

Ст25Х3МЗНБЦА и Ст30ХН2МФА минимальную величину Ra = 0,16 мкм при использовании хромсодержащего электролита и 0,08 мкм в случае раствора с триэтаноломином.

**Таблица 3 - Значения микрошероховатости и коэффициента сглаживания поверхности после анодного растворения стали Ст25Х3МЗНБЦА и Ст30ХН2МФА в электролите с добавкой триэтаноломина при различных скоростях вращения дискового электрода и температурах 25°С и 70°С.**

| Показатели процесса при различной температуре и марках стали |         | Скорость вращения, об/мин |             |             |             |             |             |
|--|---------|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|  |         | 900                       |             | 1600        |             | 2500        |             |
|  |         | 25°С                      | 70°С        | 25°С        | 70°С        | 25°С        | 70°С        |
| Ст25Х3МЗНБЦА   | Ra, мкм | <u>0,28</u>               | <u>0,16</u> | <u>0,24</u> | <u>0,08</u> | <u>0,29</u> | <u>0,12</u> |
|  |         | 0,28                      | 0,12        | 0,24        | 0,10        | 0,26        | 0,12        |
| Ст30ХН2МФА   | ΔRa, %  | <u>13</u>                 | <u>68</u>   | <u>11</u>   | <u>74</u>   | <u>13</u>   | <u>78</u>   |
|  |         | 10                        | 54          | 11          | 66          | 12          | 69          |

При этом относительное сглаживание микропрофиля при использовании раствора с органической добавкой достигает 69 % для стали Ст30ХН2МФА и 78% для стали Ст25Х3МЗНБЦА. Таким образом, применение фосфорносернокислого электролита с добавкой ТЭА взамен фосфорносернохромовокислого представляется перспективным, т.к. позволяет уменьшить шероховатость обработанной поверхности и снизить рабочую плотность тока.

УДК 621.792

Яскельчик В.В., Михедова Е.В., Жарский И.М., Черник А.А.  
(БГТУ, г. Минск)

### **СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Медь является одним из первых освоенных металлов благодаря своим достаточно низким температурам плавления, а так же ее мягкости. Но, не смотря на мягкость меди, она способна сопротивляться различным статическим и динамическим нагрузкам, а ее сплавы отличаются целым спектром улучшенных свойств: прочности, ковкости, износостойкости. Благодаря своим вязкостным свойствам, медные покрытия обладают еще одним полезным свойством – предотвращают искрообразование, что позволяет широко использовать инструмент, например, в нефтедобывающей отрасли. Современный этап освоения дал меди новые альтернативы: создание композиционных материалов. Нанесение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) в основном применяется с целью улучшения химической стойкости, повышения жаростойкости и жаропрочности, создания самосмазываемых и каталитически активных поверхностей. Эффективность использова-

ния КЭП во многом определяется природой дисперсной фазы. В качестве дисперсной фазы в электролиты вводят твердые композиционные частицы.

В проводимых исследованиях использовались ультрадисперсные алмазы (УДА) и алмазная шихта (АШ), которые заращивались медью. Источником осаждения меди служил цитратный электролит меднения (ЦЭМ) следующего состава:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 50-150;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 50-350;  $\text{NaCl}$  – 2-50; лимонная кислота – 30-70;  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH}=7,5-8,5$  [1,2].

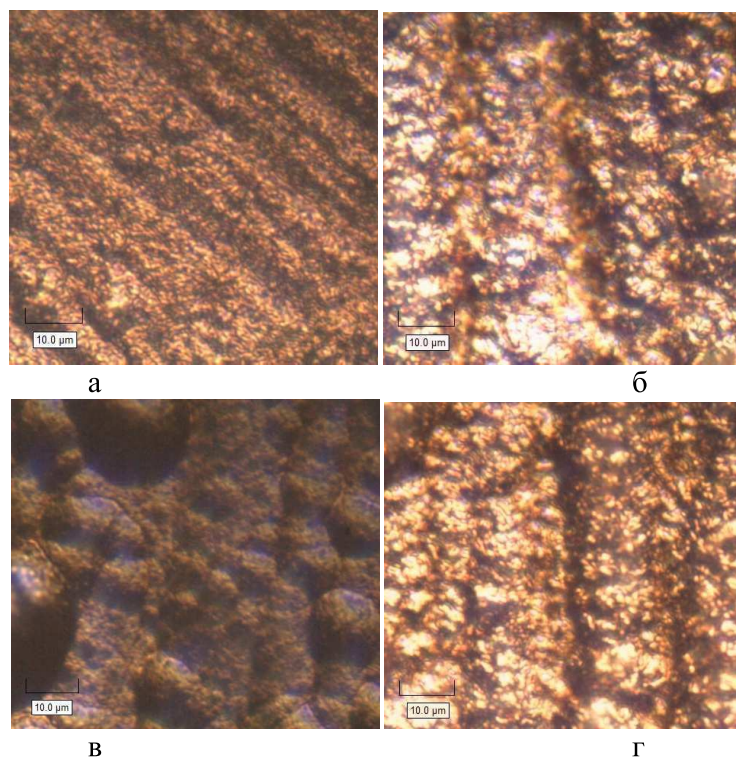
Композиционные электрохимические покрытия осаждали из цитратного электролита того же состава с добавлениями по 1 г/л УДА и АШ. Для поддержания седиментационной устойчивости суспензий УДА и АШ использовали периодическое механическое перемешивание, частота которого составляла 10 минут. Токковый режим импульсного электролиза был выбран исходя из ранее проведенных исследований цитратного электролита меднения без использования добавок. При выборе режима электролиза руководствовались такими основными параметрами, как микропористость получаемых медных покрытий и максимально возможная плотность тока осаждения качественных осадков меди. Минимальной микропористостью с удовлетворительными токовыми характеристиками обладали образцы, полученные при соотношении импульса и паузы 100:10 мс [3]. Для проведения сравнительного анализа была выбрана эффективная плотность тока, которая составила  $1,7 \text{ А/дм}^2$ .

При импульсном осаждении композиционных медных покрытий в начальный момент времени (толщиной до 5 мкм) медный осадок был ровным и имел мелкокристаллическую структуру (рисунок 1).

Как видно из рисунков 1а,б более качественные медные покрытия толщиной 5 мкм можно получить из цитратного электролита с добавкой 1 г/л УДА. Покрытия, полученные из цитратного электролита с добавкой 1 г/л АШ имеют более крупные зерна меди. Размеры микророзерен кристаллов для покрытий медь–УДА находились в диапазоне 0,8–2 мкм (рисунок 1а), а для покрытий медь–АШ – 1,5–3,5 мкм (рисунок 1б). Кроме того, покрытия медь–АШ (рисунок 1б) характеризуются появлением текстурированности и образованием значительных по размерам сферолитов, что может негативно сказываться на свойствах полученных покрытий.

На рисунке 1 в, г представлены микрофотографии толщиной 20 мкм. При дальнейшем заращивании металлом до толщины 20 мкм размеры микророзерен не изменились. Покрытия медь–УДА (рисунок 1 в) приобрели компактность, но, вместе с тем, на поверхности образовались сферолиты. Последние могут повлиять как на снижение

износостойкости, так и на показатель микротвердости. На поверхности покрытия медь–АШ (рисунок 1г) наблюдаются более выраженные текстуры, чем при толщине 5 мкм (рисунок 1б).



**Рисунок 1 - Микрофотографии композиционных медных покрытий при увеличении 400х: а,в – медь–УДА, б, г – медь–АШ; а, б – 5 мкм, в, г – 20 мкм**

Для сопоставления результатов микрофотографических исследований со свойствами покрытий были проведены исследования по изучению микротвердости полученных композиционных медных покрытий. Установлено, что в импульсном режиме электролиза при соотношении импульса и паузы 100:10 мс по сравнению со стационарным режимом происходит увеличение микротвердости со 120 до 190  $HV^{50}$  для покрытий медь–УДА и со 160 до 175  $HV^{50}$  для покрытий медь–АШ. Такая разница в изменении микротвердости для покрытий с УДА может быть связана с наличием на поверхности частиц УДА функциональных групп, из-за которых поверхность УДА в цитратном электролите меди заряжается отрицательно (данные дзета-потенциала). Вследствие того, что катод подсоединен к отрицательному полюсу, частицы УДА под действием электрофоретических сил уходят от поверхности электрода и тем самым уменьшается количество закрепляемых частиц на поверхности. В момент паузы частицы УДА могут под действием градиента концентраций, гидродинамического режима механически и за счет сил адсорбции закрепляться на

осаждаемой поверхности и в момент импульса наращиваться медью. Исходя из этого предположения, с большой долей вероятности, частицы УДА будут закрепляться на поверхности меди. В свою очередь, поверхность АШ имеет очень малое количество функциональных групп и поэтому частицы АШ не приобретают заряда, или имеют незначительный заряд. Возможно, количество внедряемых частиц АШ не будет зависеть от режима электролиза, а изменение микротвердости скорее всего будет связано с изменением кристаллической структуры поверхности в ходе импульсного электролиза.

Так же были проведены исследования микропористости полученных покрытий методом наложения фильтровальной бумажки. Установлено, что микропористость снижалась в покрытиях, полученных в импульсном режиме электролиза при соотношении импульса и паузы 100:10 мс. Для покрытия медь–УДА в стационарном режиме электролиза микропористость составляла 2 поры/см<sup>2</sup> [4], а в импульсном режиме электролиза пористость отсутствовала. Для покрытий медь–АШ в стационарном режиме – 4 поры/см<sup>2</sup>, в импульсном – 2 поры/см<sup>2</sup>.

Таким образом, применение импульсного режима электролиза при соотношении импульса и паузы 100:10 мс способствует повышению микротвердости, снижению микропористости и повышению компактности получаемых покрытий. Руководствуясь микрофотографическими исследованиями и исследованными свойствами установлено, что наилучшими характеристиками для получения медных композиционных электрохимических покрытий обладает цитратный электролит меднения с концентрацией УДА 1,0 г/л в импульсном режиме электролиза. Полученные в данных условиях покрытия позволят существенным образом улучшить эксплуатационные характеристики осадков меди.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Михедова, Е.В. Сравнительная характеристика комплексных электролитов меднения / Е.В. Михедова, В.В. Яскельчик, А.А. Черник, И.М. Жарский // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы докладов Международной научно-технической конференции, Минск, 9–11 октября 2013 г. – Минск: БГТУ, 2013. – С. 156–159.

2. Михедова Е.В., Яскельчик В.В., Жарский И.М., Черник А.А. Электролит для нанесения медных покрытий на сталь и чугун // Заявка на патент. – №. А20140740.

3. Михедова, Е.В. Пути интенсификации процесса электрохимического осаждения меди на рабочую поверхность стальных изделий / В.В. Яскельчик, Е.В. Михедова, А.А. Черник, И.М. Жарский // Созда-

ние новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их заменяющих покрытий: материалы 2-го Республиканского научно-технического семинара 20—21 декабря 2012 г. – Минск, : БГТУ – 2012. – С. 37–40.

4. Яскельчик, В.В. Получение и свойства медных покрытий из цитратного электролита в присутствии ультрадисперсных алмазов / В.В. Яскельчик, И.М. Жарский, Г.К. Буркат, А.А. Черник, Е.В. Михедова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) №28(54)/2015. – СПб, 2015 – С 25-28.

УДК 621.359:669.018.8

Р.Ф. Шеханов, доц., канд. техн. наук,  
С.Н. Гридчин, доц., канд. хим. наук,  
А.В. Балмасов, проф., д-р. техн. наук  
(ИГХТУ, г. Иваново)

### **КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИНК–КОБАЛЬТ, ЦИНК–НИКЕЛЬ И ОЛОВО–НИКЕЛЬ**

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения защитных покрытий стальных изделий сплавами Zn–Co, Zn–Ni и Sn–Ni выполнено моделирование ионных равновесий в системе  $Zn^{2+}$ – $Co^{2+}$ – $Ni^{2+}$ – $Sn^{2+}$ – $C_2O_4^{2-}$ – $NH_3$ – $SO_4^{2-}$ , и выбраны соотношения исходных компонентов, обеспечивающие стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH.

Результаты выполненных исследований показывают, что разработанные электролиты характеризуются высокой поляризуемостью в рабочем интервале плотностей тока от 0.5 до 3.0 А/дм<sup>2</sup>, которая наряду с высокой поляризацией, способствует образованию мелкокристаллических осадков осаждаемых покрытий. Введение в состав электролита оксалата аммония значительно повышает равномерность сплавов Zn–Co, Zn–Ni и Sn–Ni, и позволяет получить покрытия с лучшими механическими и антикоррозионными свойствами, чем при использовании традиционных безоксалатных электролитов. При этом введение в состав электролитов хелатообразующих лигандов способствует снижению скорости коррозии Zn–Ni и Zn–Co покрытий при сохранении ими анодного характера защиты стали, а также снижение экологической нагрузки на очистку сточных вод за счёт уменьшения токсичности и концентрации компонентов. Использование растворов