

Увеличение содержания вольфрама в покрытии при использовании растворимых электродов подтверждается результатами анализа, полученного с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i с программно-аппаратным комплексом для энергодисперсионного анализа EDAX с тонкопленочным дрейфовым кремниевым детектором Apollo X.

При использовании растворимых анодов содержание вольфрама в твёрдом растворе находится в диапазоне от 5,3 до 7,15 % атомных, и от 15,9 до 20,6 % весовых, а при использовании нерастворимых анодов содержание вольфрама в твёрдом растворе не превышает 3,7% атомных, но может достигать 8,0% весовых.

Таким образом, показано неоспоримое преимущество применения растворимых анодов при нанесении никель-вольфрамового сплава на металлизированную ткань

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов А.В., Ефимова Т.Н. О влиянии никель-вольфрамового сплава на прочность связи между металлизированной тканью и полимером / Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Часть 1. Сборник материалов конференции. Электронное издание. Ярославль. Издательский дом ЯГТУ. 2018. с.413

2. Вячеславов П. М. Электрохимическое осаждение сплавов. Издание 3-е, дополненное и переработанное. Л.: Машиностроение, 1971. 144 с.

УДК 66.087.7

Н.В. Тарасова, доцент, канд. техн. наук  
ЛГТУ, г. Липецк

### **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Возможности применения защитных покрытий металлического типа в машиностроении и строительстве предусматривают их высокую коррозионную стойкость, что с точки зрения современного материаловедения предполагает формирование нанокристаллического состояния в результате технологического процесса получения и последующей обработки материала. Применительно к гальваническим

функциональным покрытиям перспективными методами получения нанокристаллического состояния являются нестационарные режимы осаждения и/или модифицирование рабочего электролита углеродными наноматериалами [1-4]. В настоящее время активно исследуются композиционные гальванические покрытия, модифицированные углеродными нанотрубками (УНТ), которые по ряду данных увеличивают скорость зародышеобразования в условиях электрохимического осаждения. С практической стороны КЭП на основе металлов, характеризующиеся улучшенными физико-механическими свойствами, являются перспективным материалом для защиты стальных изделий от коррозии. Поэтому цель данной работы – исследование возможностей получения нанокристаллических покрытий на основе цинка путем осаждения в импульсном режиме.

Осаждение покрытий на поверхность стали 08Ю проводили на электрохимической станции ZiveSP2 из фонового сульфатного электролита, модифицированного дополнительно ПАВ и углеродным наноматериалом марки «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) в концентрации 50-150 мг/л и поливинилпирролидоном – 50-200 мг/л. Для осаждения покрытий применяли импульсный режим:  $\tau_{\text{мп}} = \tau_{\text{п}} = 1\text{с}$ ,  $i_{\text{имп}} = 0,07\text{ А/см}^2$ , параметры которого подобраны ранее [5]. Оценку состояния поверхности и размера кристаллита формируемого покрытия осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 и атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver P47-PRO.

Исследование влияния параметров импульса на структуру цинкового покрытия показало, что уменьшению размера кристаллита способствует увеличение плотности тока в импульсе и уменьшение длительности импульса, в то время как изменение паузы между импульсами влияет на сплошность и адгезию формируемого покрытия. Оценка коррозионной стойкости, адгезии и микротвердости экспериментальных образцов покрытия выявила увеличение указанных характеристик с уменьшением размера кристаллита: уменьшение скорости коррозии составило до 0,07 мм/год, увеличение адгезии – до 7,6% площади отслоения покрытия (табл).

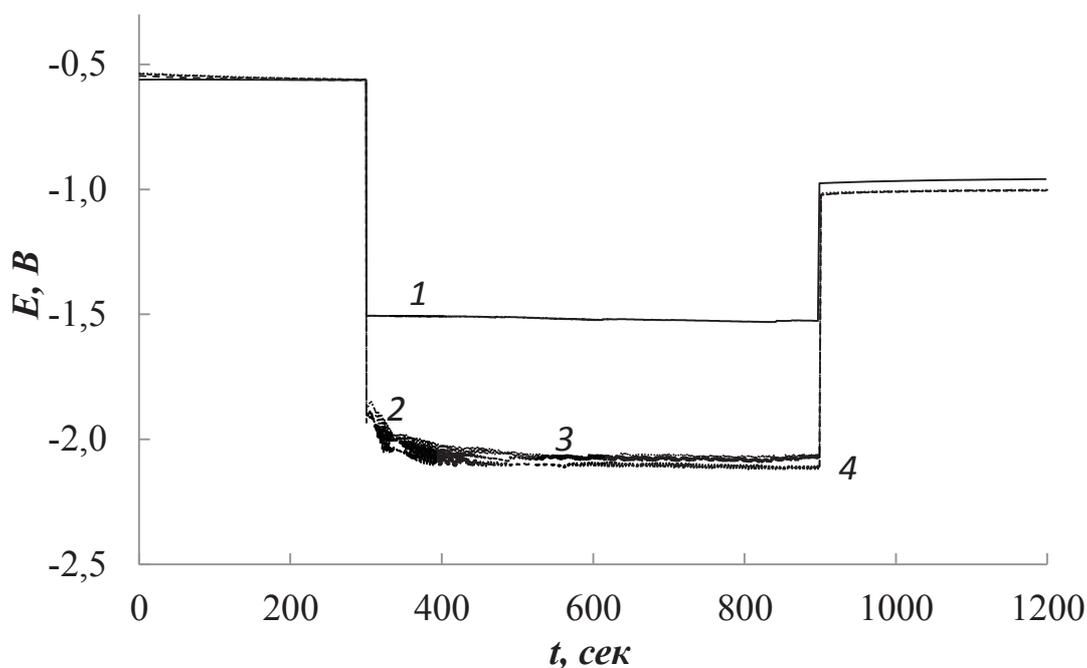
**Таблица – Режимы осаждения и результаты адгезионных испытаний цинковых покрытий в фоновом электролите**

№ образца	1	2	3	4	5
$i_{\text{имп}}, \text{А/см}^2$	-0,035	-0,035	-0,035	-0,070	-0,070
$t_{\text{имп}}, \text{с}$	–	10	5	5	1
$t_{\text{п}}, \text{с}$	–	1	1	1	1
Размер зерна, нм	3340±167	2660±106	2020±101	1520±76	600±24
Балл	3	3	3	3	2-3
$S$ отслоения, %	32,2	25,1	22,3	18,2	7,6

Улучшение показателей указанных характеристик обусловлено уменьшением ширины границы раздела металл/покрытие от 800-1000 до 100-200 нм при уменьшении размера кристаллита соответственно от 2,7 мкм до 600 нм, что установлено в ходе изучения границы раздела с использованием атомно-силовой микроскопии. На основании полученных данных была предложена модель формирования границы раздела металл/покрытие, учитывающая влияние режима осаждения на соотношение стадий зародышеобразования и роста кристаллита.

Модифицирование рабочего электролита добавками ПАВ: додецилсульфат натрия и цетилтриметиламмоний бромид с концентрацией от 10 до 500 мг/л позволило дополнительно уменьшить размера кристаллита до 300 нм. По результатам оптической микроскопии установлено, что в зависимости от состава рабочего электролита цинковое покрытие формируется с различной степенью однородности, что определяется механизмом роста покрытия. Исследование кинетики процесса осаждения цинковых покрытий из рабочих электролитов в условиях потенциодинамической вольтамперометрии показало, что изменение тафелевого наклона ( $b_k$ ) сопровождается увеличением либо уменьшением величины  $b_k$  в зависимости от типа ПАВ. Характер изменения зависимости величины наклона потенциодинамической кривой в области потенциалов осаждения цинка при увеличении концентрации вводимой добавки соответствует характеру зависимостей  $i_{E=\text{const}}=f(C_{\text{ПАВ}})$ , что может быть также обусловлено изменением механизма роста покрытия при увеличении концентрации вводимой добавки. Математическая обработка изображений полученных покрытий позволила предложить количественный критерий оценки степени неоднородности осаждаемых покрытий, согласно которому преобладание островкового механизма роста наблюдается в электролитах с добавками ПАВ более 100 мг/л.

Введение в состав электролита углеродных нанотрубок и поливинилпирролидона в диапазоне концентраций от 50 до 150 мг/л и от 50 до 200 мг/л, соответственно, приводит не только к смещению потенциалов осаждения цинка в область более отрицательных значений, но и изменению характера хронопотенциограмм в импульсном периоде (рис.), на которых можно выделить два характерных участка, обусловленных, по-видимому, процессами адсорбции углеродных нанотрубок на поверхности подложки и последующим осаждением цинка вблизи центров роста. По результатам металлографических исследований установлено, что наиболее однородное покрытие с наименьшим размером кристаллита формируется в растворах с концентрацией углеродных нанотрубок не более 100 мг/л и ПАВ 50-100 мг/л.



**Рисунок – Хронопотенциограммы осаждения цинковых покрытий из фонового электролита (1) и электролитов, содержащих 200 мг/л ПАВ и 50 (2), 100 (3) и 150 (4) мг/л УНТ**

Математическая обработка хронопотенциограмм импульсного периода показала, что скорость изменения электрохимического потенциала при наложении внешней катодной поляризации плотностью тока равной  $0,07 \text{ А/см}^2$  в течение первых 60-100 с составляет в среднем 2-5 мВ/с. Таким образом, формирование первого монослоя покрытий системы «цинк – УНТ» при рассматриваемых параметрах импульсного осаждения наблюдается в течение 60-100 с,

соответствующих 30-50 импульсам, последующая стабилизация электрохимического потенциала обусловлена процессами роста покрытия. Проведение СЭМ-исследования полученных образцов КЭП системы «цинк – УНТ» установило, что оптимальная концентрация углеродных нанотрубок, способствующая формированию однородных мелкодисперсных покрытий, не должна превышать 100 мг/л, при содержании ПАВ 100 мг/л.

Таким образом, введение углеродных нанотрубок в сульфатные цинксодержащие электролиты приводит к изменению соотношения скорости зародышеобразования и роста покрытия, что определяет размер кристаллита осаждаемого материала. Увеличение концентрации ПАВ выше 100 мг/л приводит к преобладанию островкового механизма роста и нарушению однородности растущего покрытия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д. Электроосаждение цинка из сульфатного электролита в стационарном и реверсивном режимах электролиза // Химическая технология. 2015. Т. 16. №12. С. 726-732.

2. Салахова Р.К., Семенычев В.В. Эффективность применения нанопорошков в производстве гальванических покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2015. №11. С. 36-44.

3. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. Электроосаждение композиционных покрытий цинк-углеродные нанотрубки в реверсивном режиме // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. №3. С. 334-336.

4. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. Об электроосаждении композиционных покрытий на основе цинка в импульсном режиме // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. №6. С. 582-584.

5. Тарасова Н.В. Структура и свойства нанокристаллических цинковых покрытий, получаемых электроосаждением в режиме импульсной катодной поляризации // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2018. Т. 9. №1. С. 19-25.