

И.А. Абдуллин

СТРУКТУРА И СОСТАВЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С МАТРИЦЕЙ ИЗ СВИНЦА, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЖИМАХ ПОСТОЯННОГО И ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТОКА

*Казанский государственный медицинский институт,
ул. Бутлерова, 49, г. Казань, 420012, Россия*

Благодаря высокой коррозионной стойкости свинец находит широкое применение как самостоятельный конструкционный материал и в виде защитных покрытий деталей и изделий, работающих в агрессивных кислых средах. Основной их недостаток – низкая твердость, что требует нанесения покрытий большой толщины. Это не всегда возможно из-за ограничений по допуску изделий и не решает проблемы при работе покрытий в условиях гидроабразивного воздействия. Поэтому решение вопроса получения покрытий свинца, сочетающих в себе химическую стойкость с высокой твердостью и износостойкостью, является актуальным.

Возможным вариантом решения является разработка композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с матрицей из свинца, так как известно [1], что отдельные примеси улучшают физико-механические свойства свинца: предохраняют его рекристаллизацию, способствуют образованию мелкокристаллической структуры и т.д. В то же время сведения о подобных покрытиях практически отсутствуют, имеющиеся электролиты свинцевания не обеспечивают достаточного количества включений частиц дисперсной фазы (ДФ) в матрицу и не исключают их агломерацию [2].

На основе адсорбционных и электрокинетических исследований в качестве исходных были выбраны комплексные электролиты свинцевания на основе трилона Б [3–4]. Удачное сочетание у трилона Б комплексообразующих и поверхностно-активных свойств, возможность существования различных стереоизомерных форм в зависимости от кислотности электролита позволяет варьировать составом и свойствами поверхностных слоев металла-матрицы и частицы ДФ и, следовательно, управлять их соосаждаемостью.

Был принят электролит состава (г/л): свинец уксуснокислый – 60; трилон Б – 80; едкий натр – 8-10; желатина – 0,5; столярный клей – 1,0; рН=5,2–5,4; $i_k = 1,5-3$ А/дм². Электролит работает при комнатной температуре (18–25⁰С), позволяет получать мелкокристаллические беспористые осадки при хорошей сцепляемости с основой. Особо следует отметить исключительно хорошую растворимость анодов, что позволяет поддерживать постоянную плотность тока в процессе электролиза.

Частицы второй фазы (ZrO₂, ZrC, SiO₂) фракции 0,5–5 мкм предварительно выдерживались в течение 4–5 часов при постоянном перемешивании в небольшом количестве рабочего раствора. Затем отделялись и переносились в ванну осаждения КЭП. Анализ электролита на содержание комплексных ионов Pb²⁺ осуществлялся полярографически, корректировка по ним проводилась по мере выработки (практически не происходит ввиду активного растворения анодов), по частицам ДФ – исходя из расчета массы включаемых в КЭП частиц второй фазы. С целью повышения сцепляемости осадков с основой электролиз вначале (3–5 мин) проводится из “чистого” электролита, а затем из электролита-суспензии (ЭС).

Некоторые характеристики осадков свинца и его КЭП приведены в табл. 1:

1. Шероховатость композиционных покрытий на класс ниже, чем чисто свинцовых.

С увеличением концентрации ДФ в растворе его содержание в КЭП возрастает и практически стабилизируется при 60–100 г/л. Данные табл. 1 позволяют рекомендовать следующие технологические режимы нанесения КЭП в предложенном электролите свинцевания: плотность тока 1,5–2,5 А/дм²; концентрация ДФ –60–80 г/л.

Таблица 1. Влияние плотности тока на микротвердость, выход по току, толщину КЭП свинца и содержание ДФ в матрице ($\tau_{осад.} = 2$ час, концентрации ДФ – 80 г/л)

i_k , А/дм ²	η , %	Толщина КЭП, мкм	Содержание ДФ, %			Микротвердость, МПа			
			ZrO ₂	SiO ₂	ZrC	Без ДФ	ZrO ₂	SiO ₂	ZrC
0,5	95-98	14-15	-	-	-	95-104	-	-	-
1,0	92-93	27-28	-	-	-	100-110	-	-	-
1,5	90-92	38-40	-	-	-	105-112	-	-	-
2,0	88-90	50-55	-	-	-	110-115	-	-	-
2,5	85-88	65-70	-	-	-	115-117	-	-	-
0,5	95-96	15-16	3-4	4-5	3-4	-	120-125	120-122	120-125
1,0	90-93	30-32	5-6	7-8	5-6	-	125-130	120-125	125-130
1,5	90	40-45	7-8	8-9	7-8	-	135-140	125-130	135-140
2,0	85-90	55-57	8-9	9-10	8-9	-	140-145	130-135	140-145
2,5	82-85	70-75	8-9	9-10	8-9	-	140-145	130-135	140-145

Режимы периодического тока реализовывались посредством двухполупериодного выпрямления трехфазного тока промышленной частоты с преобразованием третьей фазы в анодный регулируемый по амплитуде и времени импульс с формой, близкой к прямоугольному треугольнику. Катодный импульс регулируется по времени путем отсечки сигнала по переднему фронту и увеличения бестоковой паузы. В частности, 20 мс периода распределены между катодным, анодным импульсами и паузой в соотношении 13:5:2 соответственно [5]. При переходе от постоянного тока к периодическому, изменяются параметры, воздействующие на характер электродного процесса. Изменение максимального и минимального значений потенциала (E_{max} , E_{min}) при различных значениях $\beta = J_{max}^k / J_{min}^a$ периодического тока позволяет характеризовать кинетические параметры и строение двойного электрического слоя (ДЭС) [6] (табл. 2).

В режимах периодического тока ($\beta = 3$) допустимая плотность тока может быть увеличена до 3,5–5 А/дм². Выход по току при этом может понизиться до 50%. Использование периодического тока с обратным импульсом позволяет получать КЭП с равномерным распределением упрочняющих частиц в объеме матрицы с тенденцией к фракционному отбору [7].

Таблица 2. Зависимость E_{max} , E_{min} и среднего значения E_{cp} от величины и наличия ДФ ZrO₂, $i_{кcp} = 1$ А/дм²

E , В (х.с.э.)	$\beta = 1$		$\beta = 3$	
	без ДФ	с ДФ	без ДФ	с ДФ
E_{max}	-2,69	-2,36	-2,40	-1,98
E_{min}	+0,40	+0,10	-0,40	-0,66
E_{cp}	-1,54	-1,45	-1,57	-1,57
$E_{равн}$	-0,52	-0,53	-0,52	-0,53

Введение обратного (анодного) импульса позволяет достигать равновесного значения потенциала ($E_{равн}$), а также переходить через него. Наибольшие отклонения этих значений от $E_{равн}$ происходят при увеличении анодной составляющей тока независимо от наличия ДФ.

Переход E_{min} за равновесное значение потенциала приводит к частичной декристаллизации осадка. Одновременно вследствие обновления поверхности изменяется структура и микрорельеф матрицы, следовательно, и состав КЭП.

Крупные фракции полидисперсных частиц, не успевшие достаточно надежно зарости электрокристаллизуемым металлом в катодный период тока, при смене направления тока отторгаются, вследствие чего покрытие обогащается большей долей частиц мелких фракций, адсорбированных на

активной поверхности катода. Это позволяет оптимизировать макро- и микроструктуру КЭП (табл. 3).

В режимах периодического тока диапазон размеров внедряемых в слой осадка металла частиц сужается при одновременном небольшом уменьшении их массовой доли, что естественно ввиду отторжения самых крупных частиц в анодный полупериод тока.

В присутствии ДФ изменяется катодная поляризация, что, возможно, указывает на взаимное влияние одновременно протекающих реакций (анодной и катодной), находящихся в зависимости от природы и состояния поверхности электрода, структуры и строения двойного электрического слоя и состояния комплексных ионов в растворе. В условиях периодического тока происходит меньшее подщелачивание околокатодного пространства, что является следствием реорганизации структуры растворителя у поверхности электрода, что приводит к уменьшению толщины плотной части ДЭС и увеличению подвижности протонов внутрисферных протонированных форм лигандов, адсорбированных на катоде [8].

Таблица 3. Массовое содержание ZrO_2 (a_m) и фракционный состав КЭП толщиной 50 мкм в зависимости от режима электролиза ($i_{к.ср} = 1 \text{ A/дм}^2$)

Режим тока	a_m , %	Фракции ДФ, заросшие в покрытии, мкм
Постоянный	7,8	0,5-5,0
$\beta=3$	7,3	0,5-4,0
$\beta=1$	7,0	0,5-3,0

Периодический ток оказывает воздействие и на микроструктуру получаемых покрытий, структура которых изучалась дифрактометром ДРОН-2,0 в диапазоне углов 2θ от 10 до 140 град. с автоматической регистрацией результатов. Режим работы: напряжение на трубке 30 кВ, ток –15 А, трубка БСВ – 23. Использовалось $Fe_{K\alpha}$ излучение. Щели входные и выходные соответственно 0,5 мм, щели Соллера –1,5 град. Эталонном служил поликристаллический свинец, основа – медная фольга.

Вычисление межплоскостных расстояний и идентификация полученных рефлексов указывают на принадлежность рефлексов к линиям элементарного свинца (см. рисунок, табл. 4).

Межплоскостные расстояния отличаются от табличных не более чем на 10^{-4} доли и хорошо совпадают с известными данными. В то же время имеющиеся изменения соотношений интенсивностей рефлексов с различными индексами свидетельствуют о влиянии условий электролиза на структуру матрицы.

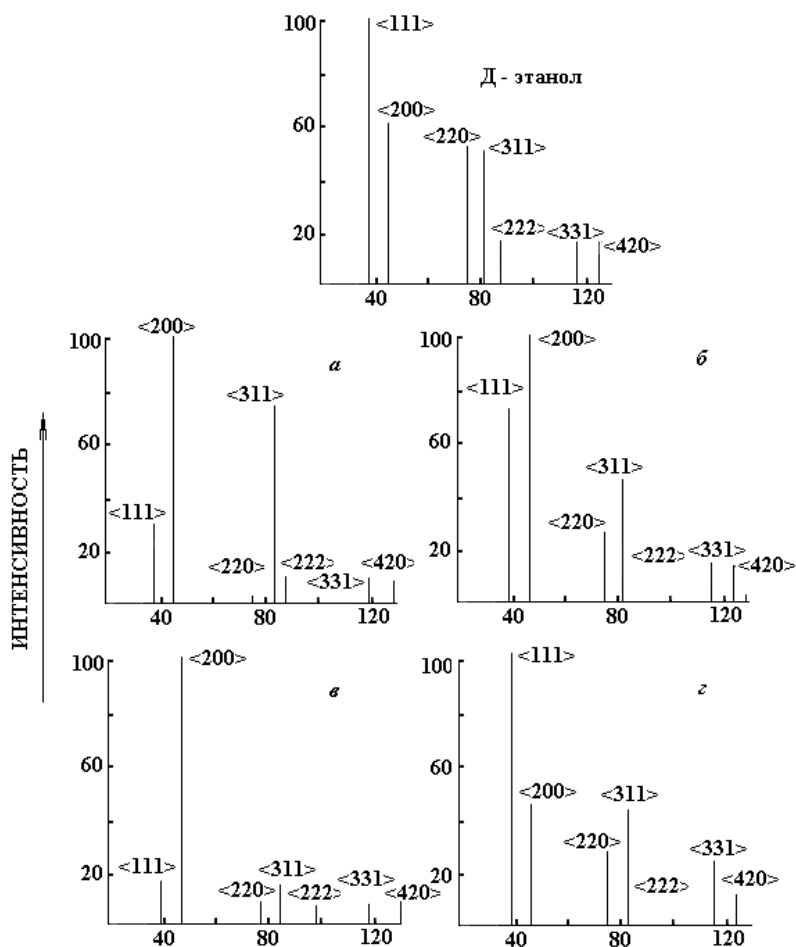
Так, переход от постоянного тока к периодическому при выделении свинца приводит к текстурированию с осью преимущественной ориентации $\langle 200 \rangle$. Внедрение частиц в осадок при тех же условиях ослабляет эффект текстурирования. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) при этом ниже, чем размеры ОКР в контрольных покрытиях для всех исследованных режимов.

Таблица 4. Зависимость ОКР и микронапряжений ($\Delta a/a$) покрытий свинцом и КЭП с матрицей с ним от режимов электролиза. Плоскости рассеяния во всех случаях $\langle 200 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$

Покрытия и режим их нанесения	D_{hkl} , нм	$\Delta a/a$
Pb, постоянный ток	1833	0,73
Pb-ZrO ₂ , постоянный ток	1320	0,62
Pb, $\beta=3$	2820	0,7
Pb – ZrO ₂ , $\beta=3$	660	0,07

Измельчение блоков мозаики D_{hkl} до размеров менее 1 мкм оказывает на линии рентгенограмм одно и то же воздействие – увеличивает их ширину. Последнее можно отнести к уширению, связанному с дефектами кристаллической структуры. В целом следует заметить, что при формировании КЭП, независимо от режимов электролиза наблюдается уменьшение ОКР и микро-напряжений. Это может быть свидетельством большей степени упорядоченности структуры матрицы от воздействия ДФ.

Микроскопическое наблюдение поверхности КЭП выявляет распределение частиц ДФ по границам кристаллов металла матрицы независимо от режимов электролиза, что, вероятно, связано с фактором шероховатости, а также проявлением поверхностной энергии отдельных граней микрокристаллов электрокристаллизуемого металла.



Дифрактограммы покрытий свинцом (а, в) и КЭП Pb – ZrO₂ (б, з): а, б – постоянный ток; в, з – периодический ток, $\beta = 3$. Для сравнения: Д – эталон, поликристаллический свинец.

Таблица 5. Результаты лабораторных коррозионных испытаний покрытий свинцом его КЭП в кислой среде, содержащей 3% HCl+0,5% H₂SO₄ (pH = 0,4), t = 90–95⁰C, $\tau = 144$ ч., S = 6 см², $\beta = 1$, $i_{к.ср} = 1,5$ А/дм², h = 50 мкм

Покрытие	Δt образца до и после испытаний, г	Проницаемость мм/год	Балл стойкости	Группа стойкости
Pb на стали	0,0168	0,149	6	Пониженностойкие
Pb+ZrO ₂ на стали	0,0085	0,076	5	Стойкие
Pb на латуни	0,0121	0,108	6	Пониженностойкие
Pb+ZrO ₂ на латуни	0,0078	0,069	5	Стойкие

В заключение следует отметить, что помимо износостойкости [9] полученных покрытий, наблюдается и повышенная коррозионная их стойкость (табл. 5).

Полученные результаты позволили разработать технологические рекомендации нанесения КЭП с матрицей из свинца для защиты деталей трубопроводов, насосов, запорной аппаратуры, работающих в агрессивных кислых средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. М., 1954.
2. Сайфуллин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М., 1977.

3. Галингер В.С., Мешкова Л.С., Кудра О.К. Катодная поляризация при выделении свинца из трилонатных комплексных электролитов // Укр.хим.журнал. 1965. Т.31. № 8. С. 75–78.
4. Абдуллин И.А., Ильин В.А. Получение композиционных покрытий Pb-ZrO₂ из трилонатного электролита // Прикл.электрохимия. Казань, 1980. С. 40–42.
5. Валеев И.М., Абдуллин И.А., Горячев Н.А. Источник питания периодического тока с обратным импульсом для гальванических ванн // Вестник машиностроения. 1981. № 5. С. 71–72.
6. Озеров А.М., Кривцов К.К. и др. Нестационарный электролиз. Волгоград, 1972.
7. Абдуллин И.А., Головин В.А. Особенности формирования КЭП в режимах периодического тока с обратной составляющей // Электронная обработка материалов. 1989. № 2. С. 12–15.
8. Ярхунов В.Л., Гильманишин Г.Г., Гудин Н.В. Об особенностях меднения из этилендиаминовых электролитов в условиях нестационарного электролиза // Прикладная электрохимия. Казань, 1981. С. 40–42.
9. Абдуллин И.А., Якупов З.М. Разработка макрооднородных композиционных электрохимических покрытий с матрицей из свинца // Гальванотехника и обработка поверхности. М., 1994. Т. 3. № 1. С. 13–15.

Поступила 08.06.2000

Summary

The results and conditions of application of chemical compositional surfaces were adduced. The expression for estimating of mixing degrees of electrolytes-suspensies was given, and the notion of coefficient of mixing and the way of its defining was introduced. The scheme of installation for compositional surfaces applying on the basis of chemically precipitated nickel was shown.

А.Я. Фоминов, Н.Г. Кипарисова

РОЛЬ ВАКАНСИЙ ОТЖИГА В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ

*Рязанский государственный университет,
ул. Колхозная, д-2а, г. Рязань, 390046, Россия*

Представляет интерес механизм структурообразования в металлах и сплавах при электролитном нагреве. Его особенность состоит в том, что процессы в твердых телах протекают с большими скоростями при температурах ниже критических точек, что приводит к резкому разупрочнению аустенитных наклепанных сплавов за короткий промежуток времени обработки или к закалке углеродистых сталей. Важно отметить, что после обработки у сплавов возникают аномальные механические, электрические и магнитные свойства. Особое значение в механизме структурообразования имеет аномальное необратимое увеличение объема образца (уменьшение плотности материала). Для металлов: зерна рекристаллизации отличаются от деформированных только степенью искажения кристаллической решетки; они не отличаются ни типом, ни периодом решетки, ни химическим составом. Однако возможны некоторые отклонения от указанных закономерностей в случаях рекристаллизации, связанных с повышенной концентрацией вакансий [1]. В таблице сопоставлены наши экспериментальные данные с данными обработки сплавов рекристаллизацией. Для нагрева в электролите (водный раствор K₂CO₃) использовались образцы из сплава 40КНХМВТЮ диаметром D_n = 2,1 мм и длиной L_n = 20–25 мм (см. таблицу) из холоднодеформированной (волочение) проволоки диаметром 3,84 мм. Аналогичные данные и расчеты по ним приводятся для образцов