

Г.Г. Хисамеев*, Н.И. Ишмухаметова**, И.А.Абдуллин*

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-СУСПЕНЗИЙ. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

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

***Казанская государственная сельскохозяйственная академия,
ул. Толстого, 69, г. Казань, Татарстан, Россия*

Известны различные способы получения гетерогенных композиционных материалов из электролитов-суспензий [1, 2]. Классификация композиционных материалов, некоторые их физико-химические свойства, характеристика частиц второй (дисперсной) фазы, матриц подробно изложены в [2]. Имеются сведения о получении композиционных покрытий путем добавления дисперсной фазы к фосфатным покрытиям [3 – 7].

В нашей работе изучены особенности получения, свойства и строение композиционных фосфатных покрытий (КФП). Опыты проводились с использованием фосфатирующего раствора, приготовленного разбавлением 90 мл фосфатирующего концентрата до 1 л дистиллированной водой [8]. Концентрат состоит из 15,5% (по массе) ZnO (марки “ч”), 27,3% H₃PO₄ (87% раствор), 29% HNO₃ (55% раствор), 0,5% NaNO₃ (марки “ч”) и 28,05% воды. Общая кислотность раствора 60, а свободная кислотность – 12 “точек” (объем раствора NaOH, ушедший на титрование фосфатирующего раствора) [9], pH 2,0. Перед фосфатированием стальные образцы отполировали и обезжирили в течение 8–10 мин при 65 – 75⁰С. Обезжиривающий раствор готовили растворением в 1 л воды 6 – 10 г порошка КМ-1 [10]. Фосфатирование проводили окунанием при 90 ± 2⁰С [11].

С целью получения КФП в качестве дисперсной (второй) фазы применяли следующие высокодисперсные вещества: Al₂O₃ (марки М-1, $d < 1$ мкм), графит (марки ПМ-15, $d = 0,75 - 1$ мкм), SiO₂ (марки А-300, $d = 5 - 40$ мкм), MoS₂ ($d = 1 - 3$ мкм), MgO ($d = 0,75 - 5$ мкм), CrB₂ ($d < 60$ мкм), ZrO₂ ($d < 1 - 2$ мкм), SiC (марок КЗ-3, КЗ-4 и КЗ-5), HfC ($d = 1 - 15$ мкм), TiN ($d < 20$ мкм). Для обеспечения диспергирования частиц по всему объему раствор постоянно перемешивали. Определение стойкости к истиранию проводили по методике [12] при давлении 220 кПа в течение 15 мин.

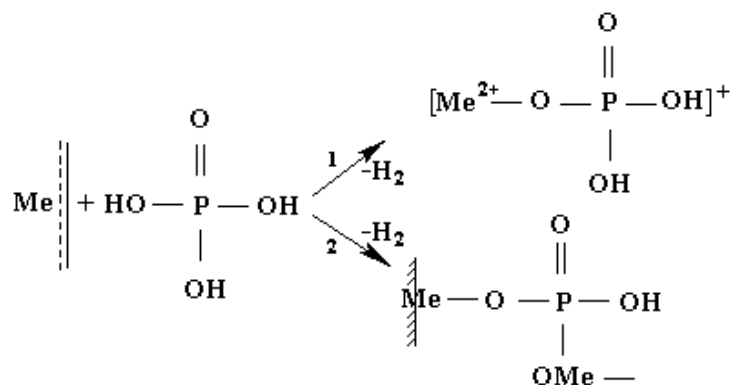
Образование на поверхности металла фосфатного слоя (КФП) можно рассматривать как взаимодействие на границе раздела фаз, то есть на границе матрица–частица, частица–раствор и матрица–раствор. В результате таких взаимодействий на поверхности металла образуется фосфатный слой (матрица) определенного состава, содержащий различные дисперсные частицы. В данном случае в отличие от электрохимических покрытий [1, 2] следует учитывать и взаимодействие материала с электролитом-суспензией.

Образование КФП можно разделить на три стадии: 1 – доставка частиц дисперсной фазы к обрабатываемой поверхности; 2 – удержание (адгезия, слипание, адсорбция) дисперсных частиц на поверхности; 3 – зарастание частиц фосфатным слоем, образующимся в результате взаимодействия металла с раствором. Первая стадия процесса протекает вследствие перемешивания, однако она не является лимитирующей стадией образования КФП. Невозможность получения КФП или незначительное включение частиц дисперсной фазы, возможно, связано со слабым удержанием их на поверхности или большим размером частиц. Поэтому следует учитывать и физико-химическую природу частиц, поведение самого фосфатного слоя. Как известно, фосфатсодержащим суспензиям характерна отрицательная выравнивающая способность [1, 2], что способствует зарастанию частиц

фосфатным слоем. На образование КФП влияет и температура фосфатирования, концентрация дисперсных частиц в растворе, перемешивание суспензии, толщина фосфатного слоя.

Удержанию частиц на поверхности, кроме факторов адгезии и адсорбции, способствуют и пузырьки водорода, возникающие в результате перемешивания и электрохимического растворения металла [11], так как частицы мигрируют по поверхности пузырьков и задерживаются на поверхности металла или фосфатного слоя в момент отрыва пузырьков газа от поверхности [2].

Формирование фосфатного слоя начинается со стадии электрохимического растворения металла. Эта стадия характеризуется двумя параллельно идущими реакциями – образованием положительно заряженных фосфат-ионов и хемосорбцией фосфатов различной степени нейтрализации:



В начале процесса скорости этих реакций различны: скорость первой реакции больше скорости хемосорбции, то есть формированию фосфатного слоя предшествует электрохимическое растворение металла (рис. 1). Этот процесс протекает до насыщения раствора фосфатами. При неперемешивании раствора, то есть задержке уноса фосфатов с поверхности металла, наблюдается неравномерный рост фосфатного слоя.

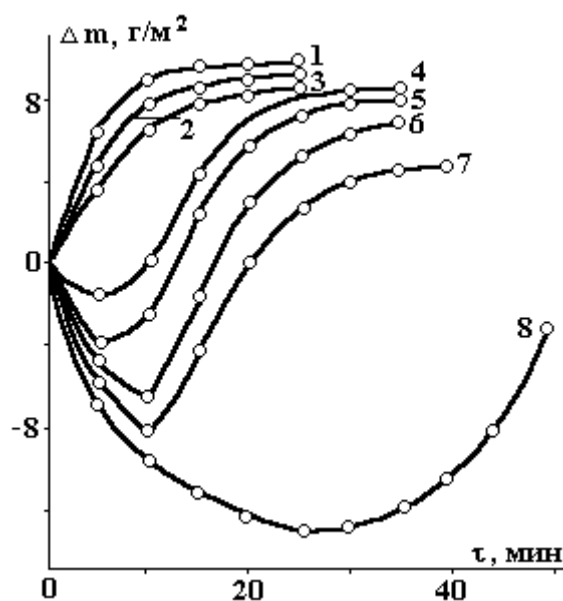


Рис.1. Кинетические кривые фосфатирования стали марки 10 при 60°C (кривые 7, 8) и 90°C (остальные): с перемешиванием (кривые 4 – 6, 8) и без него (кривые 1 – 3, 7); рН 2,5 (кривые 1, 4, 7, 8), рН 2,2 (кривые 2, 5) и рН 2 (кривые 3, 6)

Перемешивание раствора, являющееся одним из условий формирования КФП, приводит к уносу фосфатов с поверхности и продлению стадии электрохимического растворения металла (см. рис. 1). После насыщения раствора фосфатами (и роста центров кристаллизации) наблюдается хемосорбция фосфат-ионов и рост фосфатного слоя. Как видно из рис. 2, при увеличении концентрации дисперсных частиц в растворе масса КФП сначала возрастает, а затем уменьшается. Это, видимо, связано с толщиной фосфатного слоя, насыщением раствора частицами дисперсной

фазы (столкновением частиц) и их истирающим действием. Введение дисперсной фазы в состав фосфатирующего раствора существенно влияет на кинетику процесса. При этом наблюдается резкое увеличение массы покрытия (в некоторых случаях в 3 – 6 раз), изменение его цвета и строения.

На формирование КФП влияет и природа частиц. Например, при использовании частиц нитрида титана (TiN) масса КФП меньше фосфатного покрытия без дисперсной фазы. Это можно рассмотреть как ингибирующее действие частиц TiN. Масса КФП зависит и от размеров частиц. Известно, что если размер частиц меньше или соизмерим с толщиной покрытия, то частицы дисперсной фазы должны больше включаться в покрытие [2]. Однако в случае с частицами SiC наблюдается обратное. Это явление, возможно, связано с агрегацией частиц с большей поверхностной энергией и экранизацией фосфатирующей поверхности частицами, что подтверждается зависимостью масс, включенных в состав покрытия частиц, от концентрации дисперсной фазы в фосфатирующем растворе (рис. 2, б, г). Как видно из рисунка, с уменьшением размера частиц карборунда, масса включенных частиц уменьшается (рис. 2, кривые 4 – 6). В случае частиц карбида гафния HfC масса КФП увеличивается пропорционально концентрации частиц в суспензии. Максимальная масса включений наблюдается при концентрации частиц 15 г/л.

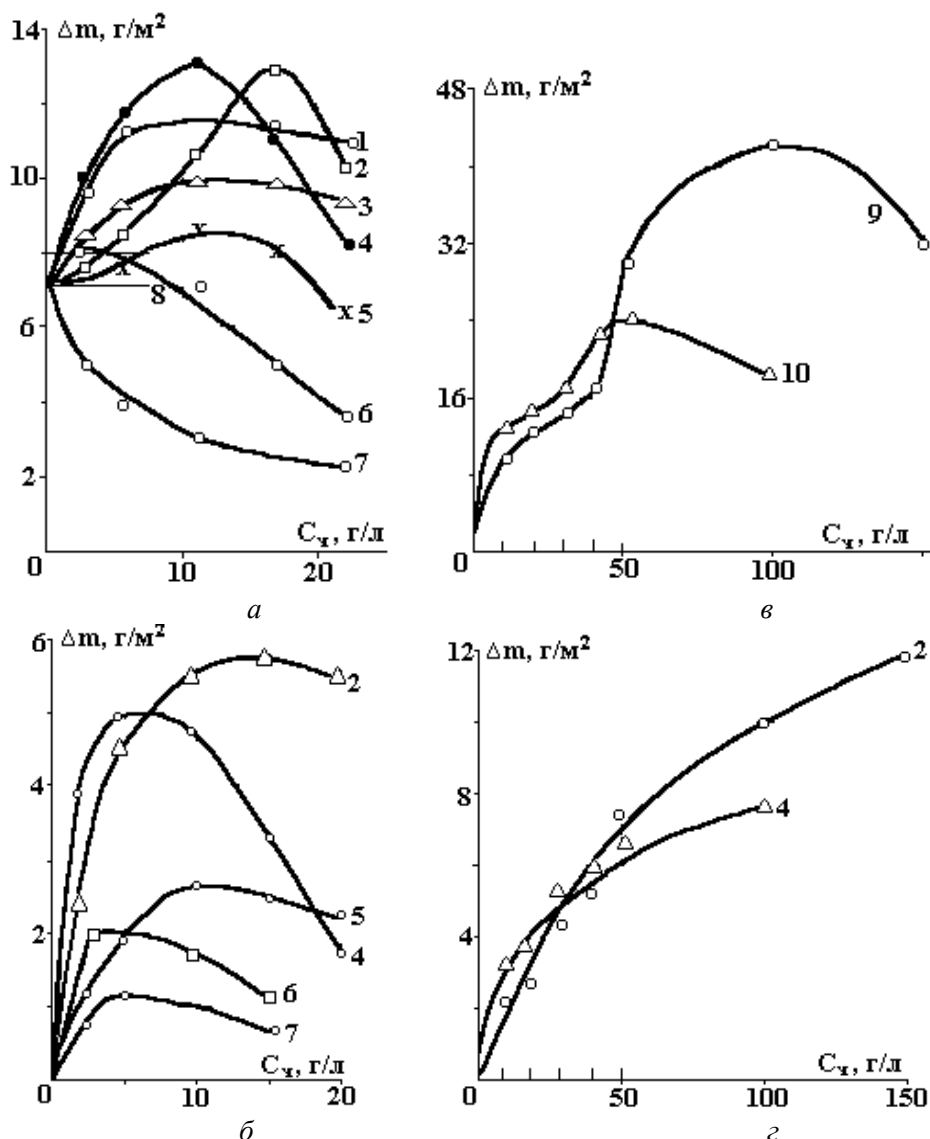


Рис. 2. Зависимость массы КФП (а, в) и массы включенных частиц (б, г) от концентрации дисперсных веществ в растворе (температура фосфатирования 90°C , 15 мин, pH 2): 1 – Al_2O_3 , 2 – HfC, 3 – SiO_2 , 4 – SiC (K3-5), 5 – SiC (K3-4), 6 – SiC (K3-3), 7 – TiN, 8 – контрольный образец (фосфатное покрытие), 9 – MoS_2 , 10 – графит

Из исследованных систем научный и практический интерес представляет фосфатирование с применением графита и дисульфида молибдена. Как показывают исследования, с увеличением концентрации указанных дисперсных веществ в электролите-суспензии масса полученных покрытий

возрастает в несколько раз (рис. 2,б). Причем содержание включенных частиц при этом остается постоянным (20 – 30% от массы покрытия). Например, при концентрации MoS_2 в электролите 100 г/л масса КФП в 6 раз больше массы фосфатного покрытия. Прирост массы фосфатного слоя и толщины покрытия (с 55 – 60 мкм до 80 – 120 мкм) при фосфатировании, возможно, объясняется каталитическим действием частиц MoS_2 . О каталитическом действии этого соединения в реакциях полимеризации и поликонденсации сообщается и в работе [2].

Ускорение роста фосфатного покрытия частицами MoS_2 подтверждается результатами ИК-спектроскопии (рис. 3). Как видно из ИК-спектров покрытий, с увеличением концентрации дисперсных веществ ширина и интенсивность полос поглощения спектров, соответствующих фосфатным группам, увеличиваются. С другими частицами подобное не наблюдается.

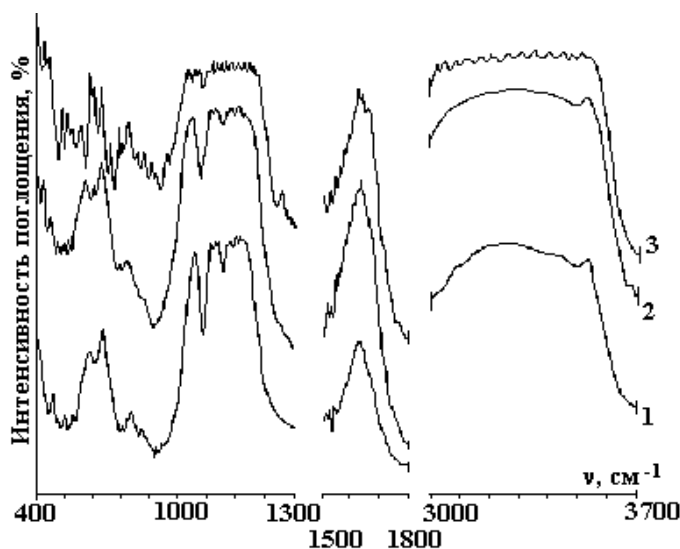


Рис.3. ИК- спектры поглощения фосфатного (1) и КФП (2, 3): 2 – при концентрации частиц 5 г/л; 3 – при концентрации 50 г/л

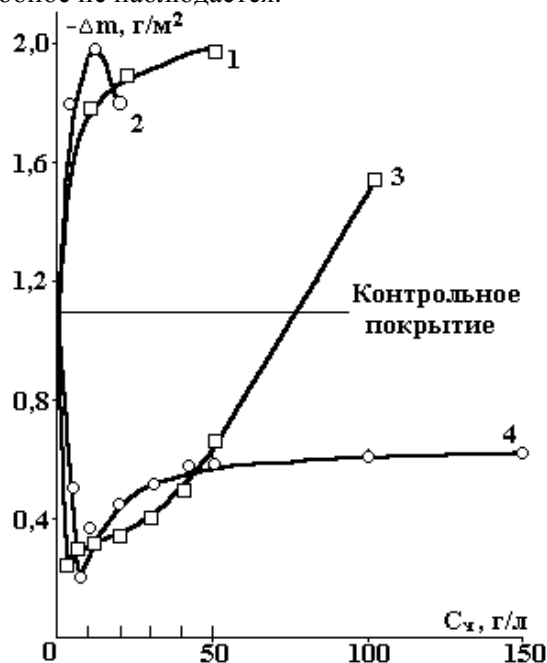


Рис. 4. Зависимость износостойкости КФП, полученных при различной концентрации дисперсных веществ (температура 90°С, 15 мин, рН 2): 1 – SiC, 2 – HfC, 3 – графит, 4 – MoS_2

Вследствие включения частиц в состав фосфатного покрытия изменяются и его другие физические свойства. Например, частицы графита (коэффициент трения 0,1 [2]) и MoS_2 (коэффициент трения 0,05 – 0,2 [2]) увеличивают износостойкость покрытий (рис. 4). В случае других веществ стойкость покрытий к истиранию ниже износостойкости фосфатного покрытия. Как видно из рисунка, если износостойкость покрытий, полученных при концентрациях частиц MoS_2 , выше износостойкости фосфатного покрытия, то в случае графита повышенная износостойкость проявляется при концентрациях меньше 50 г/л. Оптимальной с точки зрения получения износостойких покрытий для обоих порошков можно считать концентрацию 2,5–5 г/л [7].

Профилометрические исследования и микрофотографии КФП указывают на формирование гетерогенной структуры. При включении дисперсных частиц крупнокристаллическая структура фосфатных покрытий становится мелкокристаллической. Видимо, дисперсная фаза способствует равномерной кристаллизации фосфатов. Увеличение концентрации частиц в электролите выше 30 г/л приводит к увеличению шероховатости покрытий.

Изучение термостойкости покрытий по методике [9] также показало зависимость этого показателя от концентрации дисперсной фазы. Коррозионная стойкость, электрические свойства КФП также определяются концентрацией и природой частиц дисперсной фазы.

Выводы

1. Установлена возможность получения композиционных фосфатных покрытий путем добавления дисперсных химически инертных веществ (порошков оксидов, карбидов, нитридов) в фосфатирующий раствор.

2. Показана возможность посредством выбора состава электролита-суспензии и варьированием режима фосфатирования изменять различные свойства (коррозионную стойкость, термо- и износостойкость, электропроводность) и строения фосфатных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдуллин И.А.* Модификация свойств композиционных электрохимических покрытий с матрицей из железа // *Электронная обработка материалов*. 2000. № 6. С. 23–26.
2. *Сайфуллин Р.С.* Неорганические композиционные материалы. М., 1983.
3. Патент 159292 ПНР, МКИ⁴ С23 F 7/08, 48D 7/08. Способ получения покрытий с низким коэффициентом трения/ Сзаковский Андрей. Оpubл. 25.07.75. РЖ Коррозия и защита от коррозии. 1977. № 4. С. 42.
4. *Хисамеев Г.Г., Николаев В.В., Сироткин О.С., Сайфуллин Р.С.* Фосфатирование из суспензий // *Материалы III Всерос.конф. по электрохимии*. Казань, 1982.
5. *Сироткин О.С., Сайфуллин Р.С., Хисамеев Г.Г.* Получение и свойства фосфатных покрытий с включенными частицами // *Защита металлов*. 1983. № 3. С. 490 – 492.
6. *Сироткин О.С., Хисамеев Г.Г., Николаев В.В.* Анодное образование композиционных фосфатных покрытий // *Анодирование металлов*. Казань, 1984. С. 54–58.
7. Патент 2159298 РФ, МКИ⁴ 7 С 23 С22/12. Способ фосфатирования поверхности черных металлов / *Хисамеев Г.Г., Ишмухаметова Н.И., Хабибуллин И.Г.* Оpubл. 20.11.2000. Бюл. № 32.
8. *Макарова Н.А.* Металлопокрытия в автомобилестроении. М., 1977.
9. *Мачевская Р.А., Мочалова О.С.* Подготовка поверхности под окраску. М., 1972.
10. *Веденов Г.Н., Гисин П.Г., Глезер З.А.* Окраска металлических поверхностей. М., 1978.
11. *Хаин И.И.* Теория и практика фосфатирования металлов. Л., 1973.
12. *Мальшиев В.И., Сайфуллин Р.С., Зенцова Е.П., Надеева Ф.И.* Определение износа электрохимических покрытий // *Современные методы контроля свойств гальванических покрытий*. М., 1966.

Поступила 18.09.03

Summary

Some peculiarities of the metalphosphating of the electrolyte-suspensions in the presence of dispersional chemical inert substances (oxides, carbides, nitrides) as well as the wear-resistance, thermic stability, conductivity and other properties of the obtained coatings have been studied in the work. The possibility of the choice and variation of the optimal phosphating conditions is shown.

Е.С. Юрченко

СВАРКА И СНИЖЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ СВАРОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ИМПУЛЬСНЫМИ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМИ СТРУЯМИ ЖИДКОСТИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43А, г. Николаев, 54018, Украина*

При высоковольтном разряде в камерах малого объема возможно формирование высокоскоростных струй жидкости со скоростями 300 – 1700 м/с [1]. При этом развиваемое давление струей жидкости на преграду составляет 1000 МПа [2]. Подобные струи нашли применение для упрочнения режущего и штамповочного инструмента [3]. Обработка материала высокоскоростными струями жидкости не сопровождается изменением рельефа поверхности.

В связи с изложенным представляло интерес оценить возможность применения высокоскоростных струй жидкости для сварки металлов и устранения сварочных напряжений и деформаций.