

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт**

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Методические указания к лабораторным работам
по курсам «Приоритетные электрохимические технологии», «Теоретические
основы электрохимического осаждения металлов и сплавов» для студентов
направления 18.04.01 – Химическая технология,
«Электрохимические технологии», «Методы исследования в электрохимии»
для студентов направления 18.03.01 - Химическая технология,
«Основы электрохимической технологии» для студентов направления
22.03.01 - Материаловедение и технология материалов

Энгельс 2024 г.

УДК 541.13

ББК 24.57

Я 52

Я 52 Ялымова Т.Ю., Соловьева Н.Д.: «Композиционные электрохимические покрытия»: Методические указания к лабораторным работам по курсам «Приоритетные электрохимические технологии», «Теоретические основы электрохимического осаждения металлов и сплавов» для студентов направления 18.04.01 – Химическая технология; «Электрохимические технологии», «Методы исследования в электрохимии» для студентов направления 18.03.01 - Химическая технология, «Основы электрохимической технологии» для студентов направления 22.03.01 - Материаловедение и технология материалов– Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2022. – 20 с.

Рецензенты: зам. директора по уч. части, доц. кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., к.т.н. Рябова О.В.;
доц. кафедры «Естественные и математические науки» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., к.т.н. Мостовой А.С.

В методических указаниях приводятся основные понятия по теории получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП): механизм формирования, влияние условий электролиза на закономерности образования и морфологию КЭП. Приводится методика приготовления суспензий, получения КЭП, исследования физико-химических свойств КЭП.

УДК 541.13

ББК 24.57

*Одобрено редакционно-издательским советом
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.*

Брошюра издается в авторской редакции

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Создание металл-матричных материалов и покрытий с заданными свойствами – одно из важнейших современных научно-технических направлений. Этот подход несет в себе большие возможности для получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП), сочетающих свойства металлической матрицы и неметаллического включения.

КЭП – это покрытия, получаемые известными гальваническими методами. Отличие в том, что вместо обычных гомофазных электролитов используются электролиты-суспензии (или эмульсии), в которых дисперсной фазой являются твердые (реже жидкие) частицы с размерами микрометрового порядка (0,01-3 мкм). Эти частицы, соосаждаемые при формировании гальванического покрытия, позволяют целенаправленно модифицировать физические и антикоррозионные свойства покрытия или придавать ему новые качества.

Отличием КЭП от «чистых» гомогенных покрытий является их большая прочность (твердость, износостойкость, сопротивление к рекристаллизации, самосвязываемость), химическая стойкость в атмосфере, в агрессивных средах и при высоких температурах, проявление специальных, обусловленных присутствием частиц второй фазы, дополнительных свойств: магнитных, теплозащитных, радиационных, адсорбционных, пористости. Во всех случаях внедрения Al_2O_3 , SiC , Cr_3C_2 и других твердых веществ с высокой дисперсностью создается композиция, содержащая 0,5-40 об.% или выше, равномерно распределенных по всей массе частиц. При этом твердость покрытия возрастает пропорционально содержанию неметаллической фазы. Износ таких КЭП по потере массы во много раз ниже, чем металлических покрытий. Преимущества КЭП выявляются и при высоких температурах.

Исследованиями выявлены более низкие внутренние напряжения (ВН) КЭП на основе никеля, железа и их меньшая наводороживаемость, чем чистых осадков никеля и железа, соответственно. Внутренние напряжения железа при включении Al_2O_3 понижаются в 2-3 раза, КЭП Ni-TiC – в 5-6 раз по сравнению с Ni . Частицы TiC и других карбидов в 2-5 раз понижают поглощаемое количество водорода. Последнее обусловлено проводимостью частиц, что способствует деполяризации никеля водородом при его выделении.

Электрохимическое поведение КЭП в агрессивных средах зависит от механизма анодного и катодного поведения гетерогенных составных частей и можно ожидать любого изменения коррозионной стойкости КЭП по сравнению с чистым металлом.

Для электроосаждения КЭП используют электролиты-суспензии, содержащие до $10\text{-}200 \text{ кг/м}^3$ взвешенных неметаллических частиц. В идеальном случае эти частицы должны быть высокодисперсными (0,01-1 мкм), инертными по отношению к электролиту (например, Al_2O_3 , C , SiC , TiO_2). Желательно, чтобы частицы седиментировали (оседали) медленно, так, чтобы за время получения слоя композиции в 10-200 мкм они находились во

взвешенном состоянии и участвовали в соосаждении с металлом при слабом периодическом перемешивании или даже без перемешивания.

Большинство веществ второй неметаллической фазы сравнительно легко смешиваются с электролитом и обеспечивают образование КЭП с разными металлами. Исключение представляют электропроводящие частицы (металлы, графит, бориды, карбиды, нитриды d-элементов) и порошки веществ твердой смазки: графит, MoS_2 , $\alpha\text{-BN}$. Последние из них требуют дополнительного перемешивания или предварительного смачивания и растирания с электролитом. Кроме электролита для перевода порошков в жидкую фазу используют жидкие диспергаторы, нейтральные или необходимые для осаждения металла (спирты, ПАВ, блескообразователи). Проводящие частицы второй фазы катодически или механически переносятся к поверхности катода, что приводит к резкому возрастанию его истинной площади, способствуют разряду металла на катоде и образованию рыхлого покрытия (например, осадки никель-графит).

Возможность образования КЭП любой необходимой комбинации металл-вторая фаза не безгранична, сравнительно легко образуется КЭП на основе Ni, Fe, Zn. По мнению Сайфуллина Р.С., на возможность образования КЭП оказывает влияние выравнивающая способность электролита: ее малая величина или отсутствие благоприятны для электроосаждения КЭП.

Сложность установления механизма соосаждения металлов и дисперсных материалов, изучения металлизации частиц заключается в том, что в практике получения КЭП или композиционных электрохимических материалов (КЭМ) приходится сталкиваться с дисперсными системами, в которых частицы дисперсной фазы имеют размер 0,01-100 мкм и более. Следовательно, дисперсная система может представлять собой как коллоидный раствор, так и тонкую или грубую суспензию, в которой дисперсной средой является электролит с широким диапазоном кислотности – от кислой до щелочной.

Многие исследователи связывают образование КЭП с обязательным наличием у частиц второй фазы положительного заряда и электрофоретическим перемещением их к катоду. Однако, эта прямая зависимость отсутствует, поскольку ряд параметров (заряд частиц, адсорбция, осмотическое давление, ионный состав, электростатическое взаимодействие, наличие расклинивающего давления слоя жидкости между частицей и твердой поверхностью катода) в приэлектродном слое существенно отличны от условий в объеме электролита, где обычно отмечают существование на поверхности частиц определенного заряда.

В комплексе с условиями электролиза возникает множество факторов, определяющих механизм соосаждения, который не может быть единым для всех случаев образования КЭП. Однако, несмотря на все сложности процесса, в схеме образования КЭП выделяют три основные стадии, имеющие место в любом варианте соосаждения частиц с металлом.

1) встреча частиц второй фазы с поверхностью катода;

2) задержка частиц неметаллического включения на этой поверхности: адгезия, адсорбция, налипание;

3) зарастание частиц включения, оказавшихся на поверхности катода, металлической матрицей.

Первая стадия процесса осуществляется в результате перемешивания – искусственным или естественным образом, путем электрофоретического переноса, диффузии и броуновского движения, естественной или искусственной седиментации частиц, а также вследствие налипания частиц второй фазы на поверхность горизонтально или наклонно расположенного катода (частицы на поверхности находятся под действием силы тяжести или под дополнительной нагрузкой).

Первая стадия не является лимитирующей в процессе получения любого КЭП вследствие многообразия путей ее осуществления. Невозможность получить ту или иную гальваническую композицию во многом объясняется затруднением протекания следующих стадий процесса: задержка частиц второй фазы на поверхности катода и их зарастание осадком.

Рассмотрим пути встречи частиц неметаллического включения с катодной поверхностью. Многие виды КЭП характеризуются большим объемным содержанием включений по сравнению с суспензией, т.е. покрытие «вбирает» частицы, находящиеся на расстоянии, большем толщины покрытия. Это наблюдается и в случае электролиза без перемешивания. Следовательно, в последнем случае допускается перенос частиц второй фазы к поверхности катода из глубины суспензии естественным перемешиванием, электрофорезом, диффузией.

При искусственном перемешивании поверхность катода постоянно соприкасается с частицами второй фазы. Концентрация некоторых частиц в покрытиях в 10-15 раз больше, чем в суспензии.

Электрофоретический перенос частиц неметаллического включения, несмотря на малые скорости перемещения, также может играть заметную роль в снабжении катода частицами. Электрофорез способствует переносу частиц к поверхности катода в количествах, достаточных для получения КЭП с содержанием частиц 1-5 % (масс).

Заряд частиц второй фазы при высоком значении потенциала этих частиц может быть причиной затруднения образования некоторых КЭП.

В отличие от электрофореза роль диффузии в подводе частиц к электроду меньше, особенно для частиц размером в несколько микрометров и больше.

На поверхность катода могут выпасть частицы неметаллической фазы в результате седиментации. При необходимости можно ускорить седиментацию частиц введением специальных добавок в суспензию, воздействием магнитного поля, центрифугированием и другими путями. Таким образом, транспортировка частиц неметаллической фазы может осуществляться различными путями.

Вторая стадия процесса образования КЭП протекает благодаря электростатическим, адсорбционным или гравитационным силам, действующим на неметаллическую частицу, находящуюся на поверхности катода.

Адгезия частиц порошков к твердой поверхности, в частности в растворах электролитов, зависит от многих факторов. В электролитах силы адгезии пропорциональны концентрации электролита и валентности катионов. Определенное значение имеет наличие тока, т.к. адгезия в некоторых случаях происходит только при наличии поляризующего тока, а налипание частиц на катод – как при наложении тока, так и без него.

Известно, что сила адгезии частицы второй фазы пропорциональна поверхностному натяжению. Факторов, влияющих на адгезию, много, и конкретные случаи взаимоотношений частицы, металла катода и среды требуют отдельного экспериментального изучения, поскольку теоретические силы адгезии превышают на 2-3 порядка экспериментально найденные. Это связано с тем, что в расчетах необходимо учитывать не радиус частицы, а размер микроскопических выступов, которыми фактически осуществляется контакт частицы с поверхностью. По этой причине, а также из-за несовершенства способов определения поверхностного натяжения, адгезия определяется только экспериментально.

В процессе роста осадка металла важно учитывать свободную поверхностную энергию (поверхностное натяжение) на границах частица неметаллической фазы-электролит, частица неметаллической фазы-покрытие, покрытие-электролит. Среднее значение поверхностного натяжения на границе с жидкостями для твердых тел составляет $800-1000 \text{ мН/м}^2$. Поведение частиц второй фазы на поверхности катода зависит от смачиваемости их электролитами, которая характеризуется выделением энергии около $0,5-50 \text{ Дж/м}^2$.

Во многих случаях определяющим для зарастивания частиц неметаллической фазы, адгезированных поверхностью, является характер роста осадка (рисунок 1). В некоторых случаях частицы перемещаются вместе с границей растущий осадок – электролит. Процесс протекает подобно зонной очистке, при которой частицы примесей перемещаются поверхностью затвердевающего металла со скоростью $0,1-120 \text{ мкм/с}$. Скорость роста осадков многих металлов в десятки раз меньше, так что оттеснение частицы растущим покрытием вполне возможно.

Выталкивание частицы второй фазы, находящейся на поверхности катода, растущим под нее металлическим покрытием, обусловлено выравнивающей способностью электролита и рядом других причин. В отсутствие выравнивающей способности или при отрицательном выравнивании неметаллические частицы должны зарастать покрытием, так как в этом случае оно не будет проникать между частицей и поверхностью катода. Приведенная точка зрения о связи выравнивающей способности с затруднением зарастания частиц, находящихся на поверхности катода,

считается гипотезой, хотя иногда полагают выравнивающую способность электролита основной причиной, затрудняющей образование КЭП.

Существенным в захвате неметаллических частиц является участие пузырьков водорода: частицы мигрируют по их поверхности до соприкосновения с основой.

Пузырьки при отрыве оставляют частицы второй фазы на поверхности катода. Роль газовыделения при электроосаждении КЭП связана с условиями электролиза, скоростью движения частиц, их размерами и концентрацией. Поэтому не всегда усиление перемешивания и увеличение содержания неметаллических частиц в объеме электролита будет способствовать обогащению осадка металла второй фазой, что связано с ускорением газовыделения.

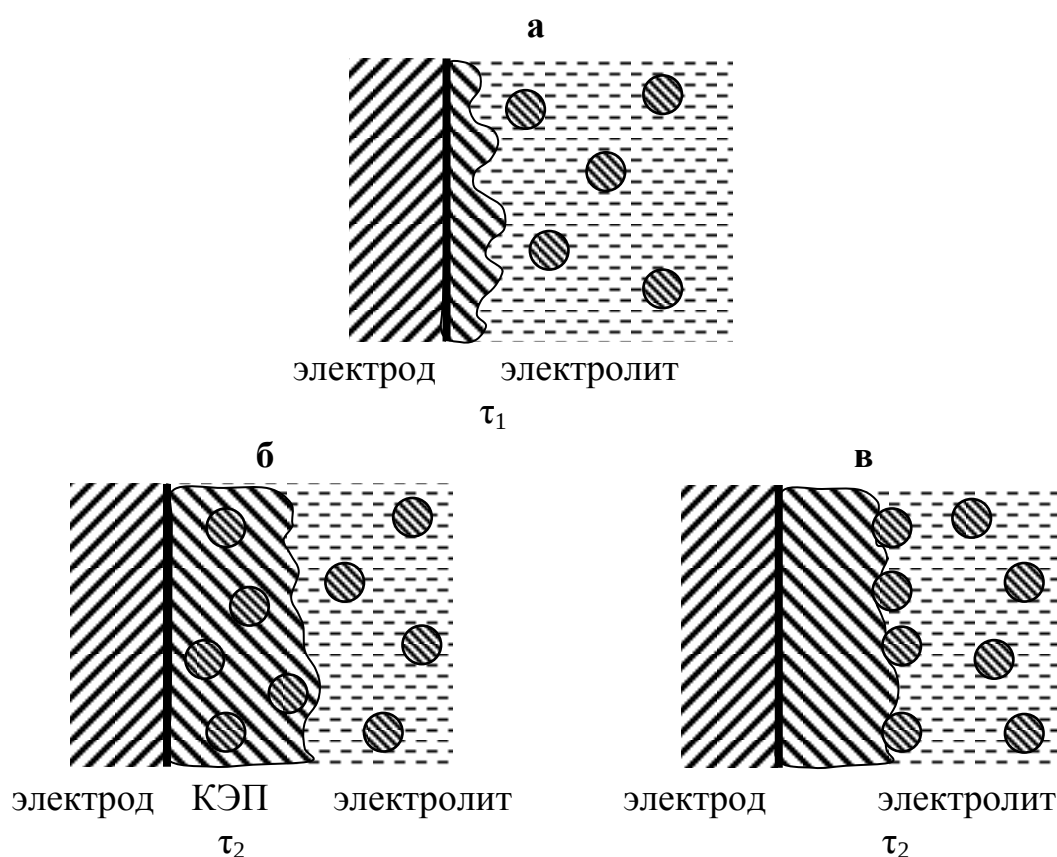


Рисунок 1 - Схемы роста КЭП: а – начало формирования КЭП, б – зарастание частиц металлом, в – выталкивание частиц осаждающимся металлом; – частица неметаллической фазы, время электролиза $\tau_1 < \tau_2$

В работах Сайфуллина Р.С. приведен анализ механизма образования КЭП с точки зрения наличия между частицей неметаллического включения и катодной поверхностью расклинивающего давления тонких слоев электролита. При наличии расклинивающего давления покрытие не образуется и при горизонтальном расположении образца, однако облегчается образование композиции при металлизации поверхности частиц и находит

объяснение явление независимости скорости соосаждения частиц от заряда ξ -потенциала.

Расклинивающее давление жидких прослоек, или силовой отталкивающий барьер, появляется, начиная с расстояния 0,01-1 мкм. Толщина жидкой прослойки тем больше, чем меньше размер частиц. Наличием расклинивающего давления Сайфуллин Р.С. объясняет то, что в микроскопическом масштабе первая стадия образования КЭП – подвод неметаллических частиц к поверхности катода – также может быть лимитирующей.

Для адгезии частицы второй фазы и ее заращивания необходим разрыв расклинивающей пленки. «Пакеты» роста металла при их большой высоте способны разрывать эту пленку, особенно в начальный момент времени, когда еще не вся поверхность активирована. Этим можно объяснить случаи резкого увеличения содержания включений в начальных слоях КЭП.

Толщина жидкой прослойки уменьшается с ростом катодной поляризации и разбавлением электролита, что способствует увеличению вероятности образования КЭП. Положительное влияние на заращивание частиц оказывает поляризация.

При рассмотрении механизма образования КЭП необходимо принимать во внимание электропроводность частиц. Отмечается радиальный рост покрытия вокруг частицы (волокна), обладающей электропроводностью, который приводит к значительному увеличению электрической емкости поверхности катода.

Анализ многих экспериментальных данных приводит к заключению, что из трех основных стадий образования КЭП (подвод частиц второй фазы, закрепление частиц на поверхности и ее заращивание) чаще всего лимитирующей является последняя стадия.

Согласно Сайфуллину Р.С., получение мелкозернистого КЭП возможно при следующих условиях проведения процесса:

1. образовании в прикатодном слое коллоидных, основных, других (например, сульфиды, цианиды) труднорастворимых соединений или частиц разряжаемого металла;
2. наличии высокой катодной поляризации, приводящей к более высоким градиентам потенциала, особенно в прикатодном пространстве;
3. отсутствии выравнивающей способности электролита;
4. использовании прерывистого тока и скачков плотности тока.

На процесс образования КЭП оказывают влияние следующие факторы.

1. *Природа электролита*: ионный состав электролита, его электропроводность, вязкость, кислотность. Качество образующегося КЭП определяется равномерностью распределения силовых линий на микропрофиле, которая характеризует микрорассеивающую способность электролита: на выступах частиц может осадиться больше металла, чем в углублениях. Однако эта закономерность наблюдается не всегда и зависит от выравнивающей способности электролита, характеризующейся

преобладающим осаждением металла в микроуглублениях. Электролиты с высокой выравнивающей способностью, с одной стороны, положительно влияют на равномерность металлизации порошков, а с другой – отрицательно влияют на соосаждение частиц, поскольку слой растущего металла при отсутствии плотного контакта неметаллических частиц с катодом, способен выталкивать их на поверхность.

2. *Плотность тока.* В процессе получения КЭП повышение катодной плотности тока благоприятно влияет на захват и заращивание частиц или их металлизацию. В большинстве случаев с увеличением плотности тока повышается содержание частиц второй фазы в КЭП и их размер.

Для каждого процесса катодная плотность тока имеет критическое значение, превышение которого может привести к нарушению процесса электролиза. В результате возможны структурные изменения электрокристаллизующегося покрытия и увеличение газовыделения, препятствующего сближению частиц с катодом.

Плотность тока должна соответствовать кислотности, так как при повышении кислотности резко снижается выход металла по току, при понижении на поверхности катода образуются гидраты. В электролитах со слабо выраженной катодной поляризацией с повышением плотности тока возможно дендритообразование как на поверхности катода, так и на выступах частиц второй фазы. Следовательно, оптимальная плотность тока в процессе получения КЭП должна находиться экспериментальным путем в зависимости от вида электролита и условий электролиза.

3. *Кислотность электролита.* Кислотность электролита является определяющим фактором в случае осаждения металлов с высоким выходом по току водорода. При высоких значениях рН выделение водорода уменьшается, и создаются лучшие условия для устойчивого контакта порошков с катодом и ускоренного их заращивания металлом.

Кислотность электролита, в зависимости от природы частиц второй фазы, влияет на их агрегативную устойчивость и приобретение ими заряда, что в ряде случаев делает невозможным использование частиц в процессе получения КЭП без использования поверхностно-активных веществ (ПАВ).

4. *Температура электролита.* Повышение температуры электролита в большинстве случаев позволяет повысить плотность тока и скорость осаждения металла, что особенно важно при захвате-заращивании неметаллических частиц на вертикально расположенном катоде. Влияние повышения температуры на скорость осаждения металлов особенно велико для металлов группы железа. Однако закономерности влияния температуры на содержание частиц в покрытии не наблюдается. Кроме того, с повышением температуры вязкость электролитов уменьшается, что способствует повышенной скорости седиментации частиц и, в случае недостаточного перемешивания, обеднению ими прикатодного слоя электролита. Повышение температуры способствует также более высоким скоростям подъема пузырьков водорода, омывающих катод и создающих

барьер в виде вертикально направленного потока электролита, препятствующего сближению неметаллических частиц с катодом.

5. *Поверхностно-активные вещества и органические добавки.* С целью улучшения качества покрытий и увеличения содержания частиц второй фазы применяются электролиты с блескообразователями и другими добавками. К их числу относятся антипittingовые и поверхностно-активные вещества анионного, катионного, неионогенного и амфотерного типа. Добавки способствуют адсорбции ионов на поверхности частиц, что обеспечивает им соответствующий заряд, стабилизирующий процесс соосаждения и в ряде случаев устраняющий агломерацию неметаллических частиц. Кроме того, адсорбция добавки на поверхности катода обеспечивает торможение разряда ионов основного металла покрытия и повышение поляризации катода, что в конечном итоге приводит к изменению условий кристаллизации и повышенному содержанию частиц второй фазы.

6. *Нестационарный режим электролиза.* Управление процессом образования КЭП (использование для электроосаждения периодических токов заданной формы, частоты и амплитуды) позволяет формировать малопористые композиционные покрытия с равномерным распределением дисперсной фазы. Путем уменьшения (регулирования) соотношения «ток максимума в катодном полупериоде/ток максимума в анодном полупериоде» можно регулировать процесс зародышеобразования, что приводит к усилению сцепления покрытия с основой и увеличению твердости осадка. С ростом тока максимума в анодном полупериоде снижается микрошероховатость поверхности покрытия.

Применение реверсированного тока способствует ведению электролиза с повышенными плотностями тока и за счет микрорастворения выступов на поверхности катода обеспечивает получение более гладких, блестящих покрытий, что повышает их качество. При соосаждении неметаллических частиц анодное растворение металла катода будет сказываться на их захвате и первоначальном заращивании металлом. Однако достигаемое при этом повышение скорости осаждения металла в целом может перекрыть этот недостаток.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

Цель работы:

- вариант 1 – исследовать закономерности формирования и свойства КЭП на основе цинка;
вариант 2 – исследовать закономерности формирования и свойства КЭП на основе сплава никель-хром.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Приготовление суспензии на основе рабочих электролитов электроосаждения КЭП

1.1. Используется электролит состава:

Вариант 1: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 310 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 75 г/л,
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 30 г/л;

Вариант 2: NiSO_4 – 83 г/л, NiCl_2 – 20 г/л, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – 40 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л,
1,4-бутиндиол, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – 220 г/л, $(\text{NH})_2\text{SO}_4$ – 200 г/л.

1.2. Взвесить компоненты электролита на весах с точностью $\pm 0,01$ г из расчета объема готового раствора электролита 250 мл. Для приготовления раствора использовать дистиллированную воду.

1.3. Измерить электропроводность электролита с помощью кондуктометра.

1.4. Из исходного электролита приготовить суспензию с графитовым материалом (Таунит, Таунит-М, коллоидный графит – по указанию преподавателя). Объем суспензии или количество графита в ней по заданию преподавателя.

1.5. Измерить электропроводность полученных суспензий (перед измерением раствор перемешать).

Результаты измерений занести в таблицу 1.

Таблица 1

Влияние состава электролита на величину его электропроводности

Состав электролита	Содержание коллоидного графита	№ опыта	Электропроводность	
			χ	$\chi_{\text{СРЕД}}$
		1		
		2		
		3		

2. Подготовка поверхности электрода перед нанесением покрытия

- 2.1. Механическая обработка стального электрода мелкозернистой наждачной бумагой.
 - 2.2. Промывка дистиллированной водой.
 - 2.3. Обезжиривание в щелочном электролите или в органическом растворителе (ацетон). Состав электролита химического обезжиривания: Na_2CO_3 – 20-40 г/л; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 20-40 г/л; NaOH – 40 г/л. Режим обезжиривания: $t = 60-65^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ мин.
 - 2.4. Промывка дистиллированной водой.
 - 2.5. Травление поверхности электрода в кислом электролите состава: HCl 0,1 моль/л, время обработки – 1-2 минуты.
 - 2.6. Промывка дистиллированной водой.
 - 2.7. Сушка образцов фильтровальной бумагой с последующей выдержкой в сушильном шкафу при температуре 120°C , 15 минут.
 - 2.8. Измерение веса исходных электродов с точностью $\pm 0,0001$ г.
 - 2.9. Измерение толщины исходного образца перед нанесением покрытия микрометром в 5-7 точках
- Результаты измерений занести в таблицу 2.

Таблица 2

Влияние условий осаждения на привес электрода и толщину покрытия

Состав электролита, г/л	№ электрода	Вес электрода исходный, г	Вес электрода с покрытием, г	Вес покрытия, г	№ измерения *	Толщина электрода исходная, мкм	Толщина электрода с покрытием, мкм	Толщина покрытия, мкм	Толщина покрытия средняя, мкм
					1				
					2				
					3				
					4				
					5				

* - измерения в 5-ти точках на электроде.

3. Нанесение КЭП на стальную основу

- 3.1. Осаждение КЭП производится в гальваностатическом режиме. Электрическая схема собирается согласно рисунку 2.
- 3.2. Время электролиза рассчитывается (приложение 1), исходя из заданной преподавателем толщины гальванического покрытия (10, 15, 20, 30 мкм), тока осаждения покрытия (30, 35, 40 mA/cm^2). При электроосаждении КЭП

на основе цинка выход по току принимается 95 %. Для осаждения КЭП на основе сплава никель-хром в расчетах принимается соотношение металлов в покрытии 50:50, выход по току 45 %.

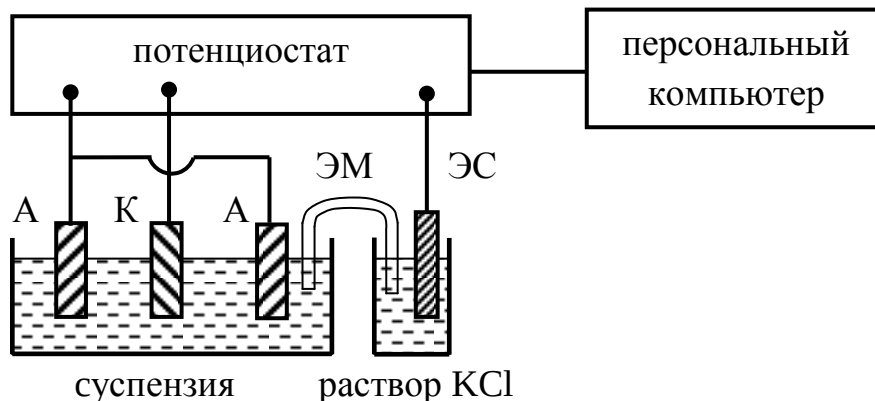


Рисунок 2 - Схема поляризующей цепи: А – анод, К – катод, ЭМ – электролитический мостик, ЭС – электрод сравнения

3.3. Электрод погружается в исследуемый раствор. Схема расположения электродов по заданию преподавателя:

а – согласно рисунку 3;

б – согласно рисунку 4.

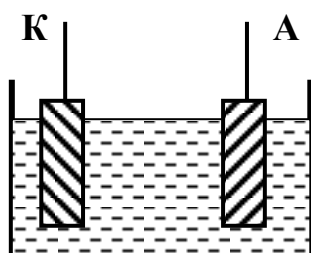


Рисунок 3 - Схема параллельного расположения электродов в ячейке

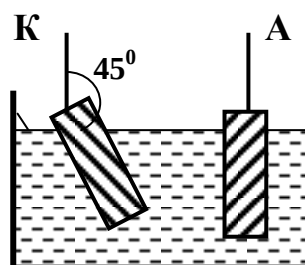


Рисунок 4 - Схема расположения катода под углом к аноду

3.4. При погружении стального электрода в исследуемый электролит-суспензию фиксируется потенциал погружения (E_p , В). Электрод выдерживается без тока в течение 3 минут. Регистрируется потенциал электрода через 3 минуты. Затем электрод извлекается из электролита-суспензии и проводится визуальный осмотр его поверхности. Результаты заносятся в таблицу 3.

3.5. Условия осаждения по заданию преподавателя:

а – с перемешиванием электролита с помощью магнитной мешалки,

б – без перемешивания.

3.6. Проводится осаждение КЭП в гальваностатическом режиме при заданных преподавателем плотностях тока. Фиксируется изменение потенциала рабочего электрода во времени.

- 3.7. После отключения поляризующего тока фиксируется потенциал исследуемого электрода в течение 2 минут. Результат заносится в табл. 3.
- 3.8. Электрод извлекается из электролита, промывается дистиллированной водой.
- 3.9. Согласно заданным преподавателем условиям проводится осаждение покрытия из исходного электролита без добавки коллоидного графита.
- 3.10. Для каждого из исследуемых электролитов провести не менее 3 параллельных опытов по осаждению КЭП.

Таблица 3

Влияние состава электролита на величину потенциала электрода

Состав электролита	№ электрода	E_p , В	E_p , В (на 3 минуте)	E (покрытия), В

4. Исследование физико-химических свойств полученных образцов

- 4.1. Сушка образцов в сушильном шкафу при температуре 100°C , 15 минут.
- 4.2. Взвешивание образцов с точностью $\pm 0,0001$ г.
- 4.2. Визуально оценить качество покрытия: равномерность, цвет и др.
- 4.3. Оценить морфологию покрытия с помощью микроскопа при увеличении в 200 раз.
- 4.4. Определить толщину покрытия в 5-7 точках с помощью микрометра. Результаты измерений занести в таблицу 2.
- 4.5. На полученных образцах определить величину краевого угла смачивания θ покрытия (приложение 2).
- 4.6. Определить коэффициент трения образцов f (приложение 3).
- 4.7. На одном из образцов оценить адгезию покрытия (приложение 4).
- 4.8. Определить защитную способность покрытия $\Delta E_{\text{КОР}}$ в 3%-м растворе NaCl в сравнении с покрытием без добавки коллоидного графита (приложение 5).

Полученные экспериментальные данные занести в таблицу 4.

Таблица 4

Влияние условий осаждения на физико-химические свойства покрытий

№ образца	θ , $^{\circ}$	f	адгезия покрытия	$\Delta E_{\text{КОР}}$, В

5. Определение количества коллоидного графита в матрице

- 5.1. Провести анодное растворение образца КЭП в растворе HCl 0,05 моль/л, анодный ток 40 мА/см².
- 5.2. Фильтровальную бумагу выдержать в сушильном шкафу при температуре 100⁰С, 15 минут.
- 5.3. Взвесить фильтровальную бумагу.
- 5.4. Раствор HCl с растворенным КЭП отфильтровать.
- 5.5. Фильтровальную бумагу с осадком коллоидного графита высушить в сушильном шкафу при температуре 100⁰С, 15 минут.
- 5.6. Взвесить фильтровальную бумагу с осадком коллоидного графита.
- 5.7. В соответствии с п.п.5.2.-5.6. провести «холостой опыт», использовать исходный раствор HCl. Внести поправку в значение привеса фильтра с графитом.
- 5.8. Рассчитать выход по току (ВТ) по металлу (приложение 1).
Полученные данные занести в таблицу 5.

Таблица 5

Влияние условий осаждения на выход по току

№ образца	m(фильтр), г	m(фильтр с графитом), г	m(графит), г	ВТ, %

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Области применения КЭП.
2. Преимущества КЭП перед электрохимическими покрытиями.
3. Компоненты-включения в КЭП.
4. Методы приготовления электролитов-суспензий получения КЭП.
5. Механизм осаждения КЭП.
6. Электрофоретический эффект.
7. Роль диффузии, адгезии, поверхностного натяжения в формировании КЭП.
8. Влияние процесса выделения водорода на формирование КЭП.
9. Эффект «расклинивающего давления жидких прослоек».
10. Влияние условий электролиза на формирование КЭП.
11. Условия получения мелкозернистых КЭП.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Выполнение лабораторных работ требует знания имеющихся в лаборатории инструкций по технике безопасности, противопожарным мероприятиям и оказанию первой помощи при несчастных случаях.

Общие требования по технике безопасности следующие. Работу следует выполнять только в защитном халате. При работе с химическими веществами нужно пользоваться защитными перчатками, при необходимости – защитными очками. При проведении лабораторного практикума необходимо рабочее место содержать в чистоте, не загромождать его посудой и посторонними предметами.

Не использовать химическую посуду, имеющую трещины или отбитые края. В аварийных ситуациях разлитые кислоты и щелочи необходимо засыпать песком, нейтрализовать, после этого проводить уборку.

Перед работой с электрооборудованием необходимо проверить состояние изоляции токопроводящих проводов, электророзеток, электрических вилок, наличие диэлектрических ковриков. Пользоваться электроприборами нужно точно по назначению. Сборку и демонтаж электрической схемы проводить только при выключенных приборах. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения и одному работать в лаборатории. Если во время работы обнаруживается неисправность электроприбора необходимо немедленно отключить его от электроэнергии.

По окончании работ необходимо выключить источники нагрева, электроприборы, вентиляцию и т.д. Отработанные реактивы собрать отдельно в специальную посуду. Привести в порядок свое рабочее место, приборы и другое оборудование лабораторного практикума.

ОФОРМЛЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

В начале приводится порядковый номер выполняемой лабораторной работы. Затем указывается ее название, приводится цель работы.

В конспекте должны быть приведены основные понятия по теории выполняемой лабораторной работы.

Далее приводится методика эксперимента, схема экспериментальной установки. Схемы изображаются с помощью условных обозначений, которые должны иметь расшифровку.

Экспериментальные результаты представляются в виде таблиц и графиков. Для определяемых величин должна быть указана размерность. Таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и подписаны.

Выводы по работе должны отражать результаты экспериментальных исследований о влиянии условий эксперимента на полученные данные.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Ялымова Т.Ю. Теоретические и технологические основы получения композиционных электрохимических покрытий / Т.Ю. Ялымова, Н.Д. Соловьева, А.В. Яковлев / Учебное пособие, перераб. и доп. – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2022. – 60 с.
2. Антропов Л.И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л.И. Антропов, Ю.Н. Лебединский. – Киев: Техника, 1986. – 200 с.
3. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы / Р.С. Сайфуллин. – М: Химия, 1977. – 270 с.

Дополнительная литература

4. Целуйкин В.Н. Электроосаждение композиционных покрытий, модифицированных наночастицами / В.Н. Целуйкин. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH Co.KG, 2011. – 223 с.
5. Ялымова, Т.Ю. Композиционные электрохимические покрытия / Ялымова Т.Ю., Соловьева Н.Д. : учебное пособие . - Энгельс : Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2016. - 51 с.
6. Ялымова Т.Ю. Влияние добавки графитового материала на кинетику электроосаждения и морфологию осадков цинка /Ялымова Т.Ю., Соловьева Н.Д. // Коррозия: материалы, защита . - 2020. - № 9. - С. 30-33.
7. Балакай В.И. Композиционное электрохимическое покрытие никель-бор-политетрафторэтилен, осажденное из хлоридного электролита / В.И. Балакай, А.В. Арзуманов, К.В. Мурзенко, А.Ю. Курнакова. – Нанотехнологии. Наука и производство. – 2011. – Т.12, № 3. – С. 46-49.
8. Гамбург Ю.Д. Ответы на вопросы читателей / Ю.Д. Гамбург // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2003. – № 4. – С. 60-65.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Расчет времени электролиза

Время электролиза:

$$t_{\text{Э}} = \frac{\delta \cdot d}{i_{\text{к}} \cdot q \cdot \text{ВТ}},$$

где δ - толщина покрытия, м;

d - плотность металла, кг/м³;

$i_{\text{к}}$ - катодная плотность тока, А/м²;

q - электрохимический эквивалент осаждаемого металла, кг/А · с;

ВТ - выход осаждаемого металла по току, доли единицы.

Плотность сплава:

$$d_{\text{спл}} = d(\text{Me 1}) \cdot g(\text{Me 1}) + d(\text{Me 2}) \cdot g(\text{Me 2}),$$

где g – содержание компонента в сплаве, доли единицы.

Электрохимический эквивалент сплава:

$$q_{\text{спл}} = 1/G_{\text{спл}},$$

где $G_{\text{спл}} = \frac{1}{q(\text{Me1}) \cdot \rho(\text{Me1})} + \frac{1}{q(\text{Me2}) \cdot \rho(\text{Me2})}.$

Таблица 6

Электрохимические эквиваленты и величины плотности металлов

Элемент	Реакция	Изменение валентности	Электрохимический эквивалент, г · (А · с) ⁻¹ · 10 ³	Плотность металла, г/см ³
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$	2	0,3388	7,13
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}$	2	0,3041	8,90
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}$	3	0,1796	7,19

Расчет выхода по току

Выход по току:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{ПРАКТ}}}{m_{\text{ТЕОР}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{ПРАКТ}}$ – привес электрода, кг;

$m_{\text{ТЕОР}}$ – масса осадка, выделившегося на электроде, рассчитанная по закону Фарадея, кг.

Закон Фарадея:

$$m = q \cdot I \cdot t_{\text{Э}},$$

I – ток, А;

$t_{\text{Э}}$ – время электролиза, с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Методика измерения величины краевого угла смачиваемости

Определение величины краевого угла смачиваемости проводится по методу «сидячей капли». Приготовленные образцы с осажденным покрытием промываются водой, затем ацетоном, далее на исследуемую поверхность наносится капля электролита, из которого наносили покрытие, постоянного объема ($V = 0,1 \text{ мл}$).

С помощью пучка света, направленного параллельно поверхности, проецируют на экран боковое изображение капли. Через точку, в которой на изображении соприкасались все три фазы, проводится касательная к контуру капли и определяется угол наклона касательной относительно поверхности металла.

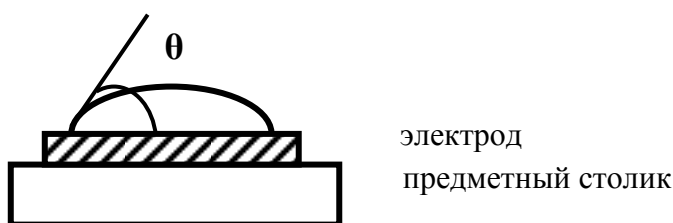


Рисунок 5 - Схема измерения краевого угла смачивания

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Методика измерения коэффициента трения покрытий

Определение коэффициента трения скольжения f покрытия проводится согласно схеме, приведенной на рисунке:

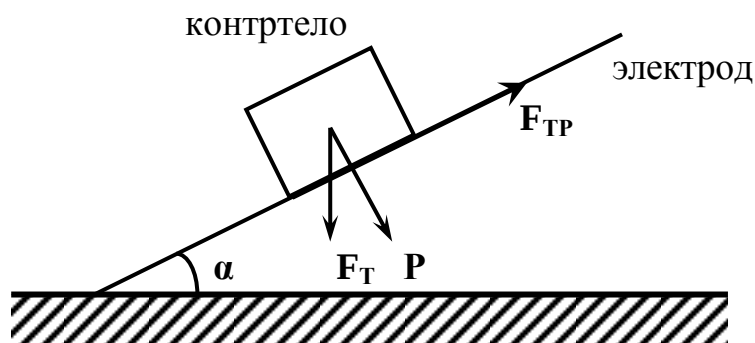


Рисунок 6 - Схема определения коэффициента трения

Величина f рассчитывается по формуле:

$$f = F_{\text{тр}} / P = \text{tg } \alpha,$$

где $F_{\text{тр}}$ – сила трения скольжения;

P – сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность;

$F_{\text{т}}$ – сила тяжести.

В качестве контртела используется стальной образец массой 1 грамм. Коэффициент трения скольжения равен тангенсу угла α , при котором начинается скольжение тела по наклонной плоскости.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Методика определения адгезии

Адгезия полученных осадков оценивается путем нанесения сетки царапин (ГОСТ 9.302-88). На поверхность контролируемого покрытия стальным острием наносится 4 - 6 параллельных линий глубиной до основного металла, на расстоянии 2,0-3,0 мм одна от другой, и 4-6 параллельных линий перпендикулярных первым. На контролируемой поверхности не должно наблюдаться отслаивания покрытия.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Методика коррозионных испытаний

Определение защитной способности полученных покрытий проводится по экспресс - методике (ГОСТ 9.308-85) путем снятия потенциодинамических кривых в 3%-растворе NaCl при скорости развертки $V_p = 4$ мВ/с. Кривые снимаются от бестокового потенциала образца в анодную и катодную сторону до резкого подъема тока. Коррозионная устойчивость образца оценивается по величине области пассивного состояния.

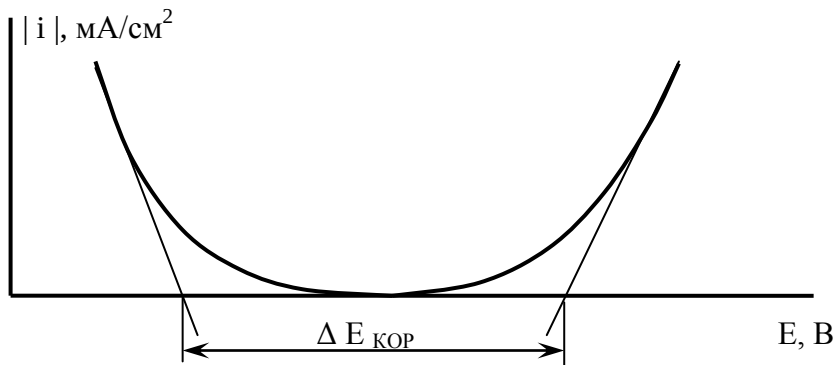


Рисунок 7 - Схема определения области пассивного состояния образца