

## Изследване на възможностите за изолдване на екологични многокомпонентни електролити на базата на желяза, чрез морфология на кристалите в зависимост от режима на отлагане

Маргарита Филипова, Евгени Драголов

**Abstract:** *In this paper the influence of the parameters of the mode of precipitation on the crystal morphology of the deposited coatings is discussed. The introduction in the electrolytic bath of additive of organic surfactants leads to a reduction in the environmental pollution, the amount of the nuclei, and to the increasing of their number on the cathodes. It has been found that the application of twice as dense current results in the formation of small crystals and shiny coatings of high quality.*

**Key words:** *morphology, precipitation, nuclei.*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Възстановяването с използване на подходящи съвременни технологии съобразени с условията на ремонтното производство ще гарантира висока експлоатационна надеждност. Многокомпонентните електролитни покрития притежават по-висока износостойчивост спрямо тази на конструкционните стомани.

Създаването на такива покрития се извършва по два основни способа:

- чрез внасяне на метални хлориди в електролитите за пожелезяване
- чрез вграждане в покритията на твърди дисперсни системи като:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC и др.

И двата способа имат своите предимства и недостатъци, както от технологичен, така и от физикохимичен характер. Независимо от това, основна роля за създаване на покрития с високи физико-механични свойства се оказва изграждането на подходяща кристална структура. Формирането на покрития на повърхността на машинни детайли започва с образуването по тях на кристални зародиши от отлагания метал. В зависимост от условията на електрокристализация и в частност от величината на напрежението между катода и анода, процесът на зараждане на зародишите може да бъде разгледан в рамките на класическата теория.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

На основата на известната термодинамическа класическа теория [1] на електрокристализацията, скоростта на нуклеация се изразява със следната зависимост:

$$I_A = k_1 \cdot \exp\left[\frac{\varphi(n)}{k.T}\right] \cdot \exp\left[\frac{(n + \beta)z.e.\eta}{k.T}\right] \quad (1)$$

Тогава критичният радиус на зародиша, способен да продължи своето нарастване върху чуждородна подложка зависи от величината на пренапрежение:

$$r = \frac{2.\lambda.V_M}{z.F.\eta}, \quad (2)$$

където  $V_M$  - молекулен обем;

F - число на Фарадей

В галванотехниката и при пожелезяването, отлагането на съответния метал обичайно протича при високи пренапрежения и образуващите се зародиши представляват сами по себе си кластери, т.е. изградени форми от атоми, неподчиняващи се на законите за макроскопични тела. В този случай е най-подходящо да се интерпретира процеса на образуване на зародиша въз основа на атомистичната теория. Съгласно тази теория в условията на високи пренапрежения, скоростта на нуклеация се определя от израза:

$$I_K = k.N_0.c.i_0 \exp\left[\frac{\beta.e.\eta}{k.T}\right] \exp\left[\frac{\pi.\phi.\gamma^3.V_A^3}{k.T(z.x.e.\eta^2)}\right] \quad (3)$$

Уравненията за  $I_A$  и  $I_K$  се явяват количествени изрази на скоростта на нуклеация в два крайни случая на зараждане на кристалите, съответно в условията на ниски и високи пренапрежения. [3]

По такъв начин, съгласно теорията на електролитната нуклеация, с нарастване на пренапрежението на катода, се увеличава скоростта на образуване на зародиши върху детайлите и се намалява техния размер, което води до получаване на дребнокристално покритие. В същото време в реални условия, на повърхността на детайлите за възстановяване, винаги присъстват дефекти на кристалния строеж, облекчаващи процеса на отлагане в резултат на снижаване енергията на активация при образуване на зародишите. Такива дефекти могат да бъдат отделни атомни стъпала, дислокации, междукристални и междуфазови граници, така също макроскопични несвършенства по повърхността (драскотини, пукнатини, пори), явяващи се активни центрове на кристализация. [2]

Активните центрове се различават помежду си по дълготрайност, адсорбционна и енергетична активност, поради което в процеса на отлагане за образуване на зародиши е необходимо различно пренапрежение. Колкото по-ниска е активността, толкова по-малко е критичното напрежение за всеки център и по-голяма е вероятността за поява на кристални зародиши. С нарастване на пренапрежението на катода (например за единица повишаване плътността на тока) се увеличава числото на активните центрове, участващи в процеса на електрокристализация. На различни подложки, респективно на различни детайли, нормално съществуват няколко типа активни центрове, всеки от които може да се охарактеризира с определена скорост на зародишообразуване. В тази връзка проведените експерименти се извършиха в лабораторни условия. Основно внимание се насочва към механизма на образуване и нарастване на кристалите и релефа на покритията, в зависимост от използвания ток и останалите технологични параметри на отлагането - състав на електролита, катодно-анодния показател, времето и температурата на отлагане и др. Експериментите са проведени по предварително съставена матрица. Морфологическите изследвания и направените снимки са проведени в Институт по електрохимия и енергийни системи - БАН с помощта на трансмисионен електронен микроскоп JEM 200CX JEOL на японската фирма YDEL при ускорено напрежение 120 kV и в режим на сканиране. Преди всяко изследване образците се третират с HCl - 0,5 ml в продължение на 20 s, с цел премахване на окиснителни слоеве. След това се промиват обилно с дестилирана вода. Преди поставянето им в камерата на микроскопа за вакуумиране същите старателно се измиват със спирт и се подсушават с въздух.

Първичните наблюдения показват, че едри кристали се образуват по появилите се дислокации или по тяхното струпване, малките зародиши - по единичните атоми на различни примеси, крупни зародиши - по тяхното струпване.

Състоянието на основата и подготовката на нейната повърхност преди нанасяне на покритие, играе съществена роля в процеса на зараждане на кристалите. На подложки, получени при пластична деформация, кристалните зародиши се разполагат в основата на осите на максимално деформиране, което е свързано с разпределението на дислокациите в изходните заготовки. На механично полирани заготовки видима закономерност в разпределението на възникващи кристали не се наблюдава, с изключение на драскотините, резките, в основата на които те се разпределят.

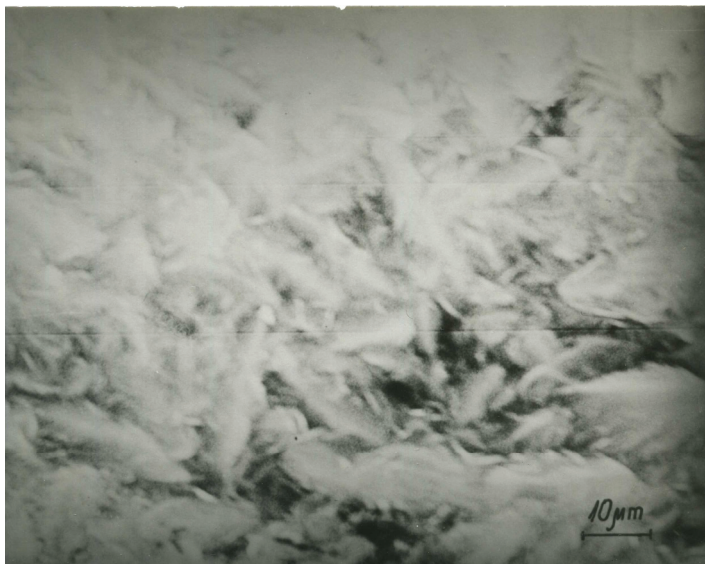
Най-подходящ способ за подготовка на повърхнините за нанасяне на електролитно желязо и многокомпонентни покрития на базата на желязото се явява електролитното полиране, т.е. анодната обработка. След провеждането на такъв процес се създават условия за образуване на голямо количество зародиши епитаксиално растящи на отделни кристали върху подложката, което обезпечава адхезията на покритието с основата.

Наблюденията показват, че от всички възможни параметри при отлагането основно влияние оказват вида на тока, температурата на електролита и времето на отлагане.

При отлагане на многокомпонентното покритие при комбинация 10 min асиметричен ток и 80 min постоянен ток, температура на електролита 353 °K и константни величини на катодно- анодния показател и pH върху подложката се зараждат кристални зародиши, които впоследствие нарастват в пирамидална конфигурация и неопределена ориентация при увеличение 1000 пъти (фиг.1) Първично образувалите се кристали в началото на процеса имат дължина на диагоналите 10/5 μm, а в края на отлагането те нарастват на 25/7 μm.

При отлагане на същото многокомпонентно покритие, за което всички параметри се запазват, а се изменя само тока, като се използва само асиметричен ток в продължение на 90 min, се наблюдава силно намаляване размера на кристалите. Първично образувалите се кристали също имат пирамидална форма с дължини на диагоналите 1,5/1 μm. Забелязва се стремеж за образуване на колонии или крупни блокове от струпане на дребни кристали, но тяхната големина не надвишава 8÷10 μm.

С образуването на дребнокристална структура в отделни участъци се наблюдават дефекти под формата на различни по големина падини, а с нарастване дебелината на покритието се увеличават вътрешните напрежения и склонността към образуване на микропукнатини (фиг.2).



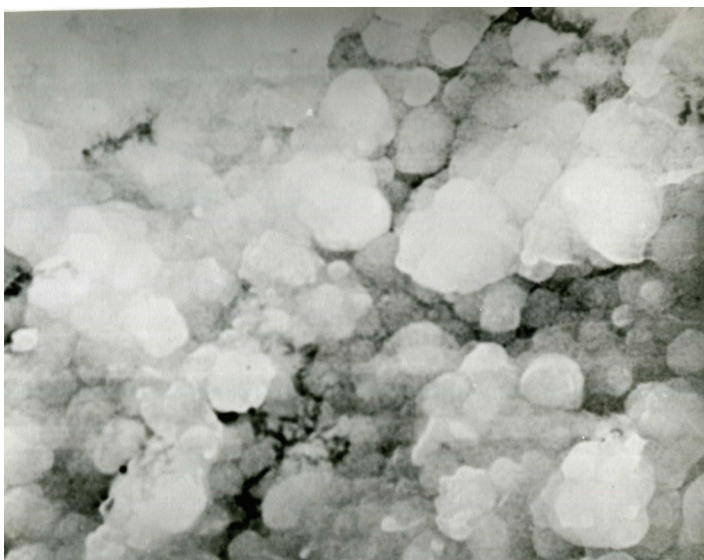
**Фиг.1. Електронно-микроскопска снимка в режим на СЕМ от повърхността на покритие, отложено при:  $\beta = 2$ ;  $Dk^{cp} = 1,2 \text{ kA/m}^2$ ;  $t_{асим.} = 10 \text{ min}$ ;  $t_{пост.} = 80 \text{ min}$ ;  $T = 353 \text{ K}$ ;  $pH = 1,4$ . Увеличение:  $\times 1000$**

При отлагане на същото многокомпонентно покритие, за което всички параметри се запазват, а се изменя само вида на тока, като се прилага асиметричен ток в продължение на 90 min и 60 min в края на отлагането. Наблюдава се зараждане върху подложката на кристали с окръглена форма и диаметър 1,5÷4 μm, при увеличение до 1000 пъти. Наблюденията показват стремеж към наедряване на кристалните зародиши и образуване на сравнително добре оформени агрегати със същата окръглена форма и среден диаметър в основата около 15 μm (фиг.3)

Около тях остават незапълнени пространства наподобяващи на мрежа. Тези пространства в условията на гранично триене могат да играят роля на микрорезервоари на смазващи материали.



**Фиг.2.** Електронно-микроскопска снимка на покритието, отложено при:  $\beta = 2$ ;  $Dk^{cp} = 1,2 \text{ kA/m}^2$ ;  $t_{асум.} = 90 \text{ min}$ ;  $T = 353 \text{ K}$ ;  $pH = 1,4$ . Увеличение:  $\times 10000$



**Фиг.3.** Електронно-микроскопска снимка в режим на СЕМ от повърхността на покритие, отложено при:  $\beta = 2$ ;  $Dk^{cp} = 1,2 \text{ kA/m}^2$ ;  $t_{асум.} = 90 \text{ min}$ ;  $t_{пост.} = 60 \text{ min}$ ;  $T = 353 \text{ K}$ ;  $pH = 1,4$ . Увеличение:  $\times 1000$ .

Обсъждайки особеностите на процеса отлагане, се утвърждава още едно интересно явление: когато в близост на вече оформящ се кристал не се предизвиква възникване на нови зародиши, се създава така наречената зона на екраниране. Тя възниква като резултат на значително локално изразходване от разреждащите се

йони на растящия кристал, изкривяващ електрическото поле в разтвора. Спадането на потенциала и обедняване на разтвора от разредени йони в зоната около кристала води до изключването на тази зона от процеса на отлагане. Прикриването на зоната на екраниране се явява като условие за прекратяване процеса на зародишообразуване. Броят на кристалите върху подложката при дадено пренапрежение остават постоянни и активните центрове, попадащи в тези зони вече не вземат участие в процеса. Радиусът на зоната на екраниране е по-малък, колкото е по-високо пренапрежението, т.е. увеличаване до определени граници плътността на тока и колкото по-малък е размерът на кристалите.

Увеличаването плътността на асиметричния ток, намаляването на концентрацията на разредените йони в електролита или забавянето процеса на линейно нарастване на кристалите и за получаване на голям брой зародиши в началния стадий на електрокристализация може да се постигне с прилагане на перспективни способности:

- въвеждането в електролитната вана на добавка от органични повърхностно-активни вещества води до намаляване замърсяването на околната среда, намаляване размера на възникващите зародиши и увеличаване техния брой на катода;

- използване на нестационарен електролит и използване на импулсни режими на отлагане.

При първия способ имаме равномерно разпределение на зародишите по повърхността на възстановяваните детайли и зони на екраниране в покритието почти не се забелязват. При втория способ се увеличава количеството на зародишите и се повишава равномерното им разпределяне по повърхността на катода.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

От направените експерименти могат да бъдат направени следните изводи:

1. Изследването показва, че въвеждането на добавка от органични повърхностно- активни вещества води до намаляване замърсяването на околната среда.

2. При прилагане на двойно по-висока плътност на тока, се получават дребни кристали и в много случаи блестящи покрития с високо качество.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[1]. Будевский, Е., Бостанов, В., Витанов, Т. Рост кристаллов, т.10, Москва, Наука, 1994.

[2]. Кочергин, С.М., Леонтьев, А.В. Образование текстур при электрокристаллизации металлов. Москва, Металлургия, 1984.

[3]. Поветкин, В.В., Ковенский, И.М. Структура электролитических покрытий. Москва, Металургия, 1989.

### **За контакти:**

доц. д-р Маргарита Василева Филипова, катедра „Топлотехника, хидравлика и екология“, Русенски университет „А. Кънчев“, сл.тел. 082 888 561, GSM:0887 308311, e-mail:magi.vt@abv.bg

д-р инж. Евгени Драголов, ПГЕ „А.С.Попов“ - В. Търново, сл.тел.: 062/ 644971, GSM: 0889 820043, e-mail:edragolov@yahoo.com

**Докладът е рецензиран.**