелем. Структура никелевых покрытий имеет сферическую форму зерен. Частицы бадделеита внедряются в матрицу никеля в виде палочкообразной формы, что ведет к изменению физических свойств (рис. 3).

Частицы бадделеита уменьшают пористость, шероховатость никелевых покрытий, стойкость покрытий в химических средах увеличивается. Обнаружено, что наибольшей стойкостью в 3% растворе NaCl обладают покрытия, полученные из суспензии с концентрациями 15–20 г/л. Содержание ДФ в покрытиях максимально при концентрации 15–20 г/л и составляет 1,4–1,6 масс. %.

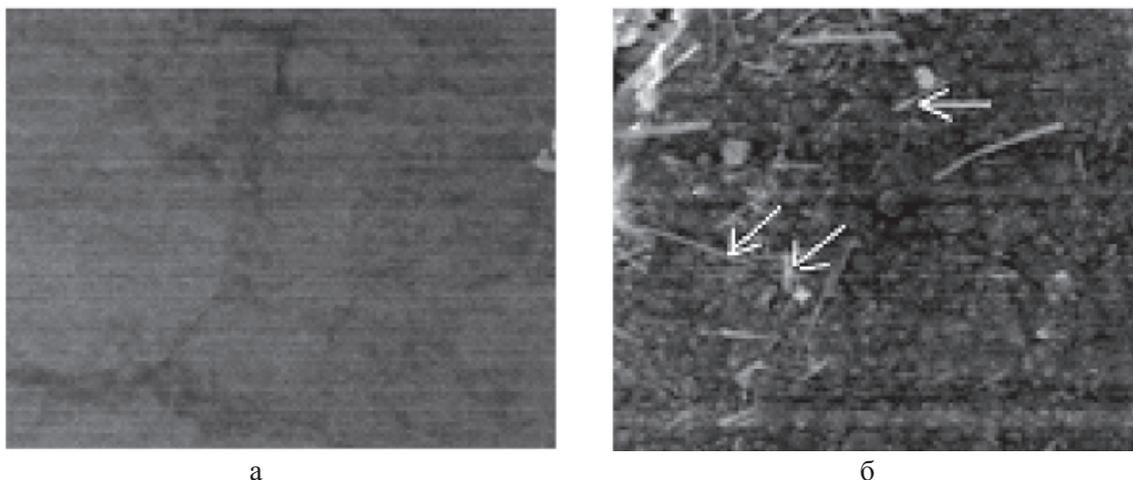


Рис. 3. Микрофотографии КЭП Ni-бадделейт. Концентрация ДФ, г/дм³: а – 0; б – 5. Стрелки указывают на частицы бадделейта. Увеличение 1000х

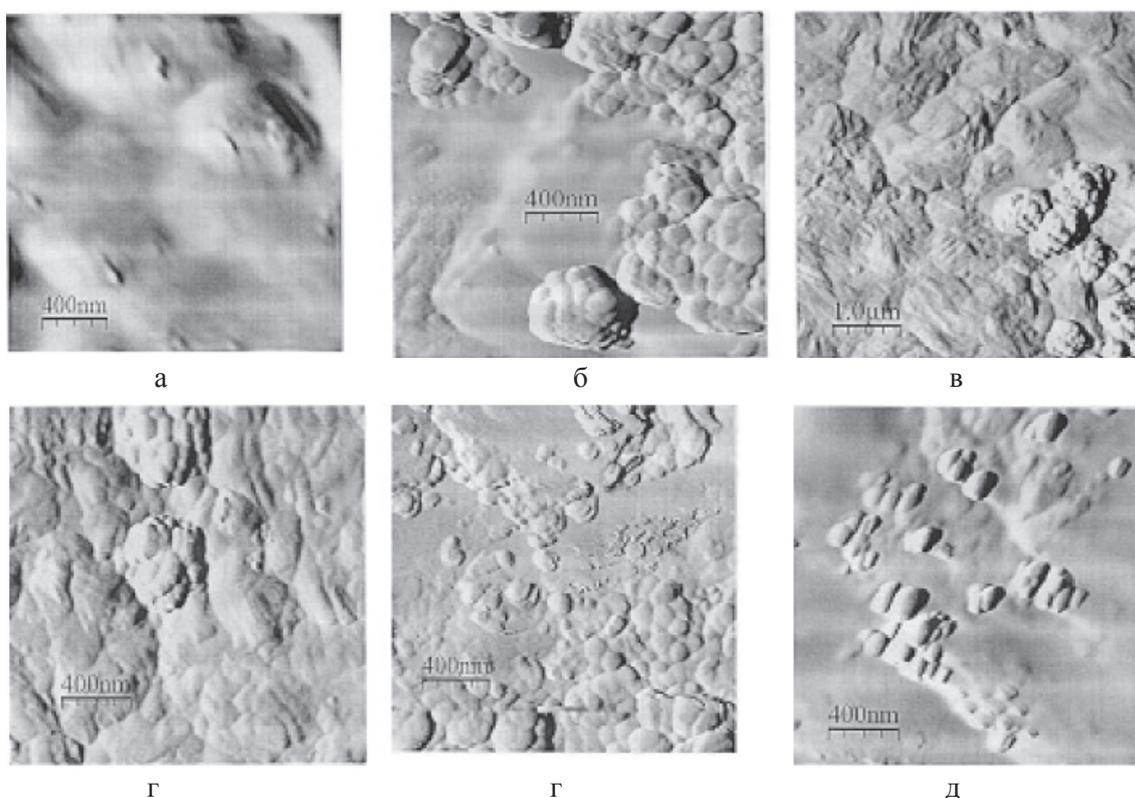


Рис. 4. Снимки, снятые с помощью атомно-силовой микроскопии Ni-КЭП: а – контрольное покрытие; б–е – содержание корунда в ЭС, г/дм³; б – 10; в – 15; г – 25; д – 35; е – 50

Система Ni-корунд

Методом прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии была изучена морфология поверхности никелевых покрытий, полученных из ЭС. Видно, что частицы изменяют характер электрокристаллизации никеля. Наблюдается укруп-

нение зерен никеля и зарастивание частиц корунда (рис. 4). Размеры используемых частиц 20–40 нм.

Для определения размеров частиц на поверхности изученных покрытий было проведено сканирование различных участков с размерами 1×1 мкм², 2×2 мкм², 5×5 мкм², 10×10 мкм², 20×20 мкм².

Для всех образцов характерна одинаковая структура: на поверхности пластин расположены частицы, которые условно можно разделить на две группы: крупные (наблюдаются даже в оптический микроскоп) и мелкие. Исключением является только контрольный образец. Здесь явно выраженных частиц на поверхности не обнаружено. Для остальных образцов характерны следующие размеры частиц: первая группа от 5 до 30 мкм, вторая группа 50–340 нм.

Частицы находятся чаще всего в виде агломератов (первая группа) и отдельных частиц (вторая группа), расположенных внутри зерен, не предпочитая границ между ними.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что все изученные частицы изменяют морфологию металлических покрытий и оказывают определяющее влияние на стойкость изученных покрытий в хлоридных растворах.

Список литературы

1. Водопьянова С.В., Сайфуллин Р.С., Абрамовская Е.С., Агеева Е.А. // Актуальные проблемы электрохимической технологии”, сб. ст. молодых ученых. – Саратов, 2008. – С. 214–218.
2. Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высш. шк., 1983. – 450 с.

3. Левин А.И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / А.И. Левин, А.В. Помосов. – М.: Metallurgia, 1979. – 311 с.

4. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.

5. Сайфуллин Р.С., Фомина Р.Е., Мингазова Г.Г., Гревцев В.А., Снытникова Ю.А. // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – Т. 9, № 3, – С. 105–111.

References

1. Vodopyanova S.V., Sayfullin R.S., Abramovskaya E.S., Ageeva E.A. // Aktualnye problem elektrokhimicheskoy tekhnologii, sb.st. molodykh uchennykh, Saratov, 2008. pp. 214–218.
2. Damaskin B.B. Vvedenie v elektrokhimicheskuyu kinetiku / B.B. Damaskin, O.A. Petriy. M.: Vyssh. Shk., 1983. 450 p.
3. Levin A.I. Laboratornyy praktikum po teoreticheskoy elektrokhimii / A.I. Levin, A.V. Pomosov. M.: Metallurgiya, 1979. 311 p.
4. Sayfullin R.S. Fizikokhimiya neorganicheskikh polimernykh i kompozitsionnykh materialov. M.: Khimiya, 1990. 240 p.
5. Sayfullin R.S., Fomina R.E., Mingazova G.G., Grevtsev V.A., Snytnikova Yu.A. // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2006. T. 9, no. 3, pp. 105–111.

Рецензенты:

Дресвянников А.Ф., д.х.н., профессор, начальник научно-исследовательского отделения, КНИТУ, г. Казань;

Березин Н.Б., д.т.н., профессор, КНИТУ, г. Казань.

Работа поступила в редакцию 18.03.2015.