

УДК 621.793.3

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ОБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
ПОКРЫТИЙ ИЗ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ-КОЛЛОИДОВ**

*Иванина И. С., Колчина М. В.*

Донской государственной технической  
университет, Ростов-на-Дону, Российская  
Федерация

[i.ivanina96@mail.ru](mailto:i.ivanina96@mail.ru)[kaufman.maria-cat@yandex.ru](mailto:kaufman.maria-cat@yandex.ru)

Разработка композиционных электрохимических покрытий (КЭП), получаемых из электролитов-коллоидов, и поиск управления их свойствами являются важной научно-технической задачей. Представляющие собой композиции, состоящие из металла и дисперсных частиц различных веществ, они дают возможность значительно улучшить механические и коррозионные свойства изделий. Эти свойства создают предпосылки для использования их в различных отраслях промышленности. Однако нанесение КЭП является довольно сложным процессом, и механизм их формирования недостаточно изучен в теоретическом и экспериментальном аспектах. Поэтому перспективным является исследование механизма и кинетики электродных процессов при осаждении композиционных покрытий.

**Ключевые слова:** композиционные электрохимические покрытия, электролиты-коллоиды, стадии формирования покрытий.

**Введение.** В последнее время большой интерес в гальванотехнике вызывают композиционные электрохимические покрытия (КЭП) с различной металлической матрицей. Как показывает практика, использование КЭП позволяет произвести замену дорогостоящих материалов на более доступные по цене металлы, а также повысить срок их эксплуатации. Износостойкость считается основным качеством композиционных покрытий. Получают эти покрытия из электролитов-коллоидов, использование которых также является перспективным направлением в гальванотехнике. Их внедрение дает возможность снизить затраты при приготовлении и эксплуатации электролитов, способствует повышению экологической чистоты производства, а также позволяет упростить регенерацию растворов. Цель данной работы — проанализировать стадии формирования композиционных электрохимических покрытий (КЭП), определить ключевые факторы, влияющие на их образование, так как именно установление механизма электроосаждения покрытий,

UDC 621.793.3

**THEORETICAL ASPECTS  
OF COMPOSITE  
COATINGS FORMATION  
FROM ELECTROLYTE-COLLOIDES**

*Ivanina I. S., Kolchina M. V.*

Don State Technical University, Rostov-on-Don,  
Russian Federation

[i.ivanina96@mail.ru](mailto:i.ivanina96@mail.ru)[kaufman.maria-cat@yandex.ru](mailto:kaufman.maria-cat@yandex.ru)

The development of electrochemical composite coatings (ECC), obtained from electrolytes-colloids, and the search for control of their properties is an important scientific and technical task. Compositions that consist of metal and dispersed particles of various substances, make it possible to significantly improve the mechanical and corrosion properties of products. These properties create the prerequisites for their use in various industries. However, the application of the ECC is a rather complex process and the mechanism of their formation is not sufficiently studied theoretically and experimentally. Therefore, it is promising to study the mechanism and kinetics of electrode processes during the deposition of composite coatings.

**Keywords:** electrochemical composite coatings, electrolytes-colloids, stages of formation of coatings.

разработка электролитов-коллоидов для осаждения КЭП с высокими эксплуатационными свойствами являются основными направлениями дальнейшего развития и совершенствования технологий в гальванотехнике.

**Основная часть.** Модифицирование электрохимических покрытий путем введения частиц второй фазы в состав покрытия, т.е. получение композиционных электрохимических покрытий является довольно эффективным методом управления их свойствами [1, 2].

Соосаждение дисперсных частиц разнообразных размеров и видов вместе с металлами из электролитов и их дальнейшее включение в покрытие — это отличительная черта получения КЭП. Данный специфичный способ электролиза позволяет совмещать и улучшать эксплуатационные характеристики и свойства покрытий, к примеру, твердость, коррозионную устойчивость, антифрикционность, износостойкость и многие другие. Именно поэтому получение КЭП является актуальным направлением в промышленности, а основными областями их применения выступают приборостроение, машиностроение и т.п. [3].

Осаждаемый металл или сплав называют матрицей композиционных покрытий, а включенные частицы — дисперсной фазой (ДФ). Примером металлической матрицы КЭП являются благородные металлы, Ni, Cr, Fe, Zn, Cu, Sn, а также сплавы, осаждаемые химическим способом (Ni-P, Ni-B) [4]. ДФ представляет собой твердые (иногда жидкие) частицы размером 3–5 мкм, а в некоторых случаях — несколько десятков микрометров. По большей части это порошки металлов и неметаллов (*Cr, Si, Mo, W*, алмаз, графит), соли (*CaF<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>*), высокомолекулярные соединения

(капролактамы, политетрафторэтилен), оксиды (*TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*) и другие соединения (табл. 1). Кроме того, большой интерес представляют КЭП с наноразмерными частицами. Для получения покрытий с заданными свойствами существует возможность управления в процессе электроосаждения составом и структурой КЭП [2, 5]. В связи с этим в настоящее время исследования условий осаждения КЭП ориентированы на достижение следующих целей:

- выбор электролита и ДФ для получения матрицы;
- определение зависимости состава КЭП от параметров электролиза и характеристик ДФ;
- повышение качества покрытий и разработка способов интенсификации электроосаждения металла.

Таблица 1

Ультрадисперсные порошковые материалы,  
используемые для модифицирования свойств покрытий

Свойства покрытия	Дисперсные материалы
Твердость и износостойкость	$Al_2O_3$ , WC, $ZrO_2$ , TiC, HfB <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C, BN, B, Cr <sub>3</sub> B <sub>2</sub> , ZrC, ThO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , TaC, WS <sub>2</sub> , алмаз
Износостойкость в условиях сухого трения и повышенных температур	$Al_2O_3$ , TiB <sub>2</sub> , SiC, C
Жаростойкость	$Al_2O_3$ , SiO <sub>2</sub> , C, B, B <sub>4</sub> C, ZrO <sub>2</sub>

Коррозионная стойкость	Каолин, аморфный бор, $ZrB_2$ , $Al_2O_3$ , SiC
Антифрикционность	Аморфный бор, $CuF_2$ , WC, $MoS_2$ , BN, $BaSO_4$ , ПВХ, ПЭ
Термостойкость	Карбиды, окислы
Пористость	Карбонильный никель
Самосмазывание	Слюда, графит, $MoS_2$ , BN, $WS_2$ , фторированный графит, $CuF_2$
Теплопроводность	Политетрафторэтилен
Эрозионная стойкость	Карбиды
Прочность	$Al_2O_3$ , $SiO_2$
Сопротивление схватыванию	Аморфный бор

Для осаждения композиционных покрытий используют электролиты-коллоиды. Особенность данных электролитов заключается в том, что они содержат в своем составе тонкодисперсные соединения, возникающие не только во время электролиза (протекание вторичных реакций на катоде либо изменение в прикатодном слое pH), но также и в процессе их приготовления [6].

В определенных оптимальных условиях такие дисперсии в электрическом поле катода можно рассматривать как систему подвижных пор [7, 8]. В случае возникновения такой системы плотные слои диффузионного слоя прикатодного пространства могут интенсивно перемешиваться вследствие возникновения электроповерхностных явлений. В этих условиях электровосстановление металла интенсифицировано, так как предел допустимых значений тока увеличивается.

В большинстве случаев рекомендуют вводить в электролиты-коллоиды поверхностно-активные вещества (ПАВ). Такие добавки позволяют стабилизировать присутствующие в электролите коллоидные соединения металлов, сообщать им положительный электрокинетический потенциал и вследствие этого увеличивать скорость электрофореза частиц ДФ в диффузионном слое катода.

Поэтому многие современные электролиты гальванотехники содержат в своем составе разнообразные комбинации ПАВ, которые обеспечивают выравнивание, блеск и прочие важнейшие характеристики электролитов и покрытий. К их числу можно отнести лиофильные коллоиды, имеющие высокую поверхностную активность, сложные органические анионы и катионы, а также полимерные ПАВ. Подобного рода вещества (при определенной концентрации) служат стабилизаторами лиофобных коллоидных частиц соединений металлов, которые возникают или уже содержатся при протекании электродного процесса даже в концентрированных растворах электролита.

Вследствие этого устойчивые системы соединений разряжающегося на катоде металла (высокодисперсные системы) могут образовываться в прикатодных слоях при их подщелачивании, при растворении анодов или при приготовлении электролитов, которые содержат в своем составе такие ПАВ, а также, помимо прочего, участвовать в катодном процессе формирования металлических покрытий [6–8].

Таким образом, электролиты-коллоиды являются наиболее перспективными с точки зрения энерго- и ресурсосбережения, а также позволяют получать покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками.

Ввиду того, что формирование КЭП является сложным процессом, необходимо учитывать влияющие на их образование ключевые факторы, т.е. ионный состав электролитов и их рН, добавки ПАВ, ингибиторы и стимуляторы соосаждения металла и ДФ, условия электроосаждения — плотность тока и его форма, температура, концентрация компонентов, размер частиц и др. К материалу ДФ предъявляется ряд основных требований, таких как индифферентность по отношению к компонентам электролита, высокая седиментационная и агрегативная устойчивость, смачиваемость частиц раствором [9].

Структуру и свойства КЭП определяют содержание в них определенного размера частиц второй фазы, а также, что немаловажно, характер их распределения в осаждаемом металле. Сложное взаимодействие дисперсных частиц с электрическими, гидродинамическими, концентрационными полями электролита и поверхностью растущих кристаллов металла является результатом включения ДФ в структуру КЭП, поэтому основой для объяснения механизма формирования покрытий, содержащих ДФ, является совокупный анализ факторов, влияющих на стадии формирования покрытий:

- перенос ДФ в приэлектродную область;
- закрепление ДФ;
- наращивание частиц металлом [10].

Первая стадия основана на переходе частиц ДФ в приэлектродную область. Вначале частицы смачиваются раствором, компоненты электролита адсорбируются на поверхности частиц второй фазы, формируется их двойной электрический слой. После чего под действием сил молекулярно-кинетического происхождения либо с помощью перемешивания (искусственным путем) в приэлектродную область подаются взвешенные частицы ДФ потоком среды.

В дальнейшем, на второй стадии, принесенные в прикатодную область частицы ДФ должны прикрепиться к поверхности катода, чтобы образовать электроосажденным металлом. Прилипание в жидких средах протекает в две фазы. В первую очередь, между поверхностью и частицей (под действием внешних сил) происходит выжимание жидкой прослойки, при этом начинается рост сил адгезии и сил, противодействующих прилипанию, т.е. электростатической и структурной составляющей расклинивающего давления [6]. После того как система перешла к равновесному состоянию, наступает следующая фаза прилипания, которая основана на выдавливании прослойки среды между поверхностью катода и частицей ДФ. В итоге формируются и растут адгезионные связи частицы с поверхностью, осуществляется «прорыв» расклинивающих прослоек, и данная стадия завершается формированием прочных межмолекулярных и химических связей контактирующих поверхностей.

Последняя стадия формирования КЭП очень сложна и зависит от многочисленных факторов электроосаждения. Наиболее подходящие условия в процессе электролиза прослеживаются при образовании основных соединений, которые способны адсорбироваться на поверхности частиц ДФ, транспортировать их к катоду и способствовать наращиванию металлом [6]. Такие соединения образуют коллоидный раствор в приэлектродном слое и содействуют удерживанию у поверхности катода дисперсных частиц.

**Заключение.** Таким образом, следует отметить, что сложность изучения механизма осаждения КЭП указывает на необходимость учета по возможности большего числа факторов, влияющих на процессы осаждения. Поэтому основополагающей целью, определяющей дальнейшую направленность развития и совершенствования технологий в гальванотехнике, является изучение и установление механизма электроосаждения покрытий, а также разработка электролитов-коллоидов для осаждения КЭП с высокими эксплуатационными свойствами.

#### **Библиографический список**

1. Повышение ресурса трибосопряжений активированными методами инженерии поверхности / П. А. Витязь [и др.]. — Минск : Белорусская наука, 2012. — 452 с.
2. Гамбург, Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю. Д. Гамбург. — Москва : Техносфера, 2006. — 220 с.
3. Целуйкин, В. Н. Электрохимическое осаждение композиционных покрытий на основе никеля и меди: кинетические закономерности и свойства осадков: дис. ... д-ра техн. наук / В. Н. Целуйкин. — Саратов, 2009. — 308 с.
4. Целуйкин, В. Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В. Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2009. — Т. 45, №3. — С. 287–301.
5. Сайфуллин, Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. — Москва : Химия, 1972. — 168 с.
6. Гурьянов, Г. В. Электроосаждение износостойких композиций / Г. В. Гурьянов. — Кишинев : Штиинца, 1985. — 238 с.
7. Кудрявцева, И. Д. Интенсификация электроосаждения металлов и сплавов из электролитов-коллоидов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / И. Д. Кудрявцева. — Новочеркасск, 1994. — 38 с.
8. Селиванов, В. Н. Особенности, закономерности электроосаждения металлов из электролитов-коллоидов и технические решения: дис. ... д-ра техн. наук / В. Н. Селиванов. — Новочеркасск, 2002. — 306 с.
9. Сайфуллин, Р. С. Композиционные покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. — Москва : Химия, 1977. — 272 с.
10. Антропов, Л. И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л. И. Антропов, Ю. Н. Лебединский. — Киев : Техника, 1986. — 200 с.