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

Т.Ю. Ялымова, Н.Д. Соловьева, А.В. Яковлев

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Учебное пособие
для студентов направлений
18.04.01, 18.03.01 – Химическая технология,
18.04.02, 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии,
20.03.01 – Техносферная безопасность, 21.03.01 – Нефтегазовое дело

Энгельс 2024 г.

УДК 544.6, 621.357 (075)
ББК 66.02
Я 52

Я 52, Ялымова Т.Ю., Соловьева Н.Д., Яковлев А.В.: Теоретические и технологические основы получения композиционных электрохимических покрытий: Учебное пособие, перераб. и доп. – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2022. – 60 с.

Рецензенты: Заведующий кафедрой «Химия и химические технологии материалов» СГТУ имени Гагарина Ю.А., д.х.н., профессор А.В. Гороховский;
Заведующий кафедрой «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А, к.т.н., доцент Н.Л. Левкина.

В учебном пособии обобщаются разработки по вопросам получения композиционных электрохимических покрытий, особенностях формирования, структуры и областях применения. Приводится методика приготовления суспензий, получения КЭП, исследования физико-химических свойств КЭП.

Рекомендуется студентам направлений 18.04.01, 18.03.01 – Химическая технология, 18.04.02, 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, 20.03.01 – Техносферная безопасность, 21.03.01 – Нефтегазовое дело

УДК 621.357 (075)
ББК 66.02

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

Пособие издается в авторской редакции

Содержание

Введение…….……4
1. Электроосаждение композиционных покрытий: структура, свойства, области применения……...5
2. Механизм электроосаждения КЭП……8
3. Композиционные электрохимические покрытия с никелевой матрицей…….……....12
4. Композиционные электрохимические покрытия с цинковой матрицей……16
5. Влияние нестационарного тока на структуру и свойства металлических и композиционных электрохимических покрытий……...……...21
6. КЭП Zn – коллоидный графит, полученные в стационарном и реверсивном режимах электролиза……..32
7. Лабораторная работа «Изучение влияния условий электроосаждения на свойства композиционного электрохимического покрытия»……...41
Литература…….....47

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....57
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....58
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....58
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....58
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....59

Введение

В России и за рубежом достаточно успешно развиваются технологии получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) и материалов (КЭМ) [1-72]. Применение КЭП позволяет увеличить срок эксплуатации стальных изделий, заменить дефицитные легированные стали на более дешевые сорта металла. Одним из главных достоинств композиционных покрытий является увеличение износостойкости и защитной способности изделий. Получение композиционных электрохимических материалов и покрытий с заданными свойствами является одним из перспективных направлений науки и техники. Однако широкому применению процесса электроосаждения КЭП в промышленном масштабе препятствует ограниченность сведений о параметрах получения и свойствах композиционных покрытий в стационарном и нестационарном режимах электролиза [12].

В настоящем пособии обобщаются разработки по вопросам получения композиционных электрохимических покрытий, особенностях формирования структуры и областях применения.

1. Электроосаждение композиционных покрытий: структура, свойства, области применения

КЭП − это металлические покрытия, получаемые известными гальваническими методами, но с тем отличием, что вместо обычных гомофазных электролитов используются электролиты-суспензии (или эмульсии), в которых дисперсной фазой являются твердые (реже жидкие) частицы с размерами микрометрового порядка (обычно 0,1-3 мкм). Эти частицы, соосаждаемые при формировании гальванического покрытия, позволяют целенаправленно модифицировать физические и антикоррозионные свойства покрытия или придавать ему новые качества (магнитные, каталитические, фильтрующие свойства, пористость, смазочное действие) [7, 13, 14]. Электролит, представляющий собой суспензию, содержит добавку обычно от 10 до 200 кг/м^3 взвешенных частиц. Одним из требований к частицам второй фазы является их инертность по отношению к электролиту. Малый размер частиц (0,01 − 1,0 мкм) должен обеспечивать низкую скорость седиментации, что позволяет проводить процесс электроосаждения КЭП как при перемешивании, так и в отсутствии его [7, 13-15]. Используя частицы дисперсной фазы различной природы и размеров при получении КЭП, можно модифицировать матрицу для различных целей, в частности повышения прочности покрытий [11]. Практически все вещества дисперсной фазы (ДФ) достаточно легко смешиваются с электролитом и обеспечивают получение КЭП с многими металлами. Исключениями являются порошки веществ твердой смазки: графит, MoS_2, α − BN и электропроводящие частицы (металлы, графит, бориды, карбиды, нитриды d - элементов), для которых требуется предварительное смачивание и растирание с электролитом или его компонентами.

Как установлено в работах Р. С. Сайфуллина [7, 13-15], включение в состав покрытия неметаллической фазы (Al_2O_3, SiC, Cr_3C_2) обеспечивает повышение износостойкости, твердости, сопротивлений к рекристаллизации, коррозионному разрушению. Повышение дисперсности частиц неметаллической фазы с 0,1 до 0,01 мкм позволяет увеличить их содержание в покрытии до 40 об. % при сохранении равномерности распределения по осадку. Важным является тот факт, что наличие неметаллической фазы может повлиять на наводороживание изделий. И. М. Валеевым [12] показано, что включение в никелевое покрытие карбидов (в частности карбида титана) в 2-5 раз снижает наводороживание покрытия. Автор [12] считает, что данный эффект достигается за счет деполяризации электровосстановления никеля. При совместном электроосаждении Ni с TiC снижается внутреннее напряжение покрытия в 5-6 раз по сравнению с никелевым осадком. Коррозионная стойкость КЭП по сравнению с коррозионной стойкостью материала металлической матрицы неоднозначна: например, для КЭП на основе цинка с добавкой частиц электролитического никеля характерна высокая коррозионная стойкость, но использование другого вида никелевого порошка может привести

к увеличению скорости коррозионного разрушения [12]. Среди перспективных композиционных покрытий можно указать Ni – SiC – для нанесения на заготовки при прессовании пластмасс; Ag (Zn, Cd, Sn) – Al_2O_3 (SiO_2, SiC) – как более твердые и износостойкие, чем чистые металлы, сплавы или КЭП на основе хрома при условии поддержания постоянства составов суспензий и покрытий из них [12]. При их использовании возможно существенное повышение скорости осаждения металла за счет динамического воздействия движущихся частиц и получения покрытий с меньшей пористостью и наводораживаемостью, а также сглаженных в процессе осаждения движущимися частицами. Необходимость активирования поверхности анода может также потребовать применения суспензии. При электроосаждении возможно как включение высокодисперсных частиц суспензии в осадок с образованием КЭП, так и получение покрытий без частиц при их размерах, намного превышающих толщину слоя металла. Как уже было отмечено, процесс электроосаждения КЭП проводится при перемешивании. Частицы переносятся к поверхности катода за счет механического перемешивания, а также катофоретически. В результате взаимодействия частиц с поверхностью электрода возрастает его истинная площадь, могут образовываться рыхлые покрытия (например, осадки Ni − графит, Ni − Pd) [12]. Интересным является использование ультразвукового и низкочастотного перемешивания для суспензий и использования многозонных покрытий с различным содержанием второй фазы по толщине и, следовательно, функциональными назначениями отдельных зон [12]. Как показано в [12], для осаждения самых распространенных КЭП (на основе никеля) целесообразнее использовать для предупреждения хрупкости и уменьшения ВН вместо сульфатного сульфаматные электролиты [12]. Продолжающиеся по сегодняшний день работы исследователей по КЭП ориентированы на изучение процессов электроосаждения покрытий на основе из никеля (до ¾ публикаций), химически осажденного сплава никель – фосфор, цинка, сплава цинк – никель, некоторых благородных металлов, кадмия [9-72]. В качестве дисперсной фазы чаще всего применяются α–Al_2O_3, SiC, TiO, графит. Это направление по сути является развитием ранних работ по КЭП, но с использованием более эффективных методов изучения поверхности и структуры покрытий [12]. Особое внимание уделяется коррозионным свойствам в исследовании КЭП и его влиянию на качество покрытия [9-17].

Использование частиц ДФ различной природы и размеров при образовании КЭП позволяет модифицировать металлическую матрицу для получения образцов с различными функциональными характеристиками [15]. Образование композиционных покрытий с нанодисперсными частицами должно обеспечивать более значительное улучшение эксплуатационных характеристик покрытий в сравнении с покрытиями, включающими микрочастицы, даже при малых долях включения первых, благодаря их равномерному распределению в матрице. С помощью диспергирования наночастиц в покрытии можно изменять его твердость, смазывающую

способность, обеспечить получение многофункциональных покрытий с высокими эксплуатационными свойствами, работающих под нагрузкой в экстремальных условиях эксплуатации, с повышенными сплошностью, износостойкостью и жаростойкостью и меньшей шероховатостью, а также меньшим и более стабильным коэффициентом трения [1, 26-27.]. Особенностью поведения наночастиц в растворах электролитов является способность их образовывать коллоидные системы. Коллоидные частицы принимают непосредственное участие в образовании определенной структуры гальванического покрытия. Их осаждение на катоде приводит к существенному отличию свойств гальванических покрытий от металлических компактных металлов. Кристаллические структуры нанообласти отличаются от микрообласти тем, что обладают существенно большей площадью поверхности межфазных границ, благодаря чему возможно формирование материи с измененными свойствами. При равномерном распределении наночастиц по границам зерен можно значительно улучшить коррозионную стойкость гальванических покрытий [3]. С помощью наночастиц можно осаждать покрытия с антиотражающей, антифрикционной и самоочищающейся поверхностью [4], а также изготовливать регулировочные шайбы и термостойкие изделия для автомобилей [5]. Особенно пригодны в качестве нанообьектов частицы из золота, которые не окисляются и не обладают магнитными свойствами. Наночастички алмаза улучшают микротвердость покрытий, оксид алюминия, оксид кремния – уменьшают пористость, увеличивают микротвердость и коррозионную стойкость покрытий [6, 28].

Авторами [43] рассмотрена технология получения композиционных никелевых гальванических покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ) «Таунит». УНТ производятся пиролизом углеводородов с использованием никелевого катализатора и представляют собой длинные полые волокна, состоящие из графеновых слоёв фуллереноподобной конструкции. [73]. Готовый продукт представляет собой сухой сыпучий порошок чёрного цвета, в котором нанотрубки спутаны и образуют агломераты (гранулы) микрометрических размеров и неправильной формы. Для ряда применений целесообразно использовать агломераты, в других случаях — отдельные нанотрубки [73]. Для уменьшения размеров агломератов, а также получения отдельных нанотрубок электролиты никелирования с добавлением ультрадисперсных алмазов обрабатывали ультразвуком на этапе приготовления, такие электролиты сохраняют работоспособность и седиментационную устойчивость в производственных условиях в течение двух лет [73].

2. Механизм электроосаждения КЭП

Механизм включения различных дисперсных частиц при электроосаждении из суспензии имеет свои особенности. Образование КЭП основано на вращивании в катодновыделяющийся металл частиц второй фазы размером от 1 – 10 нм до нескольких микрометров. Этот процесс зависит не только от условий электролиза: температуры, перемешивания, но и от дисперсности, природы и количества частиц. Это позволяет варьировать физикохимические свойства композиционных покрытий [15, 18].

КЭП, по мнению Р.С. Сайфуллина, И.А. Абдуллина [73, 13-15], следует классифицировать как «микрокомпозиции» в отличие от известных макрокомпозиций, содержащих крупные частицы второй фазы, и ультрамикрокомпозиций, которые образуются естественным путем из чистых электролитов и содержащих включения частиц размером менее 0,01 мкм. Электроосаждением или бестоковым процессом образуются гальванические покрытия толщиной 5-20 мкм или гальванопластические материалы толщиной до 1 мм и выше. Гальванопластические материалы обладают повышенной твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью и другими специальными свойствами [12]. Интенсификация процесса образования КЭП обеспечивается:

- путем использования ультразвука и магнитного поля,
- перемешиванием электролита-суспензии,
- нестационарным электрическим режимом,
- использованием густых суспензий для «щелочного» или «тампонного» электроосаждения,
- горизонтальным расположением катода,
- применением предварительной физической или химической обработки дисперсной фазы, в том числе капсулирование электропроводимых частиц [12].

Механизм соосаждения металлов и дисперсных материалов или металлизации частиц является сложным, так как на практике получение композиционных электрохимических покрытий или материалов осуществляется из дисперсных систем, в которых частицы дисперсной фазы отличаются размером от 0,01 до 100 мкм и более. Дисперсная среда может быть как коллоидным раствором, так и тонкой или грубой суспензией [14]. При электроосаждении КЭП возникает множество факторов, которые определяют механизм соосаждения, и, следовательно, он не может быть одинаковым для всех процессов образования композиционных электрохимических покрытий и материалов. Р. С. Сайфуллин [14] предлагает выделить в схеме образования КЭП три основные стадии, которые являются общими при соосаждении частиц с металлом:

- доставка частиц к поверхности катода;
- взаимодействие частиц с поверхностью;
- зарастание частиц на поверхности катода металлической матрицей.

В зависимости от соотношения скоростей указанных стадий будет формироваться состав покрытия [14]. Л. И. Антропов, Ю. Н. Лебединский [8] рассмотрели процесс электроосаждения КЭП, учитывая наличие между частицей дисперсной фазы и поверхностью катода расклинивающего давления (РД) тонких слоев электролита, т.е. силового отталкивающего барьера, который возникает, начиная с расстояния 0,01-1 мкм. Установлено, что при РД покрытие не образуется даже в том случае, когда электрод расположен горизонтально. Меньший размер частиц приводит к большей толщине жидкой прослойки. Рост катодной поляризации и разбавление электролита приводят к уменьшению толщины жидкой прослойки, следовательно, обеспечивают условия для образования КЭП. Чтобы происходило взаимодействие частицы с поверхностью электрода и последующее ее зарастание металлической матрицей, требуется разрыв жидкой прослойки. Этому способствуют растущие зародыши металла [13]. На механизм образования КЭП оказывают большое влияние свойства частиц, в частности их электропроводимость. Установлено [25], что для электропроводящих частиц дисперсной фазы характерен радиальный рост покрытия. В результате увеличивается электрическая емкость поверхности электрода. Анализируя условия, при которых возможно получение мелкозернистых осадков, Р. Сайфуллин [7, 13-15] выделяет следующие:

- наличие или образование в приэлектродном слое малорастворимых соединений или частиц разряжаемого металла;
- обеспечение высокой катодной поляризации;
- малая выравнивающая способность электролита;
- использование нестационарного режима электролиза.

Изучая механизм образования КЭП, исследователь [13] указывает на возможность образования заряда на дисперсных частицах за счет адсорбции на их поверхности катионов осаждаемого металла или ионов водорода. Получив заряд, частицы переносятся к поверхности электрода, взаимодействуют с ней и зарастают металлической матрицей. Данный механизм «не работает» при условии, если поверхность электрода заряжена положительно относительно электролита (примером может служить процесс в сульфатном электролите меднения [15], когда катод адсорбирует анионы даже при их микроколичествах в электролите (например, для хлоридов 10-4 моль/л). В этом случае Cl-адс затрудняют доступ для частиц дисперсной фазы к поверхности катода, уменьшая их адсорбцию и тем самым ингибируя процесс образования покрытий типа $Cu - A1_2O_3$ или $Cu - TiO_2$. Положительно заряженными относительно электролита могут быть также поверхности других благородных металлов при их электроосаждении из не сильно «закомплексованных» электролитов [13]. Согласно литературным данным [13], из трех основных стадий образования КЭП [подвод частиц, закрепление (адсорбция) частиц на поверхности и заращивание ее] чаще всего лимитирующей является стадия заращивания частиц дисперсной фазы

металлом [13]. Наиболее благоприятно получение КЭП при следующих условиях [7] (Рисунок 1):

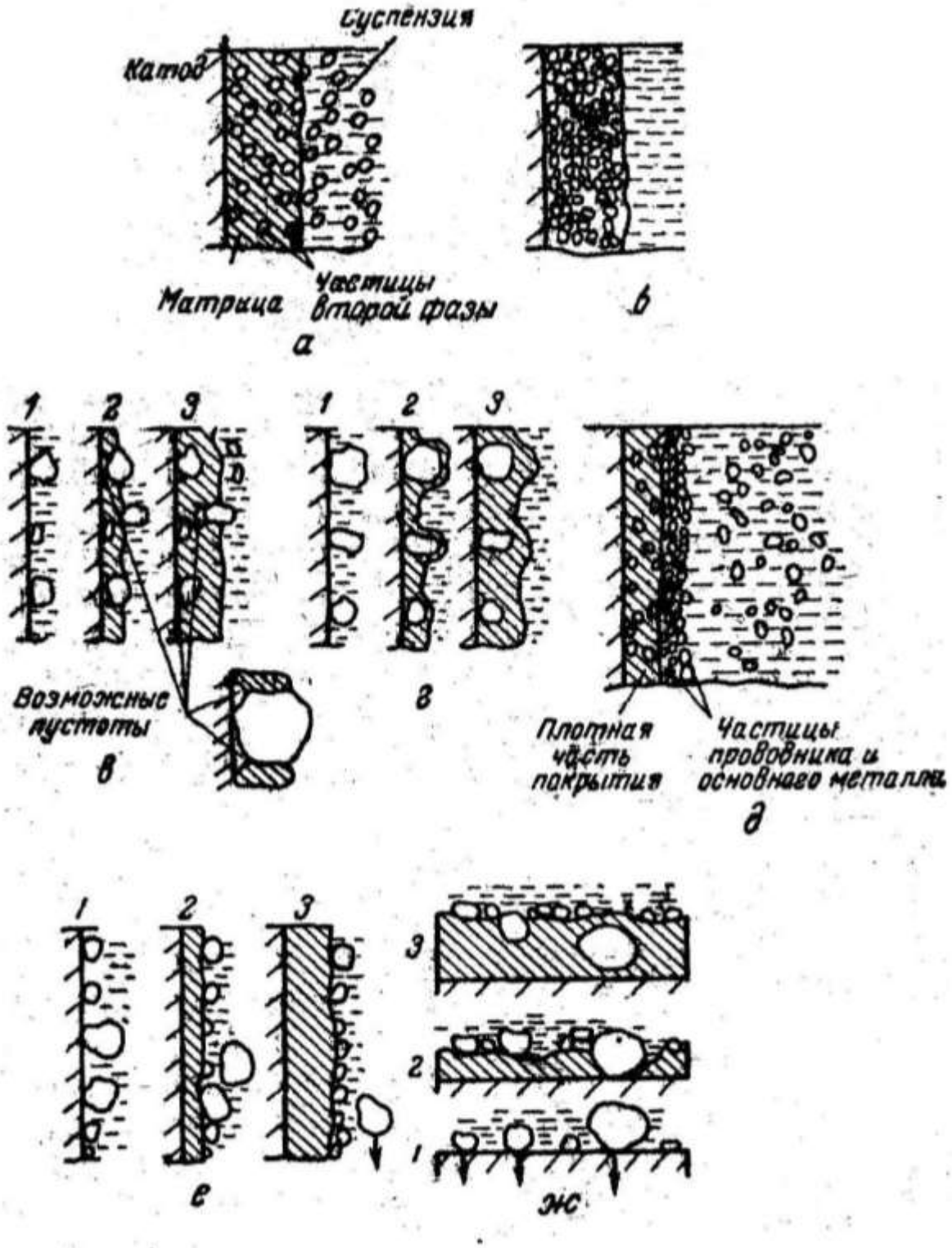

Рисунок 1 [7] - Схемы образования различных видов КЭП а) покрытие теоретического состава, б) покрытие с максимальным количеством включений; в, г) покрытие, содержащие в качестве частиц второй фазы диэлектрик; д) покрытие, содержащее в качестве частиц второй фазы проводники; е) покрытие, выталкивающее частицы врой фазы (на вертикальном катоде); ж) покрытие, выталкивающее частицы второй фазы (на горизонтальном катоде)

При осаждении КЭП актуальной является задача получения заданного содержания дисперсной фазы в покрытии. Известно, что содержание и характер распределения дисперсной фазы в покрытии зависят от большого числа факторов. Установлено [41], что частицы размером менее 2 мкм осаждаются на поверхность катода диффузионно, а более 7 мкм − конвективно.

Авторы [1] установили, что получение КЭП с заданным содержанием дисперсной фазы на внутренних поверхностях деталей машин возможно путём придания электролиту-суспензии вращательного движения с определённой угловой скоростью. По их мнению [42], получение КЭП с содержанием дисперсной фазы больше 20% является нецелесообразным из-за появления в покрытии конгломератов частиц, имеющих низкую прочность. Одним из направлений в создании КЭП является использование электролита, содержащего суспензию полурастворимых порошков, служащих источником ионов металла, легирующего металл матрицы. К числу таких материалов могут быть отнесены оксиды p- и d-элементов [15]. С целью обеспечения получения композиций со строго определенным содержанием веществ и равномерным их распределением в покрытии, а, следовательно, обеспечения его заданных свойств используется прием металлизации исходных порошков (ядер) металлами [2-4, 24, 47, 66-69]. Авторами [13, 37-38] отдается предпочтение электрохимическому методу металлизации порошков. Он обеспечивает заданную толщину металлического слоя. При этом можно осаждать как однослойные, так и многослойные покрытия.

Авторы [18] применили в качестве стимулятора метиленовый зеленый (МЗ), который приводит к повышению содержания ДФ до 1%, а также к уменьшению шероховатости в 1,5 раза и увеличению стойкости покрытий в 2,5 раза по сравнению с контрольными. МЗ способствует образованию мелкозернистого равномерного осадка, что подтверждается исследованиями морфологии покрытий. Микроскопически исследовали влияние ДФ SiO_2 и растворимой добавки МЗ на структуру поверхности покрытий. На рисунке 2 представлены электронно-микроскопические снимки поверхности покрытий.

Авторами [18] обнаружено, что зерна кристаллов КЭП Zn – МЗ − SiO_2 имеют форму пирамиды с размером около 3,5-8 мкм. При введении в электролит только добавки МЗ, зерна кристаллов сильно уменьшились и стали около 1,5 мкм. Зерна не имеют какой-либо выраженной кристаллографической огранки. Кроме того, хорошо виден губчатый характер рельефа поверхности.

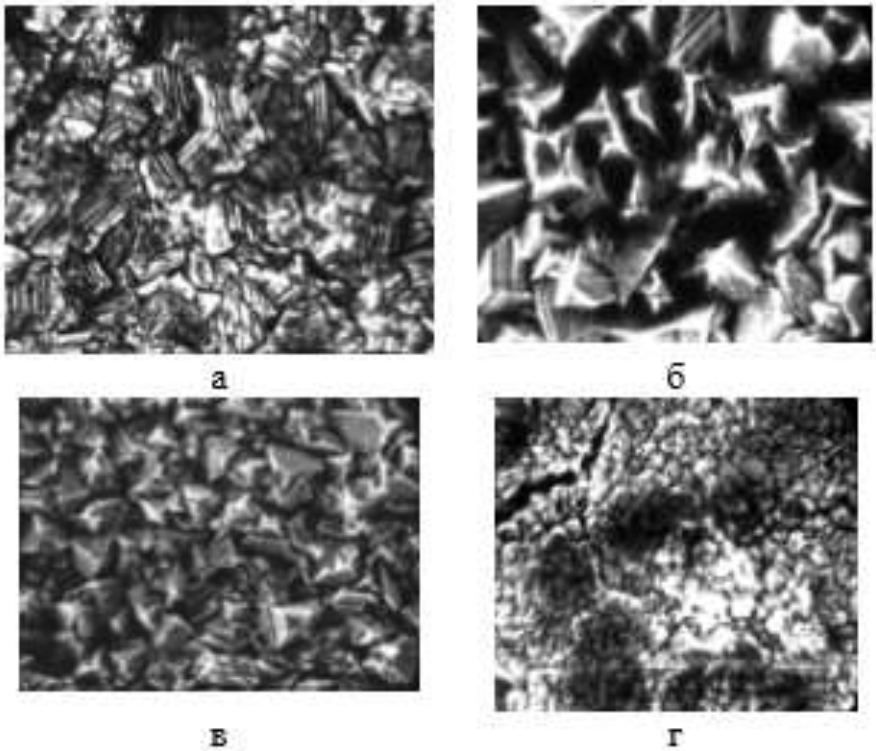

Рисунок 2 [18] – Электронно-микроскопические снимки поверхности цинковых покрытий в зависимости от содержания добавок: а – нет; б – SiO_2; в - SiO_2 + МЗ; г – МЗ. Увеличение 2000×

Анализ литературных данных показал, что процесс образования КЭП является сложным, и соосаждение металлической матрицы с частицами неметаллической фазы не обязательно предполагает наличие у частиц положительного заряда. Этот факт указывает на сложность процесса формирования КЭП и на необходимость учета изменений заряда частиц, их адсорбции, а также осмотического давления, ионного состава электролита за счет электростатического взаимодействия, а также наличия расклинивающего давления слоя жидкости между частицей и твердой поверхностью катода в приэлектродном слое.

3. Композиционные электрохимические покрытия с никелевой матрицей

Стремительно развивающиеся в последние годы технологии получения нанодисперсных материалов [43, 44, 46, 73-80] ставят задачу поиска областей их применения. Одним из возможных направлений использования нанодисперсных материалов является получение наномодифицированных композиционных гальванических покрытий с улучшенными свойствами. Научно-исследовательские работы в этом направлении ведутся различными организациями [24, 43-48] и первые полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности этого направления. Установлено, что при гальваническом соосаждении наноалмазов с хромовыми и никелевыми

покрытиями, а также с покрытиями из благородных металлов [24, 43, 47] улучшаются физико-химические свойства.

Наибольшее распространение среди КЭП получили покрытия с никелевой матрицей [15, 17, 19-22, 26, 29, 33-35, 43-45, 48, 64, 72, 81]. Композиционные покрытия на основе никеля характеризуются высокой твердостью и износостойкостью, устойчивостью в коррозионных средах и хорошим внешним видом. Их применяют для деталей и узлов, работающих в жестких и особо жестких условиях [15]. С никелем легко соосаждаются дисперсные частицы различной природы. Для получения КЭП на основе никеля могут быть использованы практически все известные электролиты, но наиболее часто применяются сульфатно-хлоридный (электролит Уоттса) и сульфаматный [15, 29].

Известно [15, 18, 72], что структура и морфология, а соответственно, и физические свойства композиционных материалов зависят от состава и количества частиц, внедрившихся в металлическую матрицу. Для определения количества частиц в покрытии используются различные современные способы [81]. Одним из таких способов является метод прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии. С помощью этого метода определяли наличие частиц Al_2O_3 с размером 20-40 нм в никелевой матрице, которые условно можно разделить на две группы: крупные (50-340 нм) и мелкие (от 5 до 30 мкм). Частицы находятся чаще всего в виде агломератов (первая группа) и отдельных частиц (вторая группа), расположенных внутри зерен.

Коллективом авторов [18] установлено, что стойкость КЭП с никелевой матрицей с частицами Al_2O_3 (a_m=3-6 масс %) в 3 % растворе NaCl повышается в 2,5-3 раза по сравнению с чистыми никелевыми покрытиями. Микротвердость этих покрытий повышается 1,4 раза в зависимости от количества частиц в покрытиях. Из литературы [15] известно, что покрытия содержащие частицы, особенно микропорядка, имеют на поверхности множество дефектов, приводящих к образованию пористых осадков. Предполагали, что наночастицы будут выравнивать поверхность покрытий, что приведет к получению малопористых покрытий. В работе [15] исследователи вводили в электролит два вида частиц, в частности Al_2O_3 и SiO_2, то есть получали поликомпозиционные покрытия. Такие покрытия обладают улучшенными свойствами по сравнению с моно- и контрольными никелевыми покрытиями. Коррозионная стойкость указанных покрытий увеличивается в 4 раза, пористость уменьшается в 5 раз и шероховатость в 10 раз.

Для получения твердого никелевого покрытия используются электролиты в состав которых входят соли аммония [65]. Частицы меняют характер электрокристаллизации никеля и способствуют образованию мелкокристаллической структуры, что приводит к увеличению их микротвердости. Часто увеличение твердости покрытий приводит к росту их износостойкости. Это явление можно объяснить [71] как повышением износостойкости собственно никеля, так и усилением упрочняющего эффекта частиц Al_2O_3, которые не «утопают» в более твердой матрице.

На рисунке 3а показана структура покрытия, полученного коллективом авторов [43] из электролита Уоттса без добавок, на рис. 2б - из электролита, содержащего 60 мг/л углеродных нанотрубок (УНТ), очищенного от никелевого катализатора. На фотографиях видно, что размер кристаллов наномодифицированного никелевого покрытия существенно меньше, чем размер кристаллов обычного никелевого покрытия. По мнению авторов [43], мелкокристаллическая структура и обеспечивает увеличение микротвёрдости покрытия.

Экспериментально установлено [43] увеличение микротвёрдости и снижение пористости для никелевых покрытий наномодифицированных наноуглеродным материалом «Таунит». Высказано предположение, что эти показатели изменяются за счёт совершенствования структуры никелевого покрытия в результате воздействия на него наноуглеродных трубок в процессе осаждения. Указанные эффекты улучшения свойств покрытий проявляются при малых концентрациях наноматериала «Таунит» (0,05-0,08 г/л) в электролите [43]. Определяющее влияние на свойства и структуру КЭП в первую очередь оказывают природа и размеры частиц дисперсной фазы. По данным авторов [48], КЭП на основе никеля с включением углеродных наноматериалов обладают развитой поверхностью и проявляют высокую активность к реакциям выделения водорода и кислорода.

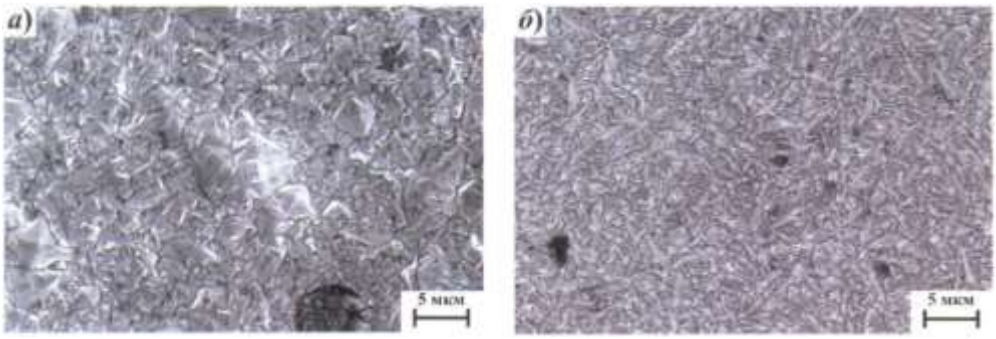

Рисунок 3 – Микроструктура никелевых покрытий, полученных из:
а) исходного электролита Уоттса; 6) электролита, модифицированного УНТ (0,06 г/л)

Хорошо известно, что структура и морфология, а соответственно, и механические свойства композитных материалов зависят от количества частиц, внедрившихся в металлическую матрицу. Авторами [72] показано, как наложение импульсного тока влияет на концентрацию частиц SiC микронного размера в никелевой матрице. Следует отметить, что в осадках, полученных с помощью постоянного тока, содержание SiC достигает 1-3 мас. %, в то время как применение специальных условий импульсного тока приводит к росту этой величины до 22 мас. %. У покрытий из Ni/SiC − композитов, осажденных как на постоянном, так и на импульсном токе, микротвердость по Виккерсу выше, чем у осадков чистого никеля, полученных при таких же условиях. Это повышение

микротвердости, помимо упрочнения, обусловленного твердостью самой армирующей фазы, можно объяснить влиянием двух факторов, а именно, уменьшением размера зерна и структурным модифицированием кристаллитов никеля, что проявляется в смене преимущественной ориентации [72].

Что касается влияния размера частиц на микротвердость, несомненно, что наивысшая микротвердость наблюдается у $Ni_{нано}$ − SiC − композитов. Известно, что твердость металлических матриц композитов зависит от доли и размера частиц дисперсной фазы, не говоря уже о механических характеристиках матрицы, частиц и границ раздела. В общем случае из проведенных исследований следует, что микротвердость Ni/SiC − композитов возрастает с ростом количества частиц SiC в осадке. Согласно данным [72] это справедливо только для случая, когда частицы имеют одинаковый размер. Более того, величина микротвердости по Виккерсу сильно зависит от размера внедрившихся частиц, причем наноразмерные частицы позволяют достичь более высокой микротвердости по Виккерсу, чем у $Ni_{микро}$ – SiC − осадков, при более низком объемном проценте SiC в осадке. Этот результат подчеркивает важность рассмотрения не только объемного процента внедрившихся частиц при сравнении влияния размера частиц на соосаждение, но и «плотности внедрения» этих частиц. В этом случае разница в четыре порядка величины в числе частиц в покрытиях $Ni_{микро}$ – SiC − и $Ni_{нано}$ − SiC может быть учтена при объяснении более высокой микротвердости по Виккерсу у последнего композиционного покрытия. Следует отметить общую тенденцию, что при постоянном размере частиц SiC с увеличением их числа в покрытии микротвердость растет, и наивысшее ее значение наблюдается для покрытий, полученных при низкой скважности (10%) (скважность импульсов = $T_{on}(T_{on} + T_{off})$, где T_{on} − продолжительность импульса, а T_{off} − пауза между импульсами); при этом достигается самая высокая объемная концентрация внедрившихся частиц: 16,2 и 4,7 об. % соответственно, для микро- и нанокомпозитных осадков [73].

Получены композиционные электрохимические покрытия на основе никеля с коллоидным графитом в качестве дисперсной фазы [64]. Как считают авторы [64], введение коллоидного графита в электролит никелирования облегчает процесс электроосаждения и способствует формированию КЭП. Входя в состав гальванических осадков, коллоидный графит оказывает определяющее влияние на их структуру и трибологические свойства. В случае КЭП никель – графит коэффициент трения композиционных покрытий уменьшается вдвое по сравнению с чистым никелем. Это связано с тем, что частицы коллоидного графита, которые при электроосаждении входят в состав покрытия, выполняют функцию сухой смазки [64].

4. Композиционные электрохимические покрытия с цинковой матрицей

Интерес к композиционным электрохимическим покрытиям с цинковой матрицей связан с тем, что они обладают улучшенными физико-химическими свойствами, такими как повышенная коррозионная стойкость покрытий, микротвердость, меньший коэффициент трения и др., кроме того имеется возможность уменьшения технологических операций при электроосаждении покрытий, повышения экологичности производства.

С учетом влияния перечисленных выше факторов на процессы получения композиционных покрытий, теоретически можно предположить, что имеется возможность получения КЭП различной комбинации металлическая составляющая - неметаллическая фаза. Известны случаи получения КЭП Zn – углеродный материал: КЭП Zn – ультрадисперсный алмаз [9], Zn – зольная пыль [10], цинковые слои с наночастицами карбида кремния [11], Zn – Ni – коллоидный графит [49] и др.

Композиционные покрытия представляют собой металлическую матрицу, в данном случае, из цинка, содержащую дисперсную фазу, в частности, твердые и сверхтвердые частицы. Такие покрытия, как правило, обладают повышенными физико-механическими характеристиками. В ряде случаев уменьшается прочность и увеличиваются антикорррозионные свойства. Наиболее широкое распространение получили покрытия, в которых эти характеристики определяет, в основном, дисперсная фаза, а металл только связывает дисперсные частицы между собой и поверхностью изделия. По данным немецкой фирмы «Gramm Technik» дисперсное упрочнение и усиление коррозионной стойкости (никеля, олова, свинца, хрома, золота, серебра и рутения) за счет использования мелкодисперсных частиц твердых материалов-наполнителей (SiC, B_4C, Si_3N_4 или алмазы (природные или статического синтеза)) определяются количеством и размерами вводимых твердых частиц [9]. Между обоими факторами существует определенная взаимосвязь:

1) чем меньше размер частиц, тем покрытие тверже;

2) при слишком крупном размере частиц снижается процент их содержания в матрице, а это означает снижение вышеописанных параметров.

При этом оптимальным считается процент содержания твердых частиц 10-25% в матрице при их размере 1-5 мкм. Для эффективной коррозионной защиты в зависимости от области применения металла и наполнителя рекомендуется толщина слоя в 10-50 мкм. По данным [82-84], физико-химические, механические и антикоррозионные свойства различных композиционных покрытий достигают максимальных значений при содержании дисперсной фазы 5-10% (об.) и при уменьшении размера частиц этой фазы до 0,5 мкм. Принято считать, что дальнейшее уменьшение размеров частиц ведет к уменьшению их содержания в покрытии и, как следствие, к ухудшению качества покрытий. Например, если при осаждении из слабокислых электролитов цинкования в композиционные электрохимические покрытия

включается до 20% второй фазы, то коррозионная стойкость этих покрытий не будет отличаться от чистого Zn-покрытия [82-84, 51].

Как правило, композиционные покрытия с диспергированными в них частицами получают методом осаждения из электролитов, содержащих соль осаждаемого металла и дисперсную фазу. Состав электролита и свойства дисперсной фазы, в том числе размер, природа, устойчивость частиц к седиментации и коагуляции, определяют качество получаемого покрытия. Необходимым требованием, предъявляемым к дисперсным частицам, является также их химическая стойкость в применяемых электролитах. Наиболее приемлемым для агрессивных электролитов цинкования являются алмазные частицы [9].

Композиционные электрохимические покрытия с цинковой матрицей осаждают в основном из кислого (сульфатного) и щелочного (цинкатного) электролитов (Таблица 1) [7].

Таблица 1 [7] - Составы и режимы электроосаждения КЭП

Компоненты	Концентрация компонентов, г/л	
	сульфатный электролит	цинкатный электролит
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	310	16
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	75	–
$A1_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	30	–
КОН	–	220
Sn	–	0,3

Электролиз из сульфатного электролита проводят при 25^0С и $i_к$=0,5 кА/м^2; из цинкатного – при 50^0С и $i_к$ = 0,4 кА/м^2. Необходимо следить за тем, чтобы в ванну не попадали вещества, которые по отношению к цинку являются катодами, например сурьма или висмут, так как в этом случае образуются покрытия с пониженной (в 1,5-2 раза) коррозионной стойкостью в кислоте и воде [7].

Повысить твердость цинкового покрытия до 500 МПа можно путем осаждения КЭП на его основе в сульфатном электролите, в котором в качестве неметаллической фазы используют корунд при содержании 0,4-0,6 % (масс.) [7, 13, 15, 25]. Применение порошка никеля в цинкатном электролите позволяет получить коррозионностойкие покрытия. Это объясняется тем, что частицы никеля обладают экранирующим действием по отношению к матрице. При этом снижается расход никеля, так как обычно коррозионностойкие покрытия получают гальваническим осаждением чистого сплава Zn – Ni с содержанием никеля 18-20 % [24].

Кроме того, известны случаи получения покрытия на основе цинка с включениями полимерных частиц (капрон и полиамид-548) [65]. Установлено [65], что введение в состав покрытия капрона в количестве 0,9–3,1% (масс.) повышает стойкость покрытия к действию кислот в 1,5 раза по сравнению с чистым цинковым). Введение полиамида-548 обеспечивает повышение твердости покрытия, однако при этом снижается его кислотостойкость.

При переходе от сульфатных электролитов к комплексным, в частности этилендиаминовым наблюдается изменение структуры электроосажденного цинка [8]. Особые свойства КЭП в значительной мере связаны с их структурно – морфологическими характеристиками. По мнению авторов [8], применение комплексного электролита для осаждения композиционных покрытий должно непосредственно отражаться на их структуре. В работе Р.С. Сайфуллина и Р.Е. Фоминой [25] исследована кинетика начальных стадий формирования КЭП на основе цинка на монокристаллических электродах. Зафиксировано изменение концентрации этилендиаминовых комплексов цинка в присутствии дисперсной фазы TiO_2 (дисперсность 0,5-3 мкм). Полученные вольтамперограммы электровосстановления этилендиаминовых комплексов цинка на гранях его монокристалла свидетельствуют, что при разряде этилендиаминовых комплексов цинка проявляется кристаллографический эффект, который наблюдается при электровосстановлении акваионов.

Авторами [7] установлено, что комплексные ионы цинка способны адсорбироваться на поверхности дисперсных частиц. Это обеспечивает наличие на них заряда и включение их в катодный осадок. Адсорбционно–электростатическое взаимодействие частиц TiO_2 с катодом в большей мере относится к фракциям малых размеров. Это способствует большему включению их в осадок. Для КЭП на основе цинка с TiO_2 характерно формирование однородных покрытий с улучшенными физико-механическими характеристиками [7].

Для получения более корррозионностойких и при этом легкообрабатываемых композиционных цинковых покрытий в электролит цинкования вносят: не растворимые в электролите неорганические оксиды, металлические мелкодисперсные частицы, водонерастворимые материалы различного вида [9].

Большое число разработок основано на внесении в электролит цинкования инертного наполнителя на основе кремния − это кремнийсодержащие соединения, силиконовое масло и, конечно, двуокись кремния [18].

В работе Р.С. Сайфуллина с сотрудниками [50] исследовано влияние ряда добавок (металлов и неметаллических частиц) к фторборатным, сульфатным и щелочным электролитам цинкования. Толщина покрытия исследовалась от 5 до 50 мкм. Корунд (Al_2O_3) марок М7 (3-7 мкм) и М 14 (7-14 мкм) вводился в сульфатный и щелочной электролиты в пределах от 10 до 200 г/л [50]. Полученные цинк-корундовые покрытия по внешнему виду практически не отличались от цинковых образцов. Содержание в покрытии корунда составляло

от 0,2 до 1,2%. При этом микротвердость их повышалась на 25-30% [50]. Авторами [9] предложен способ получения композиционного покрытия на основе цинка, который позволяет получать покрытия с повышенными антикоррозионными свойствами при малом расходе не растворимых в электролите ультрадисперсных частиц по простой технологии. В качестве твердых частиц используют ультрадисперсные алмазы с размером частиц 0,001 - 0,120 мкм в количестве 0,5-30 г/л [9]. Ультрадисперсные алмазы УДА (или иначе – кластерные) − это сферические или овальные неабразивные частицы. В настоящее время синтез УДА производится чаще всего путем подрыва специально подготовленных зарядов из смесевых составов тротил-гексоген во взрывных камерах, наполненных неокислительной средой [78]. В суспензии агрегаты УДА могут иметь размер до 50 нм (0,05 мкм) при условии специальной обработки. Средний размер индивидуальных кристалликов алмаза 4-6 нм (0,004-0,006 мкм), обычно их размер укладывается в диапазон от 1 до 120 нм (0,001-0,120 мкм) [78].

Авторам [9], помимо многократного усиления антикоррозионных свойств, удалось увеличить микротвердость покрытия Zn-УДА. УДА, в отличие от любых других мелкодисперсных порошков, являются не столько наполнителями или второй фазой, сколько специфическим структурообразующим агентом в процессе электрокристаллизации цинка. В силу малого размера частиц и их невысокого содержания в покрытии (0,5-1,5%) существенное повышение антикоррозионных свойств и микротвердости Zn – УДА − покрытие не может быть связано с твердостью алмаза.

Данные [9] показывают, что по сравнению с цинковым покрытием без УДА введение последнего в цинковую матрицу увеличивает коррозионную стойкость в 2,3 раза. Если цинковое покрытие подвергнуть хроматированию, то коррозионная стойкость цинк – УДА − пленки возрастает соответственно в 3,3 раза, а если вместо хроматирования использовать фосфатирование − в 4,6 раза. Сравнительные испытания в данном случае показали, что скорость коррозии хроматированных цинк − алмазных покрытий приближается к скорости коррозии хроматированных кадмиевых покрытий, а скорость коррозии фосфатированных цинк − алмазных покрытий даже меньше, чем скорость коррозии фосфатированных кадмиевых покрытий.

Помимо существенного улучшения антикоррозионных свойств увеличивается и микротвердость цинк-алмазных покрытий: микротвердость увеличивается на 23-30 % в области оптимальных значений концентрации УДА в электролите.

В работе [11] представлены результаты по нанесению композиционных электрохимических покрытий с матрицами из цинка, содержащие наночастицы карбида кремния (SiC). При этом авторы установили, что частицы SiC повышают стойкость цинковых покрытий в растворе NaCl, также увеличивается их микротвердость. Кроме того, авторы сделали вывод о том, что на эксплуатационные характеристики Zn − КЭП влияет предварительная обработка покрытий.

Для осаждения КЭП на основе цинка авторы [51] в качестве дисперсной фазы использовали оксид кремния (аэросил 300), обладающий высокой удельной поверхностью (300 $м^2/г$) и малым размером частиц (10 нм). В качестве положительного влияния отмечено выравнивание микрорельефа поверхности образцов. Выявленный характер изменения микрорельефа поверхности может оказать влияние и на другие характеристики покрытий, в частности, на их коррозионную стойкость. Таким образом, в присутствии дисперсной фазы могут быть получены покрытия, обладающие более высокой коррозионной стойкостью, чем осадки, не содержащие дисперсную фазу [51].

При наличии частиц SiO_2 5-50 $г/дм^3$ в сульфатном электролите цинкования их содержание в покрытиях составляет 0,2-1,0 масс. %. Введение в электролит некоторых растворимых добавок способствует включению частиц в покрытие. Такие добавки называются стимуляторами образования КЭП. В работе [37] в качестве таких добавок использовали водорастворимый полимер катионного типа марки ВПК − 402 и тиомочевину. Эти добавки увеличивают количество включений ДФ до 0,6 и 1,3 мас. %, соответственно, при концентрации частиц в электролите 15 $г/дм^3$. С целью выяснения влияния растворимых добавок и ДФ на химическую стойкость покрытий было изучено поведение цинковых покрытий в 3 % растворе NaCl. Выявлено, что частицы SiO_2 понижает стойкость покрытий в 1,5 раза. Вероятно, это происходит из-за увеличения количества дефектов в кристаллической решетке. Введение тиомочивины и ВПК приводит к получению гладких мелко кристаллических покрытий. КЭП Zn − ВПК – SiO_2 – NH_2CSNH_2 являются более стойкими по сравнению с контрольными цинковым покрытием в 6 раз. Таким образом, авторы [37] выявили, что предварительная обработка частиц влияет на включение их в покрытия; введение в цинковый электролит ВПК и тиомочивины приводит к повышению стойкости цинковых покрытий в 6 раз.

5. Влияние нестационарного тока на структуру и свойства металлических и композиционных электрохимических покрытий

В течение нескольких десятилетий большое число исследований было направлено на выяснение влияния параметров электроосаждения (состав электролитической ванны, перемешивание, присутствие добавок, температура, pH, плотность тока, режим поляризации) и, для случая осаждения композиционных покрытий, условий армирования (тип, размер, концентрация дисперсных частиц в ванне) на структуру, морфологию и свойства покрытий. Значительное число публикаций показывает, что микроструктуру и свойства чистых покрытий можно модифицировать использованием нестационарных видов тока различных форм [85-115]. В случае композиционных покрытий применение нестационарного электролиза позволяет получать мелкокристаллические покрытия, содержащие большее количество армирующих частиц, равномерно распределенными и внедренными в металлическую матрицу [86].

Основоположниками применения нестационарного электролиза в гальванотехнике являются А. К. Кривцов, А.М. Озеров, А.Т. Ваграмян, К.М. Горбунова, А.А. Сутягина, Т.Н. Кудрявцев, Р.Ю. Бек, М.А. Лошкарев, В.Б. Косов, А.И. Левин и другие советские и зарубежные ученые.

В России одним из первых начал научную работу в этом актуальном направлении Александр Михайлович Озеров. В написанной им в соавторстве первой в СССР монографии по вопросам нестационарного электролиза [89] представлены его собственные исследования и обобщенные работы.

Данное направление привлекает внимание зарубежных и российских ученых [85-115].

В настоящее время каждое из направлений гальваностегии – традиционное, классическое, т.е. с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ), и новое, т.е. импульсный электролиз, − развиваются независимыми путями. Однако импульсные режимы электролиза в сочетании с ПАВ открывают широкие перспективы управления электродными процессами при электроосаждении металлов и сплавов [90-92].

Использование импульсного тока позволяет при всех прочих равных условиях вводить более простые, менее дефицитные ПАВ или же, в крайнем случае, использовать растворы с меньшей концентрацией дефицитных материалов. В частности установлено, что при цинковании в слабокислом хлористо-аммониевом электролите на импульсном токе введение добавок больше 75 % нормы не целесообразно ни с позиций блескообразования, ни с позиций структуры и свойств осадков. Авторы [91] объясняют полученный эффект тем, что импульсный ток определенных параметров обеспечивает определенную эффективную с позиции блескообразования степень заполнения поверхности электрода добавкой.

Практическое внедрение импульсных технологий [85, 95] показывает, что в связи с тем, что возрастают требования по использованию в электролитах ПАВ, нестационарный режим электролиза – это перспективный и надежный способ, отличающийся простотой и эффективностью управления структурой и свойствами гальванопокрытий, интенсификацией процесса электроосаждения по сравнению с постоянным током [85].

Программные режимы позволяют также увеличить адгезионную прочность вследствие того, что создающийся на катоде развитый рельеф поверхности за счет высокочастотной пачки импульсов благоприятно сказывается на сцеплении с основой, уменьшается пористость осадков [97].

Наиболее простые примеры импульсных режимов представлены на рисунках 4 и 5 [85, 95].

1) Импульсный режим - прямоугольные (или близкие к прямоугольным) импульсы тока чередуются с паузами, при этом длительность импульса, как правило, меньше длительности паузы, а плотность тока в импульсе выше плотности постоянного тока, применяемого для того же процесса (Рисунок 4 а) с этим связана возможность получения нанокристаллических покрытий;

2) Постоянный ток с импульсами тока более высокой плотности (Рисунок 4б). Давно известно, что, применяя повышенную плотность тока в первый период электроосаждения («толчок тока»), можно улучшить сцепление осадка с основой и снизить его пористость.

3) Реверсивный режим - прямоугольные импульсы тока чередуются с анодными импульсами, при этом количество электричества (произведение $i_к \cdot t_к$), прошедшее в катодный период, существенно больше количества электричества, прошедшего в анодный период ($i_a \cdot t_a$) (Рисунок 5а). При реверсировании тока можно получить блестящие осадки в отсутствии специально вводимых блескообразователей.

4) Ток с паузой и обратным импульсом (Рисунок 5б). После прямого импульса и паузы следует обратный импульс тока (т.е. осадок в это время может частично растворяться).

5) Периодический ток сложной формы (при лабораторных исследованиях современная техника позволяет получать практически любые зависимости i – t и E – t, т.е. любые зависимости тока и потенциала). Катодный импульс состоит из пачки очень коротких импульсов с короткими паузами между ними, а после пачки катодных импульсов следует анодный импульс (Рисунок 5в). Возможно также наложение переменного тока на постоянный.

В области нестационарных режимов развивается электролиз с фиксированными значениями (в течение процесса нанесения покрытия) параметрами поляризующих импульсов. Перед исследователями и технологами стоит задача по выявлению наиболее оптимальных форм поляризующего тока с фиксированными в процессе электролиза параметрами [95, 97].

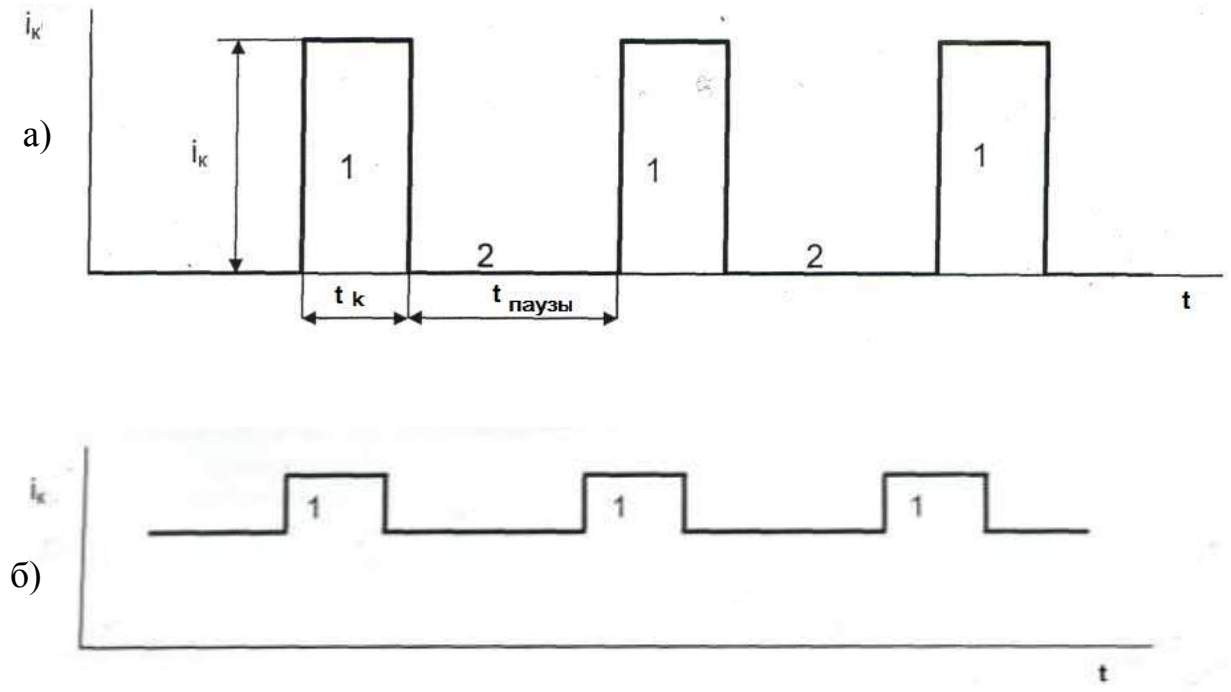

Рисунок 4 [85] − Режимы импульсного электролиза а - импульсный ток; б − постоянный ток с импульсами – толчками; 1 − катодные импульсы, 2 – паузы

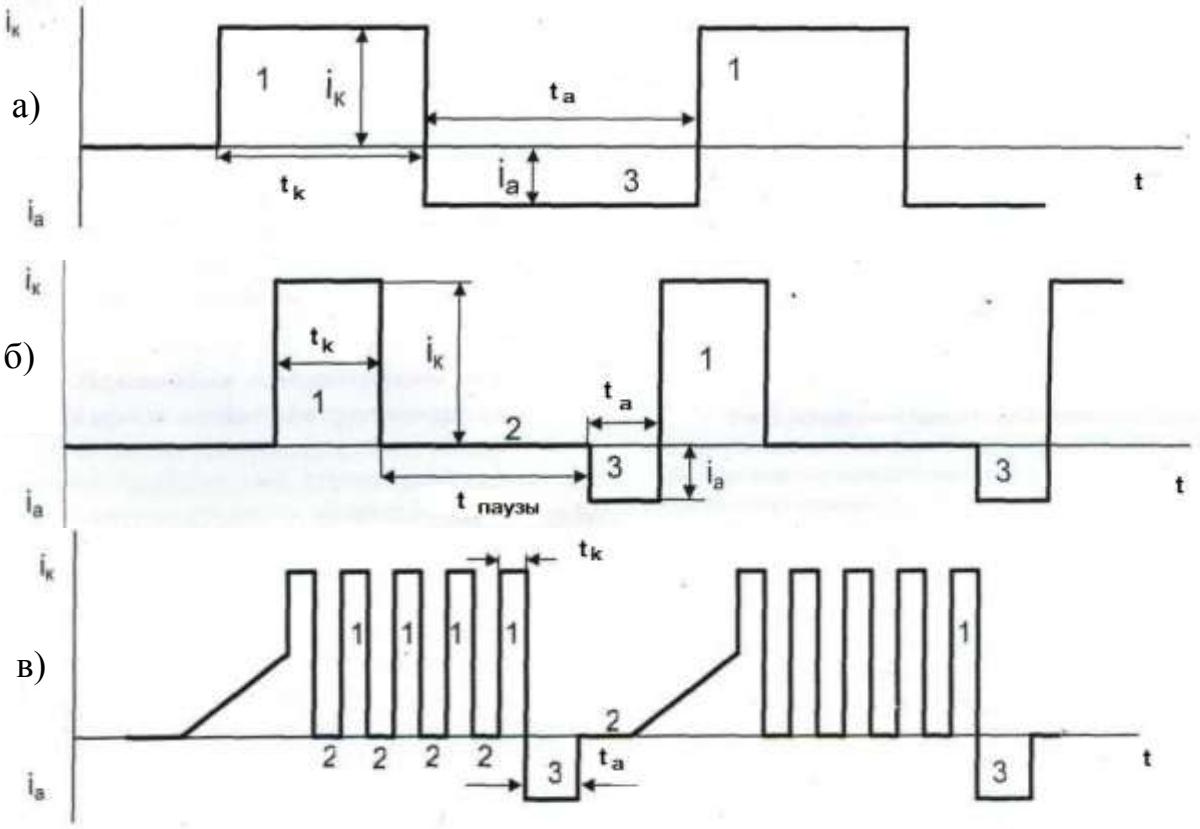

Рисунок 5 [85] − Виды реверсивного электролиза а - реверсивный ток; б − импульсный ток с паузами и анодными импульсами; в − сложный импульсно-реверсивный ток. 1 − катодные импульсы, 2 − паузы, 3 − анодные импульсы

Мгновенные импульсы тока в совокупности с высокими амплитудами (до 10 А/дм^2 в обратном импульсе) обусловливают существенную нестационарность электродных процессов, которая приводит к перераспределению центров кристаллизации и растущих граней кристаллов, что влияет на структуру и свойства покрытий (этому способствует чередование на катоде реакций разряда и ионизации) [96]. Авторы [96] отмечают, что применение нестационарных токов оказывает значительное влияние на образование и рост кристаллов, а также положительно отражается на основных физико-механических свойствах покрытий.

При использовании нестационарных режимов удается получать более чистые осадки, менее пористые, равномерно распределенные по поверхности катода, обладающие более высокой коррозионной стойкостью и защитной способностью, повышенной микротвердостью, кроме того с большей скоростью их нанесения [85, 86, 88-99]. Улучшение свойств металлов, электроосажденных на импульсном токе, связывается со многими факторами, главными из которых являются химическая чистота и структура покрытий. Основным структурным изменением, приводящим к улучшению свойств осадков, полученных на импульсном токе, является уменьшение среднего размера зерен электролитических покрытий [92, 96].

Известно [85], что протекание электродных реакций связано с переносом заряда через поверхность раздела двух фаз. Скорость переноса заряда зависит от физико-химических свойств, составляющих пары «металл – электролит», от разности электродных потенциалов между ними, которая связана с поверхностным натяжением металлического электрода. Поверхностное натяжение непосредственно откликается на скачок потенциала. Заметное изменение поверхностного натяжения обеспечивается очень малым расходом энергии на изменение состояния межфазного слоя. Изменению потенциала во времени отвечает вполне определенное изменение объемного заряда.

Заряжение поверхности металлического электрода может происходить мгновенно, однако нужно определенное время на формирование соответствующего объемного заряда со стороны электролита, которое может быть соизмеримо с длительностью импульсного тока. Следовательно, для направленного воздействия на протекание электродных процессов, а через них на достигаемый технологический эффект (структуру и свойства гальванических покрытий, локализацию и точность электрохимической обработки и т.д.) необходимо задавать параметры импульсов [95].

Основными параметрами, характеризующими процесс электроосаждения, являются величины количества электричества, затрачиваемого во время катодных (прямых) ($Q_k = i_k \times t_к$) и анодных (обратных) импульсов ($Q_a = i_a \times t_a$). Плотность катодного тока (i_k) в импульсе, как правило, выше, чем при поляризации постоянным током. Известны случаи практического применения токов, плотность которых в 2-100 раз превышает предельную диффузионную. При этом с ростом плотности такого тока необходимо сокращать длительность его импульсов. В случае постоянного тока на предельной диффузионной плотности ($i_д$) (или даже при i_k более 1/2 $i_д$) вести процесс осаждения

компактного металла не представляется возможным: быстро развивается шероховатость поверхности, а при использовании импульсного или реверсивного режима возможно на максимально допустимой плотности тока (i_k = 1/2 $i_д$) и при больших значениях [85].

С повышением i_a скорость активного растворения возрастает, что приводит к удалению примесных атомов (в частности водорода) с поверхности растущих кристаллов металла. Степень структурного совершенства электроосажденного металла зависит от соотношения длительности катодной поляризации и паузы, от соотношения длительности катодной и анодной поляризации, а также и величины i_k и i_a, возрастает с увеличением величины анодной составляющей плотности периодического тока. Начальная концентрация ионов металла в приэлектродном слое восстанавливается [85].

Следует отметить, что интенсификация процесса при использовании нестационарных форм тока связана с увеличением i_k в импульсе.

После катодного импульса концентрация ионов разряжающегося металла у поверхности катода сильно падает, что приводит к росту перенапряжения, и в результате этого изменяются условия образования новых кристаллических зародышей. При том же общем количестве осажденного металла число зародышей при импульсном режиме оказывается существенно больше. В результате кристаллы осадка получаются тем более мелкими, чем выше импульс катодного тока при постоянном количестве электричества ($Q = i \times t$) в нем. А мелкозернистые осадки обладают более высокой твердостью, пластичны и обычно имеют более низкие внутренние напряжения, менее пористы и т.д.

Ю.Д. Гамбург [85] отмечает еще несколько особенностей нестационарного электролиза. Во время паузы или анодного импульса может изменяться действие добавок блескообразователей и смачивателей, так как оно зависит от потенциала катода. Поэтому некоторые вещества, используемые при постоянном токе, могут оказаться неэффективными в импульсных режимах или при реверсивном токе (и наоборот). Кроме того, применение анодных импульсов даже небольшой амплитуды, в отличие от постоянного тока или режима импульс − пауза, иногда оказывается очень эффективным с точки зрения получения гладких осадков с минимумом дефектов кристаллической структуры. По-видимому, анодным импульсом растворяются наиболее активные (т.е. дефектные), а также выступающие (геометрически) участки поверхности. Если в течение катодного периода возникли выступы, способные при дальнейшем росте сформировать дендриты, то именно они растворяются в первую очередь.

Использование реверсивного тока позволяет повысить равномерность микро− и макрораспределения тока и металла по поверхности электрода по сравнению с постоянным током. Это оказывается возможным, если анодное распределение менее равномерно. Теоретически удалось показать, что более высокая поляризуемость в катодный период, чем в анодный, является условием, при котором реверсивный ток может обеспечить более равномерное распределение [88].

Величина катодного выхода по току в импульсных режимах зависит от соотношения плотностей тока выделения металла и водорода во время катодного импульса, от величины тока и потенциала во время анодного импульса. Как правило, выход по току в импульсных режимах меньше, чем при стационарном токе, особенно при повышении амплитуды импульсов. Причина этого состоит в том, что [85]:

- побочный процесс выделения водорода (и, возможно, некоторые другие побочные процессы) ускоряется в большей степени, чем целевой процесс выделения металла;
- выход по току может снизиться и в результате усиления ингибирования (затруднения) процесса электроосаждения под действием добавок поверхностно-активных веществ.

Поглощение осадком водорода нередко уменьшается, так как часть включенного водорода во время паузы и/или анодного импульса успевает выйти из осадка. В ряде случаев при импульсном и реверсивном токах наблюдалось аномально сильное снижение концентрации примесей в осадках по сравнению с постоянным током. Это может быть связано с тем, что в условиях высоких импульсных плотностей тока развивается повышенное кристаллизационное давление, в результате чего адсорбированные молекулы примеси оттесняются фронтом растущего кристалла [85, 96, 99].

Более высокая чистота осадков является одной из причин их меньшей дефектности, что также неоднократно наблюдалось при импульсном и реверсивном токах. В целом микроструктура и содержание несовершенств кристаллической решетки могут сложным образом зависеть от импульсного режима осаждения. С одной стороны, более высокие перенапряжения во время катодного импульса приводят к уменьшению размеров зерен, и, следовательно, к возрастанию доли дефектного материала межзеренных границ, возрастанию плотности дислокаций, составляющих эти границы, к возникновению точечных дефектов. С другой стороны, вследствие более высокой чистоты металла очень быстро происходят процессы упорядочения растущих кристаллов, и случайно возникшие дефекты могут быстро исчезать еще в процессе электроосаждения. Этому могут дополнительно способствовать паузы тока, во время которых также может проходить упорядочение кристаллической решетки [85, 96, 99].

В результате действия указанных противоположных тенденций заранее предсказать характер влияния импульсного или иного режима электроосаждения на микроструктуру металла обычно оказывается затруднительно.

Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что раскрывается ряд новых технологических возможностей катодного электролиза при изменении параметра импульсов тока:

- управление выходом по току в процессе электроосаждения металлов при неизменной амплитудной плотности тока в импульсе;
- управление структурой, а следовательно и свойствами покрытий, вследствие изменения в широком диапазоне величины поляризации, достигаемой за время импульсов тока, так как потенциал границы раздела

металл – электролит, величина ее емкости и поверхностное натяжение – термодинамически связанные величины [98].

При электроосаждении цинковых покрытий было установлено, что цинкование в электролитах с блескообразователями приводит к высокой степени наводороживания стальной основы. В работе [116] было показано, что причиной самопроизвольного роста количества диффузионно-подвижного водорода в блестящих цинковых покрытиях является деструкция органических включений, обнаружен новый эффект самопроизвольной регенерации диффузионно-подвижного водорода в блестящих цинковых покрытиях во время старения при комнатной и более низкой температурах (-9ºС).

Использование нестационарных форм тока при осаждении гальванических покрытий оказывает заметное влияние на наводороживание как гальванических покрытий, так и подложки [100].

На рисунке 6 приведены зависимости степени наводороживания стали от времени старения после осаждения цинка в режимах постоянного тока и периодического тока при комнатной температуре. Из рисунка видно, что для кривой 1 (при постоянном токе) имеет место «нормальная» зависимость, то есть наблюдается заметный рост степени наводороживания стали в процессе старения. Принципиально иной характер зависимости наблюдается при периодическом токе (кривая 2). В этом случае содержание водорода в стали практически не меняется, то есть в последнем случае отсутствует источник дополнительного водорода, который, согласно [116], после окончания электролиза может образовываться в блестящем цинковом покрытии в результате деструкции органических включений в процессе старения при комнатной температуре.

На рисунке 7 представлена зависимость содержания водорода в цинке от времени старения цинковых покрытий, полученных в режимах постоянного и периодического токов. Видно, что в случае использования постоянного тока (кривая 1) зависимость имеет экстремальный характер. В течение первых двух суток степень наводороживания повышается (на 25% или на 2,4 $см^3/г$), а затем снижается, благодаря «рассасыванию» образовавшегося диффузионно-подвижного водорода в сталь и в атмосферу [116]. В случае использования специального режима периодического тока (кривая 2) не наблюдается увеличения содержания H_2 в покрытии в процессе старения, так же как не наблюдается и повышение содержания водорода в стальной основе (Рисунок 7, кривая 2).

Согласно данным таблицы 2, изменение режима нанесения гальванического цинкового покрытия от постоянного к периодическому току приводит к уменьшению суммарной концентрации включений органических примесей примерно в 2 раза.

Таблица 2 − [116] Зависимость состава цинковых покрытий от режима осаждения

Режим осаждения	Состав цинковых покрытий, ат.%					
	Zn	C	O	S	N	Fe
Осаждение с использованием постоянного тока	59	19	10	7	2	2
Осаждение с использованием специально подобранного режима периодического тока	79	11	4	4	1	1

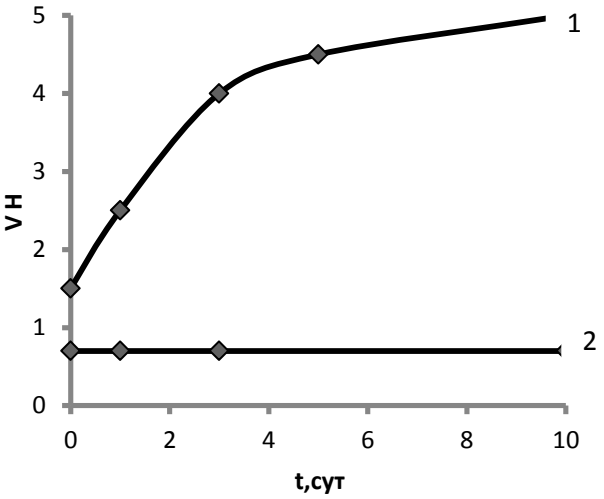

Рисунок 6 − [116] Зависимость степени наводороживания стали (см^3/100 г) от времени старения после осаждения цинка в режимах:
1 – постоянного тока,
2 – периодического тока

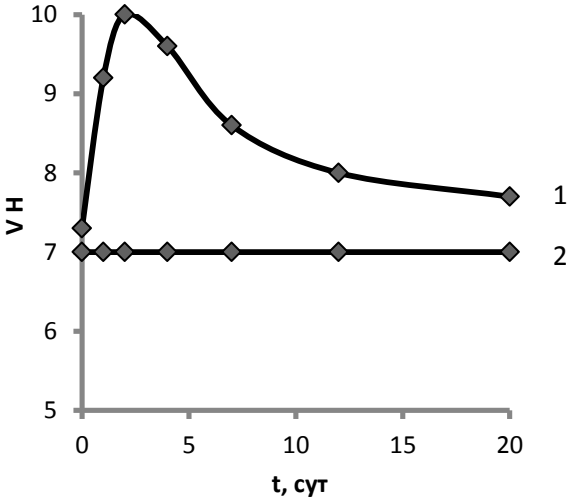

Рисунок 7 − [116] Зависимость содержания водорода в цинке (см^3/100 г) от времени старения цинковых покрытий, полученных в режимах:
1 – постоянного тока,
2 – периодического тока

Таким образом, применение импульсных форм тока позволяет резко снизить количество органических включений в цинковом покрытии, что в свою очередь элиминирует процесс их деструкции, сопровождающийся появлением большого количества подвижного водорода и увеличением степени наводороживания стали и покрытия в процессе старения при комнатной температуре [118].

В работе [106] были изучены процессы цинкования в щелочных и кислых электролитах без добавок ПАВ. Кислые электролиты обеспечивают более высокую плотность тока, чем щелочные при использовании как постоянного, так и импульсного режимов. Реверсивный ток позволяет получить более однородное покрытие по сравнению с импульсным током [106].

В работе [109] ставилась задача детального изучения влияния амплитуды плотности тока при импульсном электролизе на характер распределения зерен по размеру и особенности тонкой структуры электролитических осадков цинка. Импульсное электроосаждение оказалось мощным средством контроля процесса электрокристаллизации; оно позволяет получать осадки с уникальными структурой и свойствами. Импульсное электроосаждение дает осадки с очень тонким зерном и чрезвычайно однородной на вид поверхностью осадка, поскольку контроль импульсов позволяет вести осаждение при более высокой мгновенной плотности тока по сравнению с постоянным током. В работе [109] было исследовано влияние параметров импульсного электроосаждения из кислого сульфатного электролита (длительность импульса, период между импульсами, плотность тока в импульсе) на размер зерна и ориентацию цинковых осадков. Влияние плотности тока в импульсе на микроструктурные характеристики цинковых покрытий исследовалось в интервале от 1 до 2 А/см^2. Размер зерна составил, соответственно, 55,48 и 40 нм при увеличении плотности тока в импульсе от 1 до 2 А/см^2. Покрытие, осажденное при плотности тока 2 А/см^2, имеет однородную поверхность; это покрытие состоит из «частицеподобного» нанокристаллического цинкового покрытия [109]. Укрупнение зерна при большем периоде между импульсами можно объяснить десорбцией, как считают авторы [109], вводимых добавок или водорода во время длительных периодов между импульсами, что благоприятствует росту зерна. К тому же атомы цинка во время длительного периода между импульсами имеют возможность мигрировать по поверхности кристалла и интенсифицировать процесс роста зерен. При изменении периода между импульсами от 4 до 8 мс размер зерна в цинковых покрытиях уменьшается. Причина состоит в том, что при этих значениях времени между импульсами не восполняется недостаток ионов Zn^{2+} вблизи поверхности электрода, возникший за счет их потребления во время импульса.

Исследователи [72] выяснили, что, как в случае $Ni_{микро}$ − SiC, так и $Ni_{нано}$ − SiC композиционных покрытий наложение импульсного тока приводит к образованию осадков со значительно повышенной

микротвердостью по Виккерсу по сравнению с осадками, полученными на постоянном токе. Следует отметить, что у осадков $Ni_{нано}$ − SiC, полученных в режиме импульсного тока, микротвердость приблизительно вдвое выше, чем у таких же осадков, приготовленных в режиме постоянного тока. Согласно нашим прежним данным, улучшение композиционных Ni/SiC − покрытий в отношении их микротвердости является ожидаемым, потому что в результате использования импульсного тока получаются покрытия с равномерным распределением частиц SiC в Ni − матрице, а также с более высоким процентом внедрившихся частиц SiC по сравнению с режимом постоянного тока. К тому же для этих композиционных Ni/SiC − покрытий наивысшая микротвердость была достигнута при наложении импульсов с низкой скважностью. Наблюдаемый эффект упрочнения зависит от параметров импульса, его можно приписать значительному уменьшению размера зерна при условии, что время паузы превышает длительность импульса [72].

Таким образом, параметры импульса оказывают большое влияние на размер зерна нанокристаллического цинкового покрытия, осажденного из кислого сульфатного электролита. Увеличение плотности тока от 1 до 2 А/см^2 привело к уменьшению зерна с 55 до 40 нм. При постоянных периоде между импульсами и плотности тока в импульсе наименьшее зерно в цинковых осадках было получено при длительности импульса 2 мс. Что касается периода между импульсами, его значение 8 мс отвечает самому тонкому зерну цинкового покрытия (около 35 нм). На ориентацию нанокристаллических цинковых покрытий параметры импульса влияют мало [109].

Накопленные в настоящее время знания и опыт по импульсным режимам позволили предложить [110] метод оценки параметров импульсного тока при нанесении мелкокристаллических наиболее гладких, плотных, твердых, с малыми внутренними напряжениями осадков. Наиболее гладкие (наименее шероховатые) осадки формируются при наименьшей (из ряда условий) длительности импульсов $t_и$. В этом случае пульсирующий диффузионный слой будет тонким и повторять неровности начальной шероховатости катодной поверхности. Тогда ее выступы и впадины будут равнодоступны для разряжающихся ионов, и усиления начальной шероховатости (в отличие от стационарного электролиза) не происходит.

С другой стороны, в режимах импульсного электролиза для получения мелкокристаллических твердых осадков используют высокие и сверхвысокие амплитуды поляризующих импульсов, обусловливающие высокую поляризацию и тем самым также высокую скорость зародышеобразования; для обеспечения же низкой скорости роста импульс должен быть коротким. В ряде процессов при определенных режимах формируется настолько мелкокристаллическая структура, что можно считать, что в импульсе тока рост зародышей отсутствует, а имеет место только их образование [110] .

При использовании электрических режимов, отличных от обычного постоянного тока, необходимо обратить внимание на следующие моменты:

- теория образования кристаллических зародышей показывает (и это подтверждается на опыте), что ускорение образования новых зародышей приводит к тому, что осадок получается более мелкокристаллическим. Иначе говоря, при том же общем количестве осажденного металла количество образованных зародышей за весь период электролиза оказывается больше [99]. Поэтому наличие импульсов высокой плотности тока приводит к формированию более мелкозернистого осадка, чем при постоянном токе с той же средней плотностью;
- максимально возможная средняя плотность тока за период в любом импульсном режиме всегда меньше предельной диффузионной плотности тока. Однако импульсные режимы часто оказываются более эффективными с точки зрения скорости осаждения, чем постоянный ток. Это обусловлено тем, что при электроосаждении на постоянном токе реально можно вести осаждение металла при плотности тока менее половины диффузионной, а при периодическом токе компактные осадки образуются и при значительно более высокой плотности тока, особенно если катодные импульсы чередуются с анодными. Качественно это объясняется тем, что во время анодных периодов растворяются наиболее активные (дефектные или геометрически выступающие) участки поверхности, на которых мог бы в дальнейшем образоваться нарост или дендрит;
- распределение металла по поверхности оказывается более равномерным при периодических режимах в случае асимметричной поляризационной кривой. Дело в том, что низкая поляризуемость соответствует сильной разнице в скоростях процессов на выступе и на впадине поверхности, причем как при катодном осаждении, так и при анодном растворении. Поэтому если анодная поляризуемость мала, а катодная велика, то результирующий осадок оказывается равномерным. Действительно, даже если за катодный период образовался выступ, то за анодный период он будет особенно активно растворяться;
- при наличии в растворе двух типов разряжающихся ионов импульсные режимы позволяют выделять мультислойные осадки, которые, однако, при более строгом рассмотрении являются осадками с модуляцией состава по толщине, так как между слоями образуются граничные области промежуточного состава;
- применение импульсных режимов программного тока позволяет осаждать покрытия с различными комбинациями свойств, например, твердых и одновременно пластичных. Такое сочетание свойств в осадке можно получить путем комбинации различных форм и параметров в пачках (циклах, ступенях) поляризующих импульсов в течение всего времени нанесения покрытия.

В промышленной гальванотехнической практике нестационарные режимы электролиза при осаждении КЭП применяются крайне редко, это связано с ограниченностью сведений об условиях получения и свойствах

КЭП при нестационарном токе, несмотря на множество преимуществ и возможностей.

Однако в заключение следует подчеркнуть, что импульсный электролиз как новое направление прикладной электрохимии не следует представлять как альтернативу существующему классическому направлению – введению ПАВ, разработке новых электролитов и т.д., И классическое направление, и импульсные режимы являются дополняющими друг друга методами совершенствования гальванотехники.

Из анализа литературных источников по изучению структуры и свойств гальванических покрытий, полученных на нестационарных режимах электролиза, можно сделать вывод о том, что данная область гальванотехники продолжает успешно развиваться. Получены новые покрытия, обладающие повышенной твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, меньшим размером зерна и другими эксплуатационными свойствами. Однако применительно к композиционным электрохимическим покрытиям на основе цинка сведения малочисленны. Поэтому в настоящей работе с целью придания цинковому покрытию большей защитной способности использовалось электроосаждение композиционного электрохимического покрытия на основе цинка в нестационарном режиме.

6. КЭП Zn – коллоидный графит, полученные в стационарном и реверсивном режимах электролиза

Известно [9, 65-69, 117], что из металлических покрытий в мировой практике наиболее широко применяют цинковые, физико-химические свойства которых позволяют успешно применять их для защиты металлоизделий от коррозии. По объему и номенклатуре защищаемых от коррозии изделий цинковому покрытию нет равных среди других металлических покрытий. Это обуславливается многообразием технологических процессов цинкования, их относительной простотой, возможностью широкой механизации и автоматизации, высокими технико-экономическими показателями [9, 65-69, 117].

Литературный анализ показал, что отмечается возможность повысить защитную способность цинковых покрытий путем внедрения в металлическую матрицу неметаллических включений дисперсной фазы, т.е. путем электроосаждения композиционных электрохимических покрытий [7,9].

Создание композиционных электрохимических покрытий является одним из важных направлений современной гальванотехники.

Перспективным направлением улучшения физико-химических характеристик является применение нестационарных режимов электролиза [85-90].

Целью работ [58-60] явилось изучение кинетики электроосаждения и свойств Zn и композиционных электрохимических покрытий цинка с

коллоидным графитом, полученных из сульфатного электролита в реверсивном режиме.

Электроосаждение КЭП на основе цинка проводилось на стальную основу (сталь 45) из кислого электролита цинкования состава: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ − 310 г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ − 75 г/л, $A1_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ − 30 г/л с добавкой коллоидного графита ($C_{колл}$) при t = 25^0C [7, 67].

Рабочая поверхность стальных электродов подвергалась механическому шлифованию наждачной бумагой марки (ГОСТ 10054-80), химическому обезжириванию в растворе состава, г/л: Na_2CO_3 − 40, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ – 40, Na(OH) – 40, травлению в растворе HCl – 150 г/л в течение 70 с [67]. После каждой операции проводились промывки в холодной проточной и дистиллированной воде.

Катодные плотности тока изменялись от 250 до 600 А/м^2. При использовании реверсивного режима анодная плотность тока варьировалась от 100 до 150 А/м^2. Соотношение времени катодной поляризации ($t_к$) ко времени анодной поляризации (t_a) составляло 20 с / 1 с, 12 с / 1 с. Поляризация осуществлялась с помощью потенциостата P-8S. Потенциал рабочего электрода измерялся относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Катод имел рабочую поверхность $1 \cdot 10^{-4}$ м^2. Анодом служила цинковая пластина размером 0,02 × 0,02 м. Толщина наносимого покрытия составляла 15 мкм. Для исследований использовали электрохимические методы: гальваностатический, потенциодинамический, поляризация реверсивным током. Микротвердость сплавов измеряли на приборе HVS-1000B (ГОСТ 9450-76) методом статистического вдавливания алмазной пирамидки под нагрузкой 25 г [118]. Отпечатки наносили на расстоянии не менее двух диагоналей друг от друга. Твердость по методу Виккерса (HV, кг/мм^2) определяли при помощи индентера пирамидальной формы с противолежащим углом 136° по формуле:

$$HV = \frac{2FSin\frac{a}{2}}{d^2} = 1{,}8544\ \frac{F}{d^2}\ (\text{кг/мм}^2) \qquad (1)$$

где: a – наклон алмазного индентера пирамидальной формы;

F – испытательное усилие;

d – средняя длина диагонали отпечатка (мм)

Определение пористости производилось с использованием программы «Микрошлиф» на анализаторе изображения микроструктур АГПМ − 6М ФУЛК 401163.001-01. Поле изображения, получаемого с использованием АГПМ-6М, составляло 430 мкм.

Анализ защитной способности электроосаждаемых покрытий проводили путем снятия на них потенциодинамических кривых в 3% растворе NaCl при скорости развертки потенциала 4 мВ/сек от потенциала погружения в анодную и катодную области. Кроме того скорость коррозионного разрушения оценивалась гравиметрически, после выдержки стальных образцов с нанесенным Zn и КЭП Zn – коллоидный графит.

Массовый показатель коррозии рассчитывался по уравнению:

$$К_{масс} = \frac{\Delta m}{st} \text{ (кг/м}^2\text{час)} \qquad (2)$$

Δm – изменение в весе образца после коррозии, кг;

s – площадь обрабатываемой поверхности электрода, $м^2$;

t – время обработки, час.

Электропроводность измеряли кондуктометром с датчиком наливного типа УЭП − И − С.

Спектральный анализ проводился с помощью лазерного спектроаналитического комплекса, включающего в себя лазер на Nd:YAG, дифракционный спектрограф ДФС − 458С и ПЗС − приставка МИРС.

В результате проведенных исследований была установлена возможность получения композиционных покрытий на основе цинка, модифицированных углеродным материалом ($С_{колл}$) [58, 63]. Коллоидный графит вводился в виде дисперсии в количестве 0,5-15 мл/л. Для определения массовой доли графита в суспензии (этаноле) проводилось выпаривание. Экспериментальные данные показали, что массовая доля сухого вещества в суспензии составляет от 6 до 10 %.

Согласно литературным данным углеродный материал обеспечивает формирование таких свойств поверхности раздела фаз в цинковом покрытии, где граница раздела «частица – цинк» служит усиливающим и упрочняющим звеном в структуре композиционного покрытия [9].

При электроосаждении КЭП из электролитов-суспензий частицы подходят к поверхности катода вследствие перемешивания, броуновского движения, за счет сил гравитации, электрофоретическим путем. Считается, что перенос частиц к катоду обеспечивается адсорбцией на их поверхности катионов осаждаемого металла или других ионов [7]. Используя данный подход, можно предположить, что введение в электролит неметаллических частиц в виде дисперсии должно изменить электропроводность системы. Для выявления воздействия коллоидного графита на электропроводность электролитной системы исследовались многокомпонентные водные растворы и суспензии осаждения цинка и КЭП на его основе (таблица 3). Из таблицы 3 следует, что с введением коллоидного графита происходит незначительное снижение проводимости. Одной из причин данного явления может быть адсорбция ионов электролита, в частности ионов Zn^{2+} на графите. В результате происходит уменьшение некоторого количества «свободных» гидратированных ионов в электролите, возрастает число частиц графита, несущих на себе адсорбированные ионы. Подвижность данных частиц ниже, чем у «свободных» ионов, что отражается на электропроводности раствора. Таким образом, измерения электропроводности суспензии в исследуемых электролитных системах позволяют высказать предположение об адсорбции ионов электролита частицами коллоидного графита. На это указывает и значение электрокинетического потенциала на границе частица электролит, равное + $79 \cdot 10^{-6}$ В. Наличие положительного заряда должно сказаться на кинетике электроосаждения КЭП.

Таблица 3 − Удельная электропроводность (σ, См/м) растворов и суспензий осаждения Zn и КЭП Zn-$C_{колл}$

Концентрация ДФ ($C_{колл}$), мл/л	0	2	5	10	15
σ, См/м	6,70±0,01	6,67±0,01	6,58±0,01	6,51±0,01	6,26±0,01

Измерения потенциала свежеосажденных КЭП показали, что покрытия имеют более положительные значения (приблизительно на 17-21 мВ), чем потенциал электроосажденного Zn. Согласно литературным данным [14, 64] включение графитового материала в металлическую матрицу приводит к смещению потенциала в область более положительных значений. Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о включении частиц коллоидного графита в состав покрытия.

На гальваностатических кривых электровоссстановления Zn и КЭП Zn – $C_{колл}$ на стальном электроде (Рисунок 8) на первых секундах наблюдается резкое смещение потенциала в сторону более электроотрицательных значений. По истечению примерно 10 сек устанавливается стационарное состояние, обусловленное протеканием процессов: электровосстановление цинка из гидратированных ионов, выделение водорода и взаимодействие образующихся в приэлектродном слое гидрооксидных соединений цинка ($ZnOH^+$, $Zn(OH)_2$) с поверхностью катода. С введением в раствор электролита коллоидного графита происходит смещение потенциала с сторону более отрицательных значений по сравнению с электроосаждением цинка. Частицы дисперсной фазы электролита, имеющие положительный заряд доставляются к катоду и там встраиваются в кристаллическую решетку растущего покрытия. На катодной поверхности частицы коллоидного графита выступают в качестве центров кристаллизации, определяя дальнейший рост электролитического осадка. В результате адсорбции частиц коллоидного графита происходит увеличение перенапряжения процесса электроосаждения КЭП. Наиболее электроотрицательный потенциал наблюдается при концентрации коллоидного графита 2 мл/л (0,02 г/л).

Включение в состав цинкового покрытия дисперсной фазы изменяет его физико-химические свойства, в частности защитную способность (Таблица 4). Согласно данным таблицы 4, наибольшей защитной способностью обладают покрытия, полученные из электролита с добавкой $C_{колл}$ в количестве 2 мл/л, следовательно, дальнейшее увеличение содержания дисперсной фазы в растворе нецелесообразно.

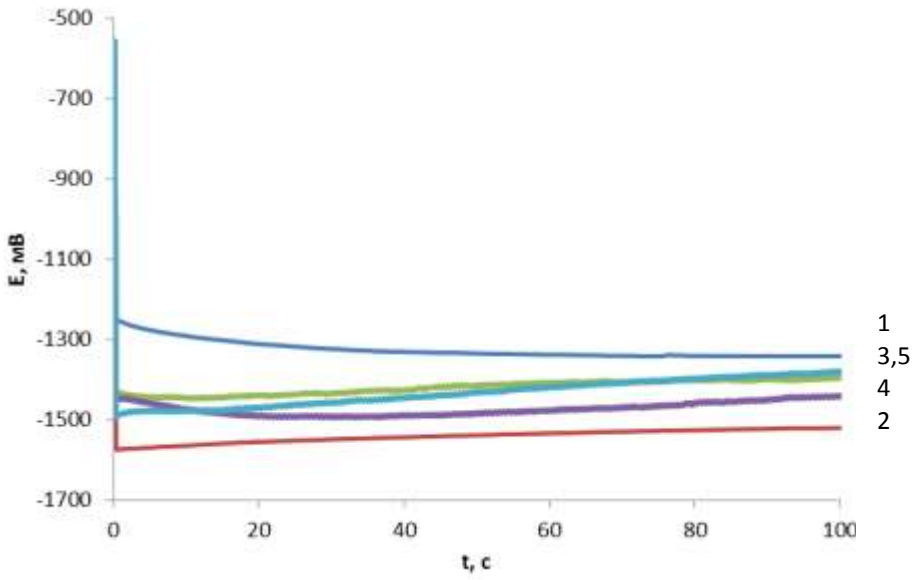

Рисунок 8 − E – t кривые электроосаждения Zn (1) и КЭП на основе Zn (2-5) на сталь 45 из электролита состава: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ − 310 г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ − 75 г/л, $A1_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ − 30 г/л, при t 25^0C в стационарном гальваностатическом режиме при $i_к$ = 600А/м^2. Содержание коллоидного графита в электролите 2 – 2 мл/л; 3 – 5 мл/л; 4 – 10 мл/л; 5 – 15 мл/л

Таблица 4 − Ширина области потенциалов пассивного состояния (ΔE) Zn и КЭП Zn − $C_{колл}$, осажденных на сталь 45 из сернокислого электролита состава: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ − 310 г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ − 75 г/л, $A1_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ − 30 г/л с добавкой $C_{колл}$, при $i_к$ = 600 А/м^2, t = 25^0C

	Zn покрытие	Хроматированное Zn покрытие	Концентрация ДФ ($C_{колл}$), мл/л			
			2	5	10	15
ΔE, мВ	590	640	860	830	730	740

Использование реверсивного режима электроосаждения Zn и КЭП Zn-$C_{колл}$ обеспечивает большую поляризуемость процесса (Рисунок 9), что приводит к получению равномерных, мелкозернистых, малопористых осадков, обладающих пониженным коэффициентом трения (Таблица 5). При включении анодной составляющей реверсивного режима происходит растворение цинка, материала подложки. В приэлектродном слое увеличивается концентрация ионов цинка, накапливаются ионы железа, которые при последующем катодном импульсе восстанавливаются на электроде. В результате формируется осадок, содержащий в своем составе помимо цинка атомы железа. Спектральный анализ изучаемых цинковых покрытий показал рост интенсивности спектральных линий для железа при переходе от стационарного режима электролиза к реверсивному от 39±2 до 62±2. Из диаграмм, характеризующих элементный состав электролитических осадков Zn и КЭП Zn − $C_{колл}$ следует, что содержание графита при использовании реверсивного режима увеличивается (Рисунки 10, 11), а в

составе покрытия, помимо Zn, Fe и графита присутствует алюминий. Включение Al может быть связано с адсорбционной способностью его гидрооксидных соединений, образующихся в приэлектродном слое при катодной поляризации как на поверхности электрода, так и на частицах коллоидного графита.

Таким образом, при использовании реверсивного режима электролиза формируется сплав, содержащий частицы неметаллической фазы – графита.

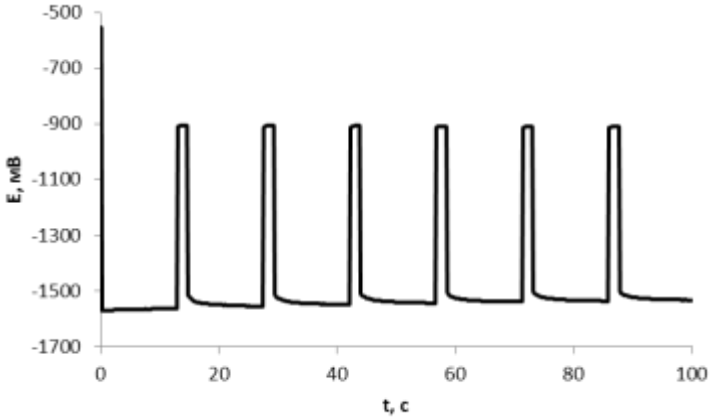

Рисунок 9 − E – t кривая электроосаждения КЭП Zn- $C_{колл}$ на сталь 45 из электролита состава: $ZnSO_4*7H_2O$ - 310 г/л, $Na_2SO_4*10H_2O$ - 75 г/л, $A1_2(SO_4)_3*18H_2O$ - 30 г/л, $C_{колл}$ - 2мл/л, полученная в реверсивном режиме при $i_к$ = 600А/м^2 , i_a = 150А/м^2, $t_к$ / t_a = 12 с / 1 с

Изменение качественного и количественного состава электролитического покрытия сказывается на его механических и физико-химических свойствах (Таблицы 4, 5, 6). Введение в состав покрытия частиц коллоидного графита и использование реверсивного режима электролиза приводит к уменьшению пористости осадка, коэффициента трения и его микротвердости за исключением покрытия Zn − $C_{колл}$, полученного при при $i_к$ = 600 А/м^2, i_a = 150 А/м^2, t_k / t_a = 12 / 1. Этому режиму соответствует меньший массовый показатель коррозии для изучаемых покрытий (Таблица 6). Полученные результаты можно объяснить формированием наиболее мелкокристаллических покрытий в указанном режиме.

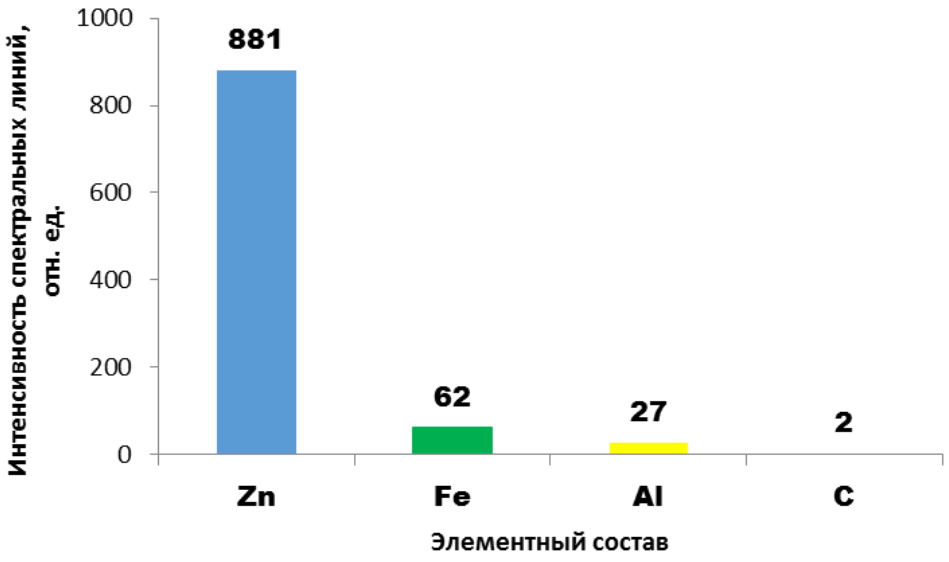

Рисунок 10 – Элементный состав Zn покрытия, полученного, полученного в реверсивном режиме при $i_к = 600$ А/м^2, $i_a = 100$ А/м^2, $t_k / t_a = 12 / 1$

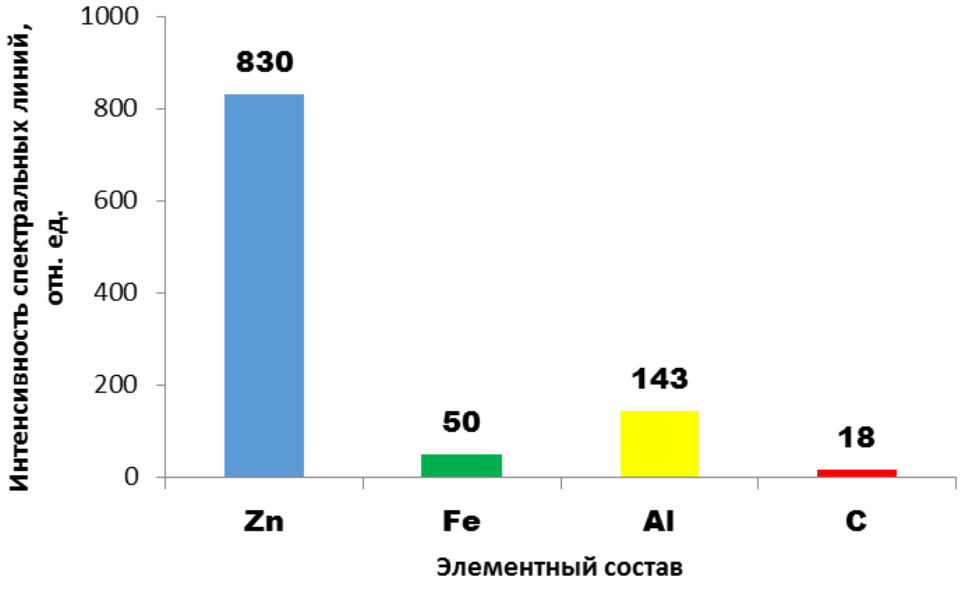

Рисунок 11 – Элементный состав КЭП Zn - $C_{колл}$, полученного в реверсивном режиме при $i_к = 600$ А/м^2, $i_a = 100$ А/м^2, $t_k / t_a = 12 / 1$

Таблица 5 − Микротвердость, пористость, коэффициент трения Zn покрытия и КЭП Zn − $C_{колл}$

Режим электролиза	Пористость, %	Микротвердость, Н/м^2	коэффициент трения
Zn покрытие			
стационарный $i_к$ = 600 А/м^2	17	$906 \cdot 10^6$	0,445
реверсивный $i_к$ = 600 А/м^2, i_a = 100 А/м^2, t_k / t_a = 12 / 1	15	$430 \cdot 10^6$	0,401
реверсивный $i_к$ = 600 А/м^2, i_a = 150 А/м^2, t_k / t_a = 12 / 1	5	$604 \cdot 10^6$	0,364
КЭП Zn − $C_{колл}$			
стационарный $i_к$ = 600 А/м^2	9	$834 \cdot 10^6$	0,305
реверсивный $i_к$ = 600 А/м^2, i_a = 100 А/м^2, t_k / t_a = 12 / 1	8	$794 \cdot 10^6$	0,268
реверсивный $i_к$ = 600 А/м^2, i_a = 150 А/м^2, t_k / t_a = 12 / 1	7	$1365 \cdot 10^6$	0,305

Таблица 6 − Массовый показатель коррозии ($К_{масс}$) Zn и КЭП Zn – $C_{кол}$, электроосажденного из сернокислого электролита

Режим	$К_{масс}$, кг/м^{2}час	
	Zn	КЭП Zn – $C_{колл}$
стационарный $i_к$ = 600 А/м^2	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$
реверсивный $i_к$ = 600 А/м^2, i_a = 100 А/см^2, t_k / t_a = 12 / 1	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$
реверсивный $i_к$ = 600 А/м^2, i_a = 150 А/м^2 t_k / t_a = 12 / 1	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$

Выводы

1. Определена оптимальная концентрация ДФ в электролите нанесения КЭП Zn – $C_{колл}$

2. Установлено влияние нестационарного режима на физико-механические характеристики формируемых КЭП (увеличивается защитная способность, уменьшается пористость осадков, коэффициент трения, увеличивается микротвердость).

3. Спектральным анализом определен элементный состав получаемых покрытий. Установлено, что в состав покрытий входят . Zn, Fe, Al, C. количество компонентов зависит от режима электролиза: плотности тока в период анодной поляризации, соотношения t_k / t_a.

4. Измерены основные физико-механические свойства (защитная способность, коэффициент трения, микротвердость, пористость).

5. Определены оптимальные параметры реверсивного режима электролиза, позволяющие получать осадки с улучшенными физико-механическими характеристиками (реверсивный режим при $i_к = 600$ А/м^2, $i_a =$ 100-150 А/м^2, $t_k / t_a = 12 / 1$).

7. 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: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 310 г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 75 г/л, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – 30 г/л;

Вариант 2: $NiSO_4$ – 83 г/л, $NiCl_2$ – 20 г/л, $Cr_2(SO_4)_3$ – 40 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, 1,4-бутиндиол, NH_2CH_2COOH – 220 г/л, $(NH)_2SO_4$ – 200 г/л.

1.2. Взвесить компоненты электролита на весах с точностью ± 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 коллоидным графитом. Объем суспензии и количество коллоидного графита в ней (из расчета концентрации коллоидного графита 2; 5; 7; 10 мл/л) по заданию преподавателя.

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

Результаты измерений занести в таблицу 7.

Таблица 7

Влияние состава электролита на величину его электропроводности

Состав электролита	Содержание коллоидного графита	№ опыта	Электропроводность	
			χ	$\chi_{СРЕД}$
		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; $Na_3PO_4 \cdot H_2O$ – 20-40 г/л; NaOH – 40 г/л. Режим обезжиривания: t = 60-65ºC, τ = 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 120^0C, 15 минут.
2.8. Измерение веса исходных электродов с точностью ± 0,0001 г.
2.9. Измерение толщины исходного образца перед нанесением покрытия микрометром в 5-7 точках

Результаты измерений занести в таблицу 8.

Таблица 8

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 производиться в гальваностатическом режиме. Электрическая схема собирается согласно рисунок 12.
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 мА/см^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 %.

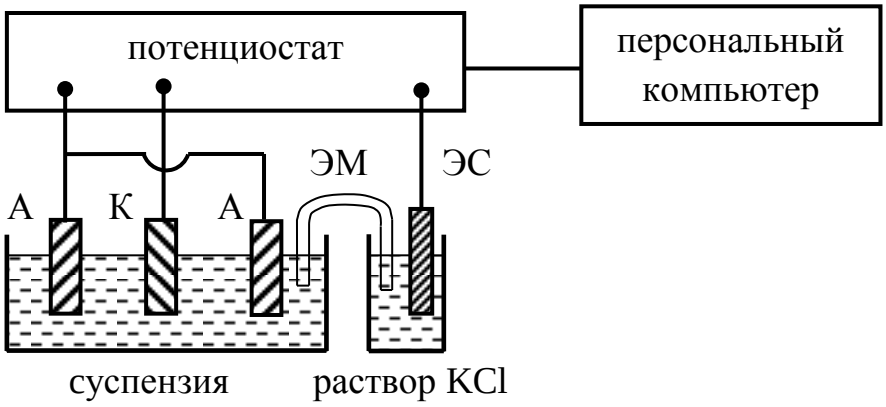

Рисунок 12 - Схема поляризующей цепи: А – анод, К – катод, ЭМ – электролитический мостик, ЭС – электрод сравнения

3.3. Электрод погружается в исследуемый раствор. Схема расположения электродов по заданию преподавателя:
а – согласно рисунку 3;
б – согласно рисунку 4.

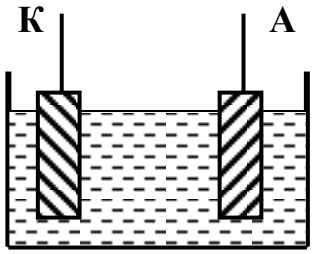

Рисунок 13 - Схема параллельного расположения электродов в ячейке

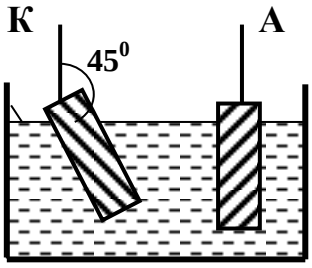

Рисунок 14 - Схема расположения катода под углом к аноду

3.4. При погружении стального электрода в исследуемый электролит-суспензию фиксируется потенциал погружения ($E_П$, 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. 9.

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 9

Влияние состава электролита на величину потенциала электрода

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

4. Исследование физико-химических свойств полученных образцов

4.1. Сушка образцов в сушильном шкафу при температуре 100^0С, 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 $\Delta E_{КОР}$ в 3%-м растворе NaCl в сравнении с покрытием без добавки коллоидного графита (приложение 5).

Полученные экспериментальные данные занести в таблицу 10.

Таблица 10

Влияние условий осаждения на физико-химические свойства покрытий

№ образца	θ, ^{0}	f	адгезия покрытия	$\Delta E_{КОР}$, В

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 раздельно 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

1. Liu, Y., F. Zheng, Y. Wu, C.C. Koch, P. Han, C. Zhang, Y. Liu, and Y. Zhang, Grain refinement induced friction reduction and anti-wear performances of electrodeposited graphene/Ni composites with low content reduced graphene oxide. Journal of Alloys and Compounds, 2020. 826: p. 154080.

2. Singh, S., S. Samanta, A.K. Das, and R.R. Sahoo, Tribological investigation of Ni-graphene oxide composite coating produced by pulsed electrodeposition. Surfaces and Interfaces, 2018. 12: p. 61-70.

3. Xiang, L., Q. Shen, Y. Zhang, W. Bai, and C. Nie, One-step electrodeposited Ni-graphene composite coating with excellent tribological properties. Surface and Coatings Technology, 2019. 373: p. 38-46.

4. Dong, Y.r., W.c. Sun, X.j. Liu, M. Ma, Y.g. Zhang, and Y.w. Liu, Electrophoretic- Deposition of Graphene and Microstructure and Friction Behavior of Ni–Graphene Composite Coatings. Advanced Engineering Materials, 2019. 21(8): p. 1900327.

5. Mai, Y., M. Zhou, H. Ling, F. Chen, W. Lian, and X. Jie, Surfactant-free electrodeposition of reduced graphene oxide/copper composite coatings with enhanced wear resistance. Applied Surface Science, 2018. 433: p. 232-239.

6. Cieślak, G. and M. Trzaska, Preparation and properties of nanocrystalline Ni/graphene composite coatings deposited by electrochemical method. Polish Journal of Chemical Technology, 2018. 20(1): p. 29-34.

7. Сайфуллин, Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы [Текст] / Р.С. Сайфуллин – М.: Химия, 1972. – 168 с.

8. Jyotheender, K.S. and C. Srivastava, Ni-graphene oxide composite coatings: Optimum graphene oxide for enhanced corrosion resistance. Composites Part B: Engineering, 2019. 175: p. 107145.

9. Пат. 2169798 РФ. C25D3/22, C25D15/00. Способ получения композиционных покрытий на основе цинка [Текст] / Лунг Бернгард, Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов, В.Ю. Сабурбаев; заявитель; патентообладатель Лунг Бернгард, Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Сабурбаев В.Ю. – № 2000104907/02; заявл. 21.02.2000 г.; опубл. 27.06.2001.

10. Qi, S., X. Li, and H. Dong, Reduced friction and wear of electro-brush plated nickel composite coatings reinforced by graphene oxide. Wear, 2019. 426: p. 228-238.

11. Цинковые слои с наночастицами карбида кремния [Текст] / Г.Г. Мингазова, Р.Е. Фомина, С.В. Водопьянова, Р.С. Сайфуллин, В.Ш. Хайбиева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 20. – С. 84-86.

12. Валеев, И. М. Электротехнология композиционных электрохимических покрытий в нестационарных режимах и комплекс для восстановления деталей машин [Текст]: автореф. дис. … д–ра техн. наук: 05.09.10 / И. М. Валеев. – Чебоксары, 2002. – 35 с.

13. Сайфуллин, Р.С. Композиционные гальванические покрытия

[Текст] / Р.С. Сайфуллин // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1980. – №2. – С. 169-174.

14. Сайфуллин, Р.С. Композиционные электрохимические покрытия. Современные исследования казанских химиков [Текст] / Р.С. Сайфуллин, И.А. Абдуллин // Российский химический журнал ЖРХО им. Д.И. Менделеева. – 1999. – №3–4. – С. 63- 67.

15. Сайфуллин, Р.С. Композиционные покрытия и материалы [Текст] / Р.С. Сайфуллин – М.: Химия, – 1977. – 270 с.

16. Буркат, Г.К. Получение и свойства композиционных электрохимических покрытий цинк–алмаз из цинкатного электролита [Текст] / Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – Т.9, № 2. – С. 35- 40.

17. Мингазова, Г.Г. Влияние частиц различной природы на свойства покрытий никелем [Текст] / Г.Г. Мингазова, Р.Е. Фомина, С.В. Водопьянова// Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 12. – С. 157-160.

18. Композиционные покрытия с различной металлической матрицей [Текст] / Г. Г. Мингазова, Р. Е. Фомина, С. В. Водопьянова, Р. С. Сайфуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 20. – С. 81-83.

19. Физико–химические свойства никелевых композиционных покрытий [Текст] / Г. Г. Мингазова, Р. Е. Фомина, С. В. Водопьянова и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 21. – С. 303-305.

20. Никелевые покрытия с высокодисперсной фазой технического углерода [Текст] / Р. Е. Фомина, Г. Г. Мингазова, С. В. Водопьянова и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 21. – С. 306-308.

21. Ноздрин, И. В. Структура и свойства композиционных покрытий никель – наноборид хрома [Текст] / И. В. Ноздрин, В. В. Руднева // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2013. – № 4 – С. 6-11.

22. Мурзенко, К. В. Свойства электролитического композиционного покрытия никель – кобальт – оксид алюминия, осажденного из хлоридного электролита [Текст] // К.В. Мурзенко / Известия высших учебных заведений. Северо–кавказский регион. Серия: технические науки. – 2013. – № 3. – С. 91-93.

23. Получение композиционных электрохимических материалов из электролитов—суспензий [Текст] / О. Г. Плотникова, М. Ю. Малькова, Н. С. Грузд и др. // Электрометаллургия, – 2013. – № 2 – С. 20-23.

24. Свойства композиционного электролитического покрытия на основе Ni с углеродным наноматериалом [Текст] / В. Д. Захаров, В. Г. Нефёдов, Д. Г. Королянчук и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 1, – С. 46-53.

25. Сайфуллин, Р.С. Об ингибиторах и «стимуляторах» образования

композиционных электрохимических покрытий [Текст] / Р.С. Сайфуллин, Р.Е. Фомина, А.Р. Сайфуллин // Защита металлов. – 1986. – №4. – С. 611-615.

26. Нагаева, Л.В. Электроосаждение композиционных покрытий никель –фуллерен [Текст] / Л.В. Нагаева // Защита металлов. – 2007. – Т.43. - №4. – С.418-420.

27. Fath A.B. Electrodeposition of nickel [Text] / A.B Fath // Metalloberflaeche. – 2004. - №9. – P.46-50.

28. Коробов, Н.С. Электроосаждение хрома из сульфатнооксалатных растворов, содержащих наночастицы оксида алюминия и карбида кремния [Текст] / Н.С. Коробовов, Г.Ю. Юрков // Защита металлов. – 2007. – Т.43. – №2. – С.199-201.

29. Целуйкин, В.Н. Композиционные покрытия, модифицированные наночастицами: структура и свойства [Текст] / В.Н. Целуйкин // Российские нанотехнологии. – 2014.– Т.9, №1-2. С. 25-35.

30. Abdullin, I.A. The effect of electrolyte composition on structure and properties of composite electrochemical coatings with copper matrix [Text] / I.A. Abdullin, R.S. Saifullin // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. – 1997. – Vol. 33, № 2. – PP. 167-195.

31. Сайфуллин, Р.С. Комбинированное электрохимическое покрытие серебро–корунд [Текст] / Р.С. Сайфуллин, Е.П. Зенцова // Защита металлов. – 1967. – Т. 3, № 5. – С. 594-598.

32. Мельников, П. С. Электроосаждение цинковых покрытий из саморегулирующихся электролитов [Текст] / П. С. Мельников, Р. С. Сайфуллин, В. П. Григер // Журнал прикладной химии. – 1975. – Т. 48., № 2– С. 361-366.

33. Сайфуллин, Р.С. Электроосаждение поликомпозиционных покрытий [Текст] / Р.С. Сайфуллин, И.З. Прибыш, А.Г. Борзяк // Известия вузов: Химия и химическая технология. – 1979. – Т. 22, №2. – С. 197-198.

34. Rosoiu, S.P., A.G. Pantazi, A. Petica, A. Cojocaru, S. Costovici, C. Zanella, T. Visan, L. Anicai, and M. Enachescu, Comparative Study of Ni-Sn Alloys Electrodeposited from Choline Chloride-Based Ionic Liquids in Direct and Pulsed Current. Coatings, 2019. 9(12): p. 801.

35. Композиционные покрытия на основе химически восстановленного никеля [Текст] / Ф.К. Сафина, Р.С. Сайфуллин, Н.В. Тремасов, Н.А. Сайранова // Защита металлов. – 1979. – Т. 15, №4. – С. 504-506.

36. Зенцова, Е.П. Исследование процесса образования композиционных электрохимических серебряных покрытий [Текст] / Е.П. Зенцова, Р.С. Сайфуллин, В.Н. Бочкарев // Защита металлов. – 1977. – № 2.– С. 233-235.

37. Влияние модифицированных наночастиц SiO_2 на свойства цинковых и медных покрытий [Текст] / Г.Г. Мингазова, Р.Е. Фомина, С.В. Водопьянова, Р.С. Сайфуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 17. – С. 170-172.

38. О механизме включения твердых частиц в электролитический осадок [Текст] / Ю.М. Полукаров, Л.И. Лямина, В.В. Гринина и др. // Электрохимия. – 1976. – №11. – С. 1635.

39. Полукаров, Ю.М. Исследование процесса зарастания инертных частиц, лежащих на горизонтальном катоде [Текст] / Ю.М. Полукаров, В.В. Гринина // Защита металлов. – 1975. – №1. – С. 27.

40. Соколовская, Е.М. Физико–химия композиционных материалов [Текст] / Е.М. Соколовская. – М. изд-во МГУ, 1976. – 230 с.

41. Бородин, И.Н. Порошковая гальванотехника [Текст] / И.Н. Бородин – М.: Машиностроение, 1990. – 240 с.

42. Зяблицева, О.В. Осаждение композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы [Текст] / О.В. Зяблицева, В.В. Зяблицев, А.М. Великолуг // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – Т. 19, № 2. – С. 36-42.

43. Получение наномодифицированных композиционных никелевых гальванических покрытий [Текст] / А. Г. Ткачёв, Ю. В. Литовка, И.А. Дьяков, О.А. Кузнецова // Гальванотехникаи обработка поверхности. – 2010. – Т. 18, № 1. – С. 17-21.

44. Mirzamohammadi, S., H. Khorsand, and M. Aliofkhazraei, Effect of different organic solvents on electrodeposition and wear behavior of Ni-alumina nanocomposite coatings. Surface and Coatings Technology, 2017. 313: p. 202-213.

45. Свойства композиционных покрытий никель–фуллерен C_{60} [Текст] / В.Н. Целуйкин, И.В. Толстова, Н.Д. Соловьёва, И.Ф. Гунькин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2006. – Т. 14, №1. – С. 28-31.

46. Химиченко, А. А. О возможности применения наноалмазных частиц в износостойких электрохимических покрытиях [Текст] / А.А. Химиченко, В.П. Исаков, А.И. Лямкин // Тез. докл. VII Всерос. конф. Физикохимия ультрадисперсных (нано–) систем. - Звенигород, 2005. – 341 с.

47. Наномодифицированные хромовые гальванические покрытия [Текст] / Ю.В. Литовка, И.А. Дьяков, О.А. Кузнецова и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – Т. 19, № 4 – С. 29- 33.

48. Awasthi, S., S.K. Pandey, C.P. Pandey, and K. Balani, Progress in Electrochemical and Electrophoretic Deposition of Nickel with Carbonaceous Allotropes: A Review. Advanced Materials Interfaces, 2020. 7(1): p. 1901096.

49. Гусев, М.С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоконцентрированных кислых электролитов [Текст]: автореф. дис. … канд. техн. наук: 02.00.05 / М.С. Гусев. – Саратов, – 2008. – 20 с.

50. Сайфуллин, Р.С. Коррозионная стойкость цинковых покрытий, полученных из электролитов со взвешенными частицами [Текст] / Р.С. Сайфуллин, Е.А. Дразгова, С.К. Голованова // Труды Казанского химико–

технологического института. – 1969. – Вып. 40, ч. 1. – С. 343-346.

51. Плешков, В.А. Физико–химические свойства молибденсодержащих композиционных электрохимических покрытий с матрицей из цинка [Текст] / В.А. Плешков, А.Ш. Зарипова, Г.И. Мухаметзянова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №8. – С. 302-305.

52. Ivanov, V.V. Synergism in composite electrolytic nickel–boron–fluoroplastic coatings [Text] / V.I. Balakai, A.V. Ivanov, A.V. Arzumanova // Russ. J. Appl. Chem. – 2006. – Vol.79, № 4. – PP. 610-613.

53. Ivanov, V.V. Synergistic effect in nickel–teflon composite electrolytic coatings [Text] / V.V. Ivanov, V.I. Balakai, N.Yu. Kurnakova, et al. // Russ. J. Appl. Chem. – 2008. – V.81, № 12. – PP. 2169- 2171.

54. Analysis of the phase dosorder in electroplated nickel–boron coatings [Text] / V.I. Balakai, V.V. Ivanov, I.V. Balakai, A.V. Arzumanova // Russ. J. Appl. Chem. – 2009. – Vol. 82., №.5. – PP. 851-856.

55. Пат. РФ. №2464363, МПК С25Д15/00 (2006.01). Электролит для осаждения композиционного покрытия цинк–фторопласт [Текст] / В.И. Балакай, К.В. Мурзенко, И.Ф. Бырылов; заявитель и патентообладатель – ГОУ ВПО «Южно–Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)». – № 201111287/02. – заявл. 04.04.2011; опубл. 20.10.2012. – Бюл. № 29. – 3 с.

56. Бырылов, И.Ф. Свойства композиционного электролитического покрытия цинк–фторопласт [Текст] / И.Ф. Бырылов, В.В. Иванов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2013. – № 11. – С. 136-137.

57. Салахова, Р.К. Исследование гальванических композиционных покрытий металлофизическими методами [Текст] / Р.К. Салахова, В.В. Семенычев, А.Б. Тихообразов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. 21, № 3. – С. 45-49.

58. Шевченко, Т.Ю. Использование реверсивного режима электролиза при электроосаждении композиционных электрохимических покрытий цинк-коллоидный графит [Текст] / Т.Ю. Шевченко, Н.Д. Соловьева // Перспективные материалы. - 2013.- № 1. - С. 72-76.

59. Электроосаждение композиционных покрытий на основе цинка, модифицированных углеродным материалом [Текст] / Т.Ю. Шевченко, Н.Д. Соловьева, Г.Г. Нечаев, Е.Л. Сурменко // Перспективные материалы. - 2014. - № 2. - С. 71-76.

60. Шевченко, Т.Ю. Электроосаждение композиционных электрохимических покрытий цинк-коллоидный графит [Текст] / Т.Ю. Шевченко, Н.Д. Соловьёва // Коррозия: материалы, защита. - 2015. - № 6. - С. 41-46.

61. Соловьёва, Н.Д. Электроосаждение композиционных покрытий цинк-углеродные нанотрубки [Текст] / Н.Д. Соловьёва, Т.Ю. Шевченко, И.А. Екимов // Вопросы электротехнологии. - 2015. - № 1 (6). - С. 42-46.

62. Целуйкин, В. Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства [Текст] / В.Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. Т. 9. В. 3. С. 287-301

63. Шевченко, Т.Ю. Электроосаждение цинка из сульфатного электролита в стационарном и реверсивном режимах электролиза [Текст] / Т.Ю. Шевченко, Н.Д. Соловьёва // Химическая технология. - 2015. - № 12. - С. 726-733.

64. Электроосаждение и свойства композиционных покрытий никель-графит [Текст] / В.Н. Целуйкин, Н.Д. Соловьева, А.В. Яковлев, Г.В. Целуйкина // Перспективные материалы. - 2009 .- № 2. - С.85-87

65. Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий: справ. изд. [Текст] / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. — М.: Металлургия, 1985. — 288 с.

66. Цинкование: справочник [Текст] / Е.В. Проскуркин, В.А. Попович, А.Т. Мороз. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.

67. Гальванические покрытии в машиностроении: справочник в 2 томах [Текст] / под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985 – Т.1. – 240 с.

68. Гальванотехника: Справ. изд. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. М: Металлургия, 1987, - 736 с.

69. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология / под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – 252 с.

70. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами [Текст] // Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.

71. Mohanty, U.S. Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electro winning from acidic sulphate solutions [Text] / U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, S.C. Das, H. Singh, V.N. Misra // Hydrometallurgy – 2009. – V.100, № 1-2. –P. 60-64

72. Павлатоу, Э. А. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из чистого никеля и никелевых композитов [Текст] / Э. А. Павлатоу, Н. Спиреллис // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 802-811.

73. Ткачёв, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур [Текст] / А.Г. Ткачёв, И.В. Золотухин. - М.: Машиностроение-1.- 2007. - 316 с.

74. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза [Текст] / В.Ю. Долматов / СПбг: СПбГПУ, – 2003. – 312 с.

75. Чухаева, С.И. Получение, свойства и применение фракционированных наноалмазов [Текст] / С.И. Чухаева // Физика твёрдого тела. – 2004. – Т.46, вып.4. – С. 610-613.

76. Буркат, Г.К. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике [Текст] / Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов // Физика твёрдого тела. – 2004. – Т. 46, вып.4. – С. 685-692.

77. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы: получение, свойства, применение [Текст] / В.Ю. Долматов // Успехи химии. – 2007. – Т.76, № 4. – С. 375-397.

78. Пат. № 2348580 РФ, C01B 31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов [Текст] / В.Ю. Долматов; заявитель и патентообладатель Государственное учреждение «Федеральное агенство по правовой защите результатов интеллектуальной деятельности военного, специального и двойного назначения» при Министерстве юстиции РФ, ЗАО Акционерное общество «Алмазный центр», Долматов Валерий Юрьевич. – заявл. 30.12.2005; опубл. 10.03.2009. – Бюл. № 7. – 16 с.

79. Zhang, H., N. Zhang, and F. Fang, Fabrication of high-performance nickel/graphene oxide composite coatings using ultrasonic-assisted electrodeposition. Ultrasonics Sonochemistry, 2020. 62: p. 104858.

80. Dolmatov, V.Yu. Detonation Nanodiamonds in Oils and Lubricants [Text] / V.Yu. Dolmatov // Journal of Superhard Materials. – 2010. – Vol. 32, № 1. – PP. 19-28.

81. Водопьянова, С.В. Использование метода ионизации в индуктивно-связанной плазме (ICP–MS) для определения состава Ni–КЭП [Текст] / С.В. Водопьянова, Р.Е. Фомина, Г.Г. Мингазова, Р.С. Сайфуллин, Д.Ф. Гафурова//Вестник Казанского технологического университета, университета, Казань, КГТУ, – 2010, № 10. – С.85-90

82. Елинек, В.Т. Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2003–2004 гг. [Текст] / В.Т. Елинек // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2005. – Т. 13, №3. – С. 12-21.

83. Елинек, В.Т. Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2010–2011 годы [Текст] / В.Т. Елинек, ан дер Мурр Ш. // Гальванотехника и обработка поверхности.– 2012. – Т. 20, № 3. – С. 26-33.

84. Елинек, В.Т. Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2009–2010 годы [Текст] / В.Т. Елинек // Гальванотехника и обработка поверхности.– 2011. – Т. 19, № 3. – С. 13-18.

85. Гамбург, Ю.Д. Применение импульсных и нестационарных режимов при электроосаждении металлов и сплавов [Текст] / Ю.Д. Гамбург // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2003. – Т. 11, №4. – С. 60-65.

86. Пеганова, Н.В. Электроосаждение никеля из разбавленного ацетатно–хлоридного электролита в импульсном режиме [Текст] / Н.В. Пеганова, Т.Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – Т. 15, №4. – С. 18-24.

87. Лайнер, В.И. Основы гальваностегии [Текст] / В.И. Лайнер, Н.Т. Кудрявцев М.: Металлургия, 1953. – Т. 1. – 640 с.

88. Павлатоу, Э. А. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из чистого никеля и никелевых композитов [Текст] / Э. А. Павлатоу, Н. Спиреллис // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 802-811.

89. Fan, H., J. Jiang, Y. Zhao, S. Wang, and Z. Li, Improvement of microstructure and properties of Ni–Al2O3 composite coating via jet electrodeposition. International Journal of Modern Physics B, 2020. 34(27): p. 2050243.

90. Noroozi, Z., M. Rajabi, and B. Bostani, Characterization of Co-Electrodeposited Functionally Gradient Ni-Al 2 O 3 Composite Coating. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2019. 13(4): p. 771-776.

91. Костин, Н.А. Некоторые аспекты совместного применения импульсных токов и ПАВ при электроосаждении металлов [Текст] / Н.А. Костин // Электрохимия. – 1990. – №1. – С. 96-99.

92. Ma, C., D. Zhao, F. Xia, H. Xia, T. Williams, and H. Xing, Ultrasonic-assisted electrodeposition of Ni-Al2O3 nanocomposites at various ultrasonic powers. Ceramics International, 2020. 46(5): p. 6115-6123.

93. Электроосаждение сплава цинк – хром импульсным током [Текст] / Н.Б. Березин, Н. В. Гудин, А.Г. Филипова и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 1993. – Т. 29, № 1. – С. 99-105.

94. Полукарпов, Ю.М. Итоги науки и техники. Электрохимия [Текст] / Ю.М. Полукарпов, В.В. Гринина. – М.: ВИНИТИ, 1995. – с. 53.

95. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов [Текст] / Ю.Д. Гамбург. – М.: Янус–К, 1997. – 384 с.

96. Хмелев, А.В. Зависимость структуры и физико–механических свойств медных покрытий от токовых режимов электролиза [Текст] / А.В. Хмелев, Е.А. Федорова, Л.В. Головушкина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – Т. 19, № 1. – С. 33-37.

97. Костин, Н.А. Импульсное электроосаждение сплава золото – никель из цитратного электролита. Физико–механические свойства покрытий [Текст] / Н.А. Костин, В. И. Каптановский // Защита металлов. – 1995. - №. 1 – С. 91-93.

98. Рыбалко, А.В. Катодные процессы в условиях подачи тока импульсами с крутыми передними фронтами [Текст] / А.В. Рыбалко, Ж.И. Бобанова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993.–№.5 –С.13-15.

99. Электроосаждение цинка реверсируемым током: распределение металла, структура и свойства покрытий [Текст] / В.А. Попович, Ю.Д. Гамбург, Н.А. Сердюченко и др. // Электрохимия. – 1992. – Т.28, №3. – С. 333-342.

100. Влияние нестационарных форм тока на наводороживание стальной основы и цинковых покрытий из цинкатного электролита с блескообразующими добавками [Текст] / Б.Ф. Ляхов, К.С. Педан, А.И. Лоскутов, В.Н. Кудрявцев // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – №2. – С. 24-27.

101. Литовка, Ю.В. Устройство реализации режима реверсирования тока с заданной длительностью импульса [Текст] / Ю.В. Литовка, А.С.

Егоров // Вопросы современной науки и практики. – 2013. – № 2 (46). – С. 280-286.

102. Литовка, Ю.В. Экспериментальное исследование значений неравномерности и микротвердости никелевого гальванического покрытия при реверсировании тока [Текст] / Ю.В. Литовка, А.С. Егоров // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2013. – Т. 19, № 1. – С. 177-180.

103. Chandrasekar, M.S. Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications [Text] / M.S. Chandrasekar, Malathy Pushpavanam // Electrochimica Acta. – 2008. – № 53 – PP. 3313-3322.

104. Danilov, F. I. Pulsed Electrodeposition of Zinc–Manganese Alloys [Text] / F. I. Danilov, V. V. Gerasimov, D. A. Sukhomlin // Russian Journal of Electrochemistry. – 2001. – Vol. 37, No. 3. – PP. 308-310.

105. Prabhu Ganesan. Development of Zn–Ni–Cd coatings by pulse electrodeposition process [Text] / Prabhu Ganesan, Swaminatha P. Kumaraguru, Branko, N. Popov // Surface & Coatings Technology. – 2006. – № 201. – PP. 3658-3669.

106. Zemanova, M. Corrosion resistance of pulse zinc coatings [Text] / Matilda Zemanová, Marie Cocural // Chemical Papers. – 2009. – № 63, Vol. 5. – PP. 574-578.

107. Holzman A., Holzman N.E. //Product. Finishing. – 1983.–Vol.36. – P.10.

108. Berube L.P., Mathieu D., Piron D.L. // Canad. Metallurg. Quarterly. – 1983. – Vol. 22, №4. – P. 47.

109. Влияние параметров импульса на нанокристаллические цинковые покрытия, электроосажденные из кислого сульфатного электролита [Текст] / Д.Л. Ван, Ю.К. Ву, Ч.Ю. Жон, В.К. Жан, М.Ч. Ли, Ж.Н. Шен // Электрохимия.– 2009. – №3. – С. 310-314.

110. Костин, Н.И. Принципы оценки параметров импульсного тока при электроосаждении металлов [Текст] / Н.И. Костин // Электрохимия.– 1991. – Т. 27, №5 – С. 605-612.

111. Patent US Chin – Cheng Nee, Doris Rd., Framingham, Rolf Weil / 4869971, Multilayer pulsed–current electrodeposition process [Text] // Date of patent Sep. 26, 1989.

112. Рыгалова, Н.С. Электроосаждение дисперсных металлов при нестационарных электрических режимах [Текст] / Н.С. Рыгалова, Н.П. Литвишко, А.М. Озеров // Прикладная электрохимия. – Казань, 1981. – С. 16-18.

113. Хлынцев, В.И. Об особенностях структуры осадков никеля, полученных на импульсном токе [Текст] / В.И. Хлынцев, В.М.Козлов, Т.И. Поздеева // Электрохимия. – 1989. – №6. – С. 824-826.

114. Медведев, А. Импульсная металлизация печатных плат [Текст] / А. Медведев, П. Семенов // Технологии в электронной промышленности. – 2005. – № 4. – С. 22-24.

115. Механизм образования слоистой структуры цинкового покрытия при гальваническом цинковании стальных изделий в нестационарном режиме [Текст] / А.А. Караванова, М.М. Криштал, А.А. Еремичев и др. // Вектор науки ТГУ. – 2010. – №3 (13). – С. 87-90.

116. Об эффекте самопроизвольной генерации диффузионно–подвижного водорода в блестящих гальванических цинковых покрытиях [Текст] / Б.Ф. Ляхов, К.С. Педан, А.И. Лоскутов, В.Н. Кудрявцев // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – №.2 – С. 19-20.

117. Кудрявцев В.Н. Об областях применения цинковых покрытий; о составах фосфатирования под окраску; о составах раствора холодного оксидирования; о коррозионной стойкости Zn-покрытий с пассивацией; о «самозалечиваемости» пассивной Cr(VI) пленки; о цинк-ламельных покрытиях / В. Н. Кудрявцев, В. И. Мамаев, В. В. Окулов, В. Д. Скопинцев // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2011. - Т. XIX, №4. – с. 11

118. Чумаченко, Г.В. Материаловедение. Учебник [Текст] / Г.В. Чумаченко, Ю.Т. Чумаченко. – М.: ФЕНИКС, 2008. – 320 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Расчет времени электролиза

Время электролиза: $$t_Э = \frac{\delta \cdot d}{i_K \cdot q \cdot ВТ},$$

где δ - толщина покрытия, м;
d - плотность металла, кг/м^3;
i_k - катодная плотность тока, А/м^2 ;
q - электрохимический эквивалент осаждаемого металла, кг/А · с;
ВТ - выход осаждаемого металла по току, доли единицы.

Плотность сплава:

$$dспл = d(Me\ 1)\cdot g(Me\ 1) + d(Me\ 2)\cdot g(Me2),$$

где g – содержание компонента в сплаве, доли единицы.

Электрохимический эквивалент сплава:

$$q_{спл} = 1/G_{спл},$$

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

Таблица 1

Электрохимические эквиваленты и величины плотности металлов

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

Расчет выхода по току

Выход по току:

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

где $m_{ПРАКТ}$ – привес электрода, кг;
$m_{ТЕОР}$ – масса осадка, выделившегося на электроде, рассчитанная по закону Фарадея, кг.

Закон Фарадея:

$$m = q \cdot I \cdot t_Э,$$

I – ток, А;
$t_Э$ – 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 = 0,1мл).

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.

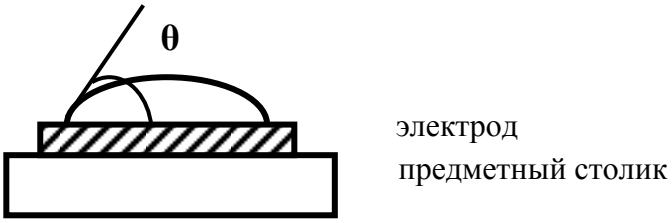

Рисунок 1 - Схема измерения краевого угла смачивания

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Методика измерения коэффициента трения покрытий

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

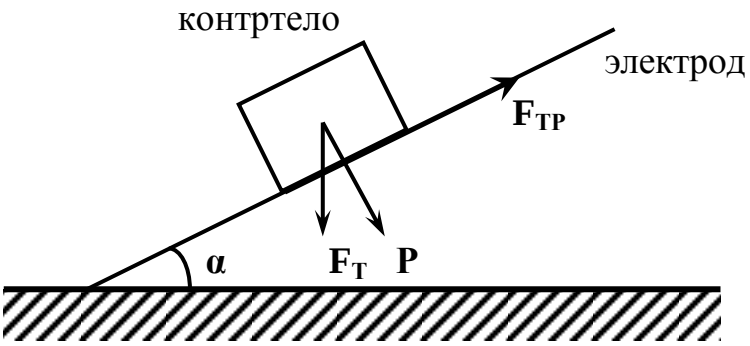

Рисунок 2 - Схема определения коэффициента трения

Величина f рассчитывается по формуле:

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

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

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

$F_т$ – 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.

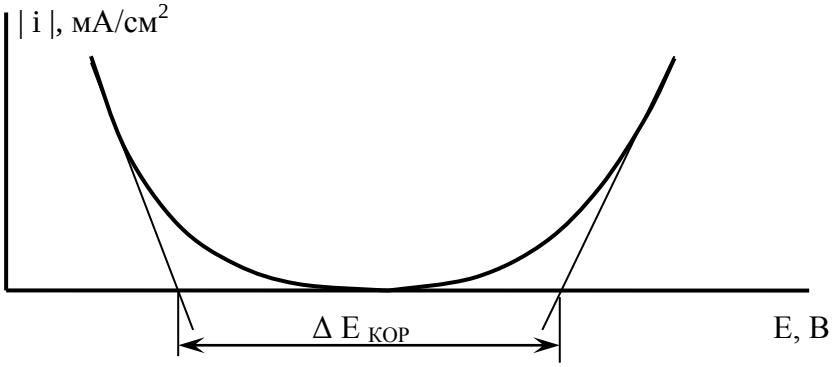

Рисунок 3 - Схема определения области пассивного состояния

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Учебное пособие

Авторы-составители: Ялымова Татьяна Юрьевна
Соловьева Нина Дмитриевна
Яковлев Андрей Васильевич

Ответственный за выпуск Ялымова Т.Ю.
Оригинал-макет Ялымова Т.Ю.

Подписано в печать _. _.2022г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать RISO.
Объем 2,69 усл.печ.л. Тираж 25 экз. Заказ № ____

413100, Россия, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17 ЭТИ (филиал) СГТУ