

УДК 621.357

Ф.И. Данилов, Е.А. Васильева, И.В. Сменова, В.С. Проценко

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Fe-ZrO_2 (+3% Y_2O_3)

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепрпетровск

Исследован процесс электроосаждения композиционных покрытий на основе железа с включением частиц ZrO_2 , стабилизированный 3 мол.% Y_2O_3 . Показано, что в метансульфонатных электролитах содержание диоксида циркония в осадке существенно выше, чем в сульфатных электролитах, и может достигать 10–12 мас.%. Исследовано влияние плотности тока и концентрации суспензии на содержание ZrO_2 в композиционном покрытии. Установлено, что включение частиц диоксида циркония в железную матрицу приводит к заметному возрастанию микротвердости покрытий.

Введение

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП), представляющие собой металлическую матрицу, в которую внедрены частички твердой фазы (оксиды, нитриды, сульфиды и др.) привлекают большое внимание вследствие целого ряда ценных эксплуатационных и физико-химических свойств [1–4]. В результате включения частиц неметаллической фазы удается существенно улучшить такие характеристики гальваноосадков, как микротвердость, износостойкость, коррозионную стойкость и т.д. Благодаря этому КЭП находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности.

В качестве металлической матрицы в композиционных гальванопокрытиях используются разнообразные металлы: Ni, Cr, Fe, Cu, Zn, Au, Ag и т.п. Весьма перспективными, на наш взгляд, являются КЭП на основе железа. Для этой цели можно было бы использовать высокопроизводительные метансульфонатные электролиты [5]. Метансульфоновая кислота (МСА) считается экологически безопасной. Метансульфонаты большинства металлов хорошо растворимы в воде, электропроводность их водных растворов очень высокая. Процессы на основе МСА и ее солей считают перспективными для различных электрохимических технологий, прежде всего, для электроосаждения различных металлов и сплавов. В то же время закономерности электрохимического осаждения КЭП из метансульфонатных электролитов железнения в литературе не рассматривались.

Данная работа посвящена установлению основных закономерностей электроосаждения

композиционных железных покрытий с включением фазы диоксида циркония (последний отличается рядом уникальных физико-химических свойств и производится украинской промышленностью из отечественного сырья).

Методика эксперимента

Для получения КЭП использовали нанопорошок диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 (3 мол.%), который был синтезирован по оригинальной методике в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины [6–8]. Предложенная технология позволяет получать практически монодисперсную систему с размером наночастиц ~18 нм.

Методика приготовления метансульфонатного электролита железнения, а также проведения электролиза в гальваностатическом режиме детально описана в [5]. Необходимые навески нанопорошка диоксида циркония вводили непосредственно в электролит, перемешивали в течение 1 часа на магнитной мешалке. Электроосаждение проводили на катоды из медной фольги в условиях непрерывного перемешивания магнитной мешалкой (~60 об./мин). В ряде случаев перед электролизом проводили ультразвуковую обработку суспензии с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-А.

Состав полученных КЭП определяли путем химического анализа. Для этого осажденное на медной подложке покрытие растворяли в серной кислоте (1:1) и титровали раствор, содержащий ионы Fe^{2+} , раствором дихромата калия в присутствии индикатора дифениламинсульфоната.

Микротвердость осадков определяли с помощью прибора ПМТ–3 при нагрузке 100 г и

толщине осадков не менее 20 мкм.

Седиментационный анализ суспензионного электролита проводили с использованием цифровых аналитических весов Vibra HT-120 (Shinko denshi). Высота столба суспензии составляла 15 см. Обработку результатов седиментационного анализа осуществляли по общепринятой методике [9].

Результаты и их обсуждение

Как отмечено выше, исходный порошок ZrO_2 , стабилизированный 3 мол.% Y_2O_3 , является нанодисперсией со средним размером частиц 18 нм. Однако при введении в электролит железнения возможно протекание процесса агрегатирования дисперсной фазы, обусловленного наличием большого избытка свободной поверхностной энергии. Согласно теории ДЛФО сжатие двойного электрического слоя на поверхности при увеличении ионной силы раствора способствует протеканию коагуляции лиофобных систем. После потери агрегативной устойчивости коллоидной системы возможна дальнейшая потеря ее седиментационной устойчивости. Для определения размера частиц дисперсной фазы диоксида циркония, присутствующих в электролите, был проведен седиментационный анализ; полученные в результате дифференциальные кривые распределения в сульфатном и метансульфонатном электролите представлены на рис. 1. Как видно, в электролитах железнения действительно протекают процессы агрегатирования; при этом система становится полидисперсной и значение наивероятнейшего радиуса близко к $(3-4) \cdot 10^{-6}$ м. Отметим, что попытки разрушить образующиеся агрегаты ZrO_2 путем ультразвуковой обработки суспензии (0,5–1,0 ч, 22,4 кГц, 340 Вт/дм³) не дали положительных результатов — вид и положение кривых седиментации и дифференциальных кривых распределения после воздействия ультразвуком не изменяются.

Поскольку для коллоидных систем с размером частиц более 10^{-5} см седиментационная устойчивость не характерна [9], то становится понятным необходимость проведения электрохимического синтеза КЭП в условиях перемешивания коллоидной системы (в наших экспериментах использовалась магнитная мешалка). Отметим довольно высокую воспроизводимость результатов экспериментов в этих условиях. Интересно, что как состав покрытия, так и выход по току железа (металлической матрицы) не зависит от продолжительности электролиза (таблица). Образующиеся композиционные покрытия имеют удовлетворительный внешний вид — они светло-серые, равномерные, без видимых дефектов на поверхности.

Как вытекает из полученных данных (рис. 2), при использовании электрохимической

системы на основе метансульфоната железа(II) содержание дисперсной фазы в КЭП приблизительно в два раза выше, чем при использовании сульфатного электролита (при прочих одинаковых условиях). Поскольку, как будет показано ниже, чем выше содержание оксидной фазы в композите, тем лучше оказываются его некоторые свойства (микротвердость), то дальнейшие исследования проводили с использованием метансульфонатных электрохимических систем. Более низкое содержание частиц дисперсной фазы в случае сульфатного раствора мы связываем с тем обстоятельством, что, как показано в [5], выход по току железа здесь существенно меньше 100% (в отличие от метансульфонатных систем); следовательно, процесс осаждения сопровождается выделением водорода, что способствует интенсивному перемешиванию приэлектродного слоя пузырьками газа и уносит частички оксида от электродной поверхности, затрудняя их вхождение в структуру осадка.

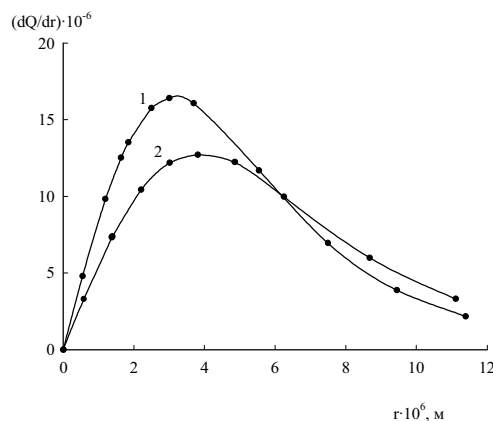


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц дисперсной фазы в метансульфонатном (1) и сульфатном (2) электролитах. Состав электролитов: (1) — 1,25 моль/дм³ $Fe(CH_3SO_3)_2$, 20 г/дм³ ZrO_2 (+3% Y_2O_3); (2) — 1,25 $FeSO_4$ моль/дм³, 20 г/дм³ ZrO_2 (+3% Y_2O_3). Температура 298 К, pH 1,3

Состав композиционного покрытия и выход по току железа при различной продолжительности электролиза в электролите, содержащем 1,25 моль/дм³ $Fe(CH_3SO_3)_2$ и 20 г/дм³ ZrO_2 (+3% Y_2O_3)

Продолжительность электролиза, мин	Содержание ZrO_2 в осадке, мас. %	Выход по току железа, %
10	9,3	96
15	9,4	95
20	9,2	96
30	9,5	95

Примечание: температура 298 К; pH 1,3; плотность тока 15 А/дм²

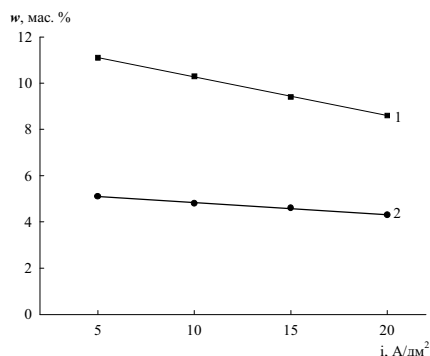


Рис. 2. Зависимость содержания диоксида циркония в композиционном покрытии от катодной плотности тока в метансульфонатном (1) и сульфатном (2) электролитах. Состав электролитов: (1) – 1,25 моль/дм³ Fe(CH₃SO₃)₂, 20 г/дм³ ZrO₂ (+3% Y₂O₃); (2) – 1,25 FeSO₄ моль/дм³, 20 г/дм³ ZrO₂ (+3% Y₂O₃). Температура 298 К, pH 1,3

Содержание дисперсной фазы ZrO₂ (+3% Y₂O₃) несколько снижается при повышении катодной плотности тока электроосаждения и возрастает при увеличении концентрации суспензии (рис. 3). Тенденция увеличения содержания неметаллической фазы в осадке при повышении концентрации дисперсной фазы в суспензии (золе), а также при увеличении катодной плотности тока является общей для осаждения КЭП разнообразных видов [4]. Механизм и особенности кинетики совместного осаждения железа и частиц твердой фазы диоксида циркония будет детально рассмотрен нами в отдельном сообщении.

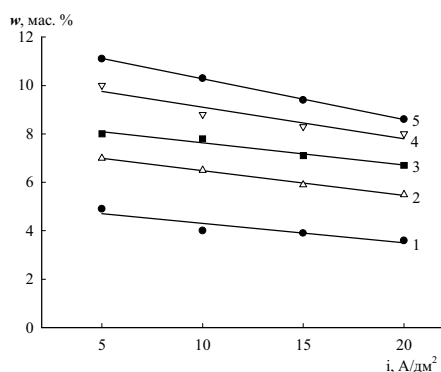


Рис. 3. Зависимость содержания диоксида циркония в композиционном покрытии от катодной плотности тока в метансульфонатном электролите при различных концентрациях ZrO₂ (+3% Y₂O₃) в суспензии, г/дм³: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20. Электролит содержит 1,25 моль/дм³ Fe(CH₃SO₃)₂. Температура 298 К, pH 1,3

Инкорпорация частичек ZrO₂ (+3% Y₂O₃) в структуру железной матрицы приводит к заметному увеличению микротвердости покрытий. С увеличением концентрации частиц диоксида

циркония в суспензии (а, следовательно, и в покрытии) наблюдается увеличение микротвердости (рис. 4). Кроме того, следует отметить тенденцию возрастания микротвердости с ростом плотности тока осаждения. Ранее в литературе было описано возрастание твердости железных покрытий при соосаждении дисперсной фазы B₄C [10], SiC [11], УДА [3]. Возрастание микротвердости при включении наночастиц ZrO₂ наблюдали авторы исследований [12,13] при образовании КЭП на основе никеля. Увеличение твердости гальваноосадков при включении в их структуру частиц нанодисперсий в принципе может быть связано с проявлением трех различных эффектов [12–15]: упрочнения частицами («particle strengthening»), дисперсного упрочнения («dispersion strengthening») и упрочнения за счет измельчения зерна («grain refining», еще одно название этого эффекта – «Hall-Petch strengthening»). Упрочнение частицами связано с инкорпорацией в металлическую матрицу микрочастиц иной фазы при объемной доле последней более 20%; в этом случае соосаждающиеся частицы препятствуют деформации металлической матрицы и снижают пластическую деформацию. Дисперсионное упрочнение характерно для частиц дисперсной фазы с размером от 0,01 до 1,00 мкм при их объемной доле в покрытии 1–15% [14]. В этом случае частицы препятствуют движению дислокаций. Наконец, третий механизм обусловлен тем, что частицы «посторонней» дисперсной фазы могут служить центрами кристаллизации для осаждающейся металлической матрицы, что, в конечном итоге, ведет к измельчению зерна и также приводит к торможению движений дислокаций, а, значит, и увеличению микротвердости. Расчеты показывают, что объемное содержание диоксида циркония в исследуемом композиционном электрохимичес-

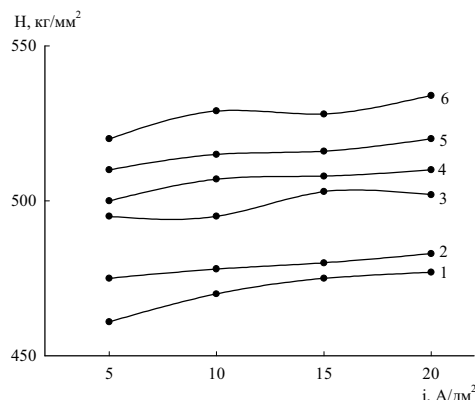


Рис. 4. Зависимость микротвердости от катодной плотности тока для композиционного покрытия Fe–ZrO₂, осажденного при различных концентрациях ZrO₂ (+3% Y₂O₃) в суспензии, г/дм³: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10; 6 – 20. Электролит содержит 1,25 моль/дм³ Fe(CH₃SO₃)₂. Температура 298 К, pH 1,3

ком покрытия не превышает 15%. Поэтому эффектом упрочнения частицами можно пренебречь, и повышение микротвердости может быть обусловлено действием дисперсного упрочнения и упрочнения за счет измельчения зерна. Установление вклада каждого из двух этих механизмов в возрастание микротвердости КЭП железоз-диоксид циркония, очевидно, требует глубоких и детальных исследований их микроструктуры и выходит за рамки задач данной работы.

Выводы

1. Установлено, что при введении в электролит железнения нанодисперсных частиц ZrO_2 (стабилизированного 3% Y_2O_3) возможно получение композиционных покрытий с содержанием диоксида циркония до 10–12 мас.% дисперсной фазы. При использовании метансульфонатных электролитов содержание дисперсной фазы в композиционном покрытии приблизительно в два раза выше, чем в случае использования сульфатных электролитов. В исследованных электролитах железнения протекает агрегация наночастиц ZrO_2 ; по-видимому, образующиеся агрегаты включаются в металлическую матрицу при осаждении.

2. Показано, что содержание дисперсной фазы ZrO_2 (+3% Y_2O_3) снижается при повышении катодной плотности тока электроосаждения и возрастает при повышении концентрации суспензии.

3. Включение наночастиц ZrO_2 (+3% Y_2O_3) в структуру железной матрицы приводит к существенному повышению микротвердости покрытий. При возрастании концентрации частиц диоксида циркония в суспензии наблюдается увеличение микротвердости осадков.

Благодарность

Авторы искренне признательны д.ф.-м.н., проф. Константиновой Т.Е. (Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины) за любезно предоставленные для исследований образцы стабилизированного нанопорошка ZrO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. — М.: Химия, 1977. — 272 с.
2. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. — М.: Химия, 1983. — 300 с.
3. Целуйкин В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства // Физико-химия поверхности и защита материалов. — 2009. — Т. 45. — № 3. — С.287-301.
4. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // Surface and Coatings Technology. — 2006. — Vol.201. — P.371-383.
5. Электроосаждение железа из сульфатного и метансульфонатного растворов / Васильева Е.А., Гречанюк Л.А., Сменова И.В., Проценко В.С., Данилов Ф.И. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2013. — № 2. — С.118-120.
6. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония. От новации к инновации / Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А. Глазунова // Наука та інновації. — 2005. — Т.1. — № 3. — С.76-87.
7. ESR investigation of yttria stabilized zirconia powders with nanosize particles / Slipenyuk A.M., Glinchuk M.D., Bykov I.P., Ragulya A.V., Klimenko V.P., Konstantinova T.E., Danilenko I.A. // Ferroelectrics. — 2004. — Vol.298. — P.289-296.
8. The mechanism of particle formation in Y-doped ZrO_2 / Konstantinova T.E., Ragulya A.V., Doroshkevich A.S., Volkova G.K., Glazunova V.A. // International J. of Nanotechnology. — 2006. — Vol.3. — № 1. — P.29-38.
9. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. — М. Химия, 1982. — 405 с.
10. Артамонов В.П., Жазнакова И.М. Композиционное электрохимическое покрытие на основе железа // Защита металлов. — 1992. — Т.28. — № 3. — С.478-481.
11. Fu P., Zhao C., Tian H. Study on preparation and properties of Fe-SiC composite coatings // Advanced Materials Research. — 2011. — Vol.183-185. — P.1539-1542.
12. Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition / W. Wang, F.-Y. Hou, H. Wang, H.-T. Guo // Scripta Materialia. — 2005. — Vol.53. — P.613-618.
13. Hou F., Wang W., Guo H. Effect of the dispersibility of ZrO_2 nanoparticles in Ni-ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings // Applied Surface Science. — 2006. — Vol.252. — P.3812-3817.
14. Mokabber T., Rastegari S., Razavizadeh H. Effect of electroplating parameters on properties of Zn-nano-TiO₂ composite coatings // Surface Engineering. — 2013. — Vol.29. — № 1. — P.41-45.
15. Effect of SiC concentration in electrolyte on Ni-SiC composite coatings properties / E. Aghaie, A. Najafi, H. Maleki-Ghaleh, H. Mohebi // Surface Engineering. — 2013. — Vol.29. — № 3. — P.177-182.

Поступила в редакцию 24.09.2013