

Введение Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе многих металлов находят широкое применение в технике. Использование частиц дисперсной фазы (ДФ) различной природы и размеров при образовании КЭП позволяет модифицировать металлическую матрицу для получения образцов с различными функциональными характеристиками [1]. 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 [2–4]. 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 нанобласти 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 [5]. С помощью наночастиц можно осаждать покрытия с антиотражающей, антифрикционной и самоочищающейся поверхностью [6], а также изготовливать регулировочные шайбы и термостойкие изделия для автомобилей [7]. Особенно пригодны в качестве нанобъектов 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 [8, 9]. 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 физико-химические свойства композиционных покрытий [1]. В работе представлены данные о получении КЭП с металлической матрицей, где в качестве ДФ использовались частицы

различной природы и размеров. Экспериментальная часть Ni-КЭП Известно, что структура и морфология, а соответственно, и физические свойства композиционных материалов зависят от состава и количества частиц, внедрившихся в металлическую матрицу [1, 10]. Для определения количества частиц в покрытии используются различные современные способы [11]. 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 нм). Частицы находятся чаще всего в виде агломератов (первая группа) и отдельных частиц (вторая группа), расположенных внутри зерен. Стойкость покрытий 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 [1] 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 [12] 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 [13]. 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 [14] как повышением износостойкости собственно никеля, так и усилением упрочняющего эффекта частиц Al_2O_3 , которые не «утопают» в более твердой матрице. КЭП Zn- SiO_2 Установлено, что получение композиционных покрытий Zn- SiO_2 (аэросил) затруднено и требует особых условий, а именно, наличие стимулятора. В работе [15] показано применение в качестве стимулятора метиленового зеленого (МЗ). Он 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 рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки поверхности покрытий. Было 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. а б в г Рис. 1 – Электронно-микроскопические снимки поверхности цинковых покрытий в зависимости от содержания добавок: а – нет; б – SiO₂ ; в - SiO₂ + МЗ; г – МЗ. Увеличение 2000х.

КЭП Cu-SiO₂ Соосаждение частиц SiO₂ с медью также затруднено, как в случае с цинком и возможно только при наличии добавок (галловая кислота, алюмогель, пирофосфат-ионы). Действительно предварительная обработка частиц SiO₂ алюмогелем способствует включению частиц в медные покрытия. Количество включения частиц аэросила составляет 0,4 мас %. После модификации частиц алюмогелем содержание их в покрытии увеличивается до 9 мас %. Вероятно это связано с тем, что на поверхности частиц оксида кремния адсорбируются катионы сложного состава, которые и способствуют увеличению включений ДФ в матрицу. Подобные покрытия обладают повышенными защитными свойствами при высоких температурах, чем контрольные. В связи с этим было изучено влияние ДФ на жаростойкость медных покрытий (рис.2). Рис. 2 -

Высокотемпературное окисление медных покрытий, полученных из электролитов- суспензий, модифицированных ДФ: 1 – без добавки; 2 - алюмогель, 5 г/дм³; 3 - аэросил , 5 г/дм³ ; 4 - частицы, обработанные алюмогелем, 5 г/дм³ Введение алюмогеля в электролит (столбец 2) и частиц SiO₂, обработанных алюмогелем (столбец 4) увеличивают жаростойкость покрытий по сравнению с контрольным (столбец 1) в два раза. Покрытия с частицами SiO₂, обработанные алюмогелем и подвергшиеся термообработке (500 °С), получают более качественными , имеют меньшее число растрескиваний и обладают насыщенным черным цветом. Таким образом, ДФ Al₂O₃ и SiO₂ и стимуляторы изменяют морфологию поверхности покрытий, что влияет на различные физические и химические свойства покрытий. Показано улучшение жаростойкости, коррозионной стойкости, микротвердости, пористости никелевых, цинковых и медных покрытий на несколько порядков в присутствии ДФ.