

Казахский Национальный университет им. аль – Фараби

УДК 620.3:539.8

На правах рукописи

**АТЧИБАЕВ РУСТЕМ АЛИБЕКОВИЧ**

**Процессы формирования микроструктуры и физико – химические свойства нанокomпозиционных покрытий**

«6D074000 - Наноматериалы и нанотехнологии»

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Отечественный научный консультант:  
д.ф.-м.н., профессор Яр-Мухамедова Г.Ш.  
Казахский национальный  
университет им. аль-Фараби (РК)

Зарубежный консультант:  
профессор Виелеба В. К.  
Вроцлавский университет  
науки и технологии (Польша)

Республика Казахстан  
Алматы, 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....</b>	<b>4</b>
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....</b>	<b>5</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>11</b>
1.1 Современное состояние и перспективы использования наносистем в качестве защитных покрытий.....	11
1.2 Основные стадии формирования композиционных электролитических покрытий.....	14
1.3 Наноструктурированные электролитические покрытия и механизмы их образования.....	17
1.4 Специфика синтеза нанокристаллических сплавов методом электролитического осаждения .....	22
1.5 Антикоррозионные свойства нано-КЭП.....	24
1.6 Математическая модель образования электролитической композиции.....	28
Выводы по разделу.....	34
Постановка задачи исследования.....	35
<b>2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>36</b>
2.1 Электролитический метод нанесения покрытий.....	36
2.2 Исследование структуры методом оптической металлографии	37
2.3 Электронно-микроскопический метод исследования.....	37
2.4 Атомно-силовая микроскопия в исследовании наноструктурированных покрытии.....	38
2.5 Методика рентгенологического исследования микроструктуры	39
2.6 Гравиметрический метод анализа.....	40
2.7 Исследования сплавов потенциодинамическим методом.....	40
2.8 Исследование физико-механических свойств методом измерения микротвердости.....	41
<b>3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА.....</b>	<b>42</b>
3.1 Физические основы формирования наноструктурированных композиционных покрытий и обоснование выбора объекта исследования.....	42
3.2 Разработка оптимального состава электролита - суспензии для осаждения качественных покрытий.....	46
3.3 Исследование влияния концентрации углерода и диоксида кремния на выход по току и скорость электроосаждения наноконпозиционных электролитических покрытий Cr-C, Cr-SiO <sub>2</sub> .....	48
3.4 Изучение влияния температуры осаждения на микроструктуру	

нано-КЭП с различным соотношением нанодисперсной фазы методом оптической металлографии.....	53
3.5 Электронно-микроскопические, атомно-силовые и рентгено-графические исследования микроструктуры покрытий .....	54
3.6 Математическая модель процесса формирования наноконпозиционных систем.....	59
3.7 Разработка экспериментальной установки и методики исследования коррозионной стойкости нано-КЭП Cr-SiO <sub>2</sub> -C гравиметрическим и потенциодинамическим методами.....	61
Выводы по разделу.....	72
<b>4 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ И ТЕРНАРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ.....</b>	<b>73</b>
4.1 Физико-химические основы формирования нанокристаллических покрытий двойными Fe-W, и тройными Fe-Co-W сплавами.....	73
4.2 Исследование микроструктуры и фазового состава наноконпозиционных систем.....	77
4.3 Влияние состава электролита и плотности тока на микроструктуру, фазовый состав и морфологию оксидированных слоев на основе титана.....	83
4.4 Проведение коррозионных испытаний в кислой, нейтральной и слабощелочной среде.....	87
4.5 Изучение физико-механических и трибологических свойств бинарных и тернарных систем.....	91
Выводы по разделу.....	94
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>96</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>98</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А.....</b>	<b>107</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....</b>	<b>108</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В.....</b>	<b>109</b>

## **НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ**

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 9.506-87 «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности»;
- ГОСТ 9.502-82 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний».

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Нано-КЭП	- нанокпозиционные электролитические покрытия
ЭКВС	- электронная конфигурация валентных состояний
ЭДС	- энергодисперсионная спектроскопия
ВДС	- волнодисперсионная спектроскопия
ВДА	- волнодисперсионный анализ
Phenom ProX	- низковакуумный сканирующий электронный микроскоп
ПМТ-3	- микротвердомер
АСМ	- атомно-силовой микроскоп
КТП	- критические температуры питтингообразования стали
N	- число признаков, характеризующих экземпляры выборки
S	- объем выборки
$y^{(\eta,i)}$	- значение на выходе i-го нейрона $\eta$ -го слоя нейросети
$\psi^{(\eta,i)}$	- функция активации i-го нейрона $\eta$ -го слоя нейросети
$w_j^{(\eta,i)}$	- весовой коэффициент (вес) j-го входа i-го нейрона $\eta$ - го слоя
$x_j^{(\eta,i)}$	- значение на j-м входе i-го нейрона $\eta$ - го слоя сети
$N_n$	- число нейронов в-м слое сети
dз	- средний диаметр зерна аустенита
$L_{ок}$	- средний расстояния между оксидами
ЭПФ	- эффект памяти формы
СЗМ	- сканирующая зондовая микроскопия
СЭМ	- сканирующая электронная микроскопия
ДЭА	- диэтаноламин
МЭА	- моноэтаноламин
КТЛ	- комплексная технологическая линия
MetallSpray	- металлическое напыление
ЭДТД	- этилендиаминтетрауксусная кислота
R1 -	- сопротивление электролита
L1	- индуктивная составляющая полного сопротивления
СРЕ1	- емкость межфазной границы электролит / оксид на поверхности электрода
СРЕ2	- емкость межфазной границы электролит/металл
РСА	- рентгеновский структурный анализ
РФА	- рентгеновский фазовый анализ
ПЭО	- плазменно-электролитическое окисление
Ст3	- конструкционная углеродистая сталь обыкновенного качества

## ВВЕДЕНИЕ

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа посвящена экспериментальным исследованиям процессов формирования нанокomпозиционных покрытий с улучшенными функциональными свойствами, полученных электрохимическим методом, а также изучению закономерностей образования нанокристаллов в объёме двойных и тройных сплавов.

### **Актуальность темы исследования**

Среди наиболее востребованных материалов настоящего времени главное место занимают композиционные покрытия, для улучшения функциональных свойств которых применяют структурирование металлической матрицы нанодисперсными частицами, а также двойные и тройные сплавы с нанокристаллической структурой. Такие покрытия нашли применение в микроэлектронике, машиностроении, аэрокосмической отрасли и ракетостроении, химической промышленности и природоохранных технологиях. Введение в состав покрытия наноразмерных компонентов позволяет получить каталитические, антикоррозионные, магнитные и высокопрочные материалы, востребованные в условиях агрессивных сред и высоких температур.

Одним из перспективных направлений получения материалов с заданными свойствами является применение электрохимических методов, управлять которыми можно варьированием параметров электролиза: плотностью тока, температуры и времени. На сегодняшний день ведущими учёными США, Японии, Германии и стран СНГ изучены механизмы образования, получения и формирования свойств композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе промышленно осаждаемых гальванических покрытий, установлены закономерности формирования электролитических композиций с микроразмерными частицами второй фазы, механизмы их внедрения в металлическую матрицу, а также исследованы их физико-химические свойства, разработаны теоретические основы прогнозирования их состава. Однако до настоящего времени не решён вопрос систематических исследований процесса получения наноструктурированных композиционных электролитических покрытий (нано-КЭП) и нанокристаллических двойных сплавов, а также прогнозирования их состава и функциональных свойств.

Таким образом, исследование закономерностей формирования наносистем и их влияние на физико-химические свойства является одной из актуальных проблем при получении наноструктурированных композиционных покрытий.

**Целью диссертационной работы является** изучение закономерностей формирования микроструктуры композиционных покрытий на основе хрома, модифицированных наноразмерными частицами (C, SiO<sub>2</sub>), гетерогенных двойных Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и тройных Fe-Co-W наносистем, полученных электролитическим методом, а также исследование их физико-химических и механических свойств.

Для реализации указанной цели были поставлены следующие задачи:

- на базе анализа монографий, научных статей в области нанесения электролитических нанопокровтий выявить наиболее перспективные для улучшения физико-химических характеристик и функциональных свойств;
- провести исследования влияния концентрации наноразмерного порошка углерода и диоксида кремния, плотности тока и температуры на характеристики электролитических покровтий Cr-C, Cr-SiO<sub>2</sub>, Cr-SiO<sub>2</sub>-C;
- изучить влияние режимов осаждения (стационарный и импульсный) на формирование нано- и аморфнокристаллической структуры бинарных Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и тернарных Fe-Co-W композиционных электролитических покровтий;
- отработать электролиты и технологию получения нанокоспозиционных Cr-SiO<sub>2</sub>-C, Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и Fe-Co-W покровтий электрохимическим методом;
- изучить микроструктуру и состав двух- и трехкомпонентных нано-КЭП методом рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии;
- разработать экспериментальную установку и методику исследования коррозионной стойкости нано-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-C гравиметрическим методом, исследовать антикоррозионные свойства нано-КЭП в аминовых средах;
- провести исследования влияния режимов формирования и состава электролита и режимов осаждения нанопокровтий на микротвердость Cr-SiO<sub>2</sub>-C, Fe-W(Mo), Ti-Co (Mn) и Fe-Co-W композиционными покровтиями;
- проработать технологию получения нано – КЭП на основе бинарных сплавов Fe-W (Mo) с повышенными трибологическими и антикоррозионными свойствами;
- провести сравнительные стендовые и полупромышленные испытания наноструктурных покровтий из двойных сплавов Fe-W (Mo), Ti-Co (Mn), а также на основе проведенных исследований разработать математическую модель процесса формирования электролитических покровтий, модифицированных наноразмерными частицами (C, SiO<sub>2</sub>), и рекомендации для их применения в качестве защитных покровтий.

#### **Объект исследования**

Наноструктурированные Cr-SiO<sub>2</sub>-C и наноструктурные композиционные покровтия Fe-W (Mo), Ti-Co (Mn) и Fe-Co-W.

#### **Предмет исследования**

Процесс формирования нанокристаллической структуры в зависимости от состава электролита-суспензии и параметров осаждения и физико-химические свойства нано-КЭП на основе хрома, железа и титана.

**Экспериментальные и теоретические методы:** состав микроструктуры нано-КЭП исследовались методами оптической металлографии, спектрометрического и рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и атомно–силовой микроскопии. Для изучения коррозионных свойств использовали гравиметрический и потенциодинамический методы, а также метод измерения электрического сопротивления. Физико-механические свойства изучали методами измерения микротвердости и трибологических

испытаний. Математическое моделирование процесса формирования электролитических покрытий и прогнозирования функциональных свойств проводили на основе законов электрохимии и электрометаллургии.

**Достоверность и обоснованность** основывалась на согласовании основных результатов с теоретическими, экспериментальными выводами, опубликованными в достоверных научно-технических базах. Исследования проводили с применением независимых взаимодополняющих и хорошо испытанных экспериментальных методов изучения с применением инновационных подходов и передового оснащения физического материаловедения, таких как: СЭМ Phenom ProX, РЭМ 7000F – компании JEOL (Япония), рентгеновский дифрактометр «ДРОН-4», энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) на растровом электронном микроскопе JEOL-7000F (Япония), а также ВИМС-анализ (ВИМС - масс-спектрометрия вторичных ионов) с помощью времяпролетного спектрометра (ULVAC-PHI TRIFTV nano-TOF, Physical Electronics, Япония), приборы для определения механических свойств и износостойкости.

На каждом этапе результаты исследований докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры, представлялись на региональных и международных конференциях с участием ведущих специалистов данной области наноматериаловедения, а также опубликованы в рецензируемых научных журналах.

#### **Научная новизна работы**

- Проведено комплексное исследование процессов формирования микроструктуры и физико-химических свойств композиционных покрытий Cr-SiO<sub>2</sub>-C, а также нанокристаллических покрытий из двойных Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и тройных Fe-Co-W систем, полученных электрохимическим методом. Установлено, что основные функциональные свойства nano-КЭП существенно зависят от температуры электроосаждения в диапазоне 303-323К.

- Установлен механизм совместного осаждения железа с вольфрамом в сплав и железа с молибденом в наноструктурный сплав и обосновано влияние состава электролитов и режимов осаждения (стационарный и импульсный) на содержание компонентов, морфологию, структуру, свойства и эффективность процесса электроосаждения покрытий Cr-SiO<sub>2</sub>-C, Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn), Fe-Co-W.

- На основе количественного анализа экспериментальных данных по кинетике окисления nano-КЭП в условиях 3% - ном растворе NaCl, а также по результатам полупромышленных испытаний электролита нового состава (Патент РК № 3440), предложена феноменологическая модель для описания формирования микроструктуры, полученных на подложке из стали Ст3, AISI304 и 17Г1С.

**Практическая значимость исследования.** На основе представленных теоретических и экспериментальных исследований предложен состав наноструктурированных композиционных покрытий на основе хрома, а также нанокристаллических покрытий из сплавов железо-вольфрам и железо-кобальт для антикоррозионной защиты поверхностей из углеродистых Ст3 и

конструкционных AISI304 и 17Г1С сталей для улучшения функциональных свойств в нейтральных и щелочных средах.

По результатам исследований был разработан новый электролит и получен патент РК на полезную модель «Электролит для нанесения нанопокровов сплавом железо-вольфрам» (патент РК № 3440 от 13.04.2018 г.).

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Морфология синтезированных хромовых электролитических покрытий, определяется как температурой и плотностью тока, так и соотношением концентраций нанодисперсных порошков углерода и диоксида кремния в электролите-суспензии, что проявляется в формировании губчатой структуры при температуре осаждения 293-303 К, глобулярной при 313-323 К и гладкой беспористой при 333-343 К.

2. Сплошность, скорость осаждения и выход по току наноструктурированных покрытий Cr-SiO<sub>2</sub>-C можно целенаправленно регулировать снижением плотности тока электроосаждения с 7 до 3 кА/м<sup>2</sup>, а формирование слоев на поверхности катода удовлетворительно интерпретируется в рамках модели Фарадея-Онзагера.

3. Управлять размерами кристаллов покрытия, состоящих из двойных Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и тройных Fe-Co-W металлических систем, возможно увеличением плотности тока в сочетании с импульсным режимом электроосаждения и, таким образом, целенаправленно формировать нанокристаллическую и аморфно-кристаллическую структуру.

4. Коррозионно-электрохимические характеристики покрытий из двойных Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn) и тройных Fe-Co-W наноструктурных систем зависят от содержания тугоплавкого компонента и режимов осаждения, а увеличение химической стойкости в кислой среде обусловлено образованием на поверхности кислых оксидов вольфрама.

#### **Связь работы с научно-исследовательскими проектами**

Работа проводилась согласно проектом грантового финансирования МОН РК 2018-2020 гг. AP05130069 «Разработка нанотехнологии синтеза функциональных гальванических покрытий для комплектующих электрооборудования» по приоритетному направлению «Рациональное использование природных, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции». Государственный регистрационный № 0118РК00315.

**Личный вклад автора** состоит в планировании и проведении опытов, выполнении теоретических и экспериментальных исследований, обсуждении и резюмировании результатов. Результаты, описанные в диссертации, достигнуты автором, а также совместно с сотрудниками кафедры механики и инженерии Вроцлавского университета науки и технологии (Польша) и физической химии Харьковского политехнического университета (Украина).

**Апробация работы.** Полученные результаты и основные выводы данной работы были доложены и обсуждены на следующих специализированных конференциях, симпозиумах и семинарах:

- «International Multidisciplinary Scientific Geo-Conference & EXPO – SGEM». Албена, Болгария (2019, 2018 г.г).
- 5-th Global Conference on Polymer and Composite Materials, Китаюшу, Япония (2018 г.).
- «Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials», Львов, Украина (2018 г.).
- «Передовые технологии в исследованиях и образовании», Северодонецк, Украина (2018 г.).
- Международная научная конференция «Фараби элемі», Алматы, Казахстан (2018, 2019 г.г.).
- Международная научная конференция «Химиялық физика және наноматериалдар» (2018 г.).

**Публикации и личный вклад диссертанта.** По результатам диссертационной работы опубликованы 15 научных работ, в том числе 1 статья в журнале, входящем в базу данных Scopus, 4 публикации (включая 1 патент) в изданиях, входящих в список, рекомендуемый ККСОН, 9 в материалах интернациональных научных конференций.

**Объем и структура диссертации.** Данная диссертационная работа состоит из следующих структурных составляющих: введения, условных обозначений, сокращений, основная часть, заключения, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 109 страницах печатного текста, включает 80 рисунков, 19 таблиц, 51 формулу и перечень использованных источников из 115 наименований.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Современное состояние и перспективы использования наносистем в качестве защитных покрытий

Одним из наиважнейших назначений современного материаловедения является исследование закономерностей формирования микроструктуры нанокпозиционных материалов. Это объясняется особым вниманием к фундаментальным задачам создания композитных систем и применением в самых разных областях техники, технологии. Поэтому разработка фундаментально новых физико-технологических этапов формирования структуры многокомпонентных систем - одна из основных проблем наноматериаловедения и нанотехнологий.

Общеизвестно, композиционные материалы – это гетерофазные структуры, взятые из двух и более элементов с сохранением свойств каждого компонента. В большинстве своем твердотельные композиты представляют собой матрицу, в объеме которой определенным образом распределена вторая фаза. Матричными элементами могут быть металлы и их сплавы, неорганические и органические полимеры, керамика и др. материалы. Упрочняющими или армирующими компонентами являются как нитеобразные волокна, так и мелкодисперсные частицы различной природы.

В последние годы учеными ведущих стран мира установлено, что наноструктурные материалы такие как нанотрубки, фуллерены и наночастицы наиболее перспективны в плане улучшения функциональных свойств материалов на несколько порядков [1].

Вместе с тем свойства нанокпозиционных материалов не всегда бывают необходимы во всем объеме конструкции или детали, а лишь в тонком слое определенной толщины. В этом аспекте многообещающим является метод композиционных электролитических покрытий (КЭП), который основан на электролитическом соосаждении металлов и дисперсных частиц и позволяет получать композиции в виде тонких защитных слоев.

Метод КЭП по сравнению с другими, значительно менее трудоемок, не требует высоких температур и экономичен. Эти достоинства метода КЭП привели к интенсивному развитию исследовательской работы в США, Германии, СНГ и др. странах.

О растущем интересе к нанокпозиционным электролитическим покрытиям свидетельствует публикационная активность за последние 5 лет и цитирование как в области прикладной, так и фундаментальной науки (рисунок 1).

По определению лауреата Нобелевской премии Алферова Ж. И.: «Наноматериалы – это материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладают качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками» [2].

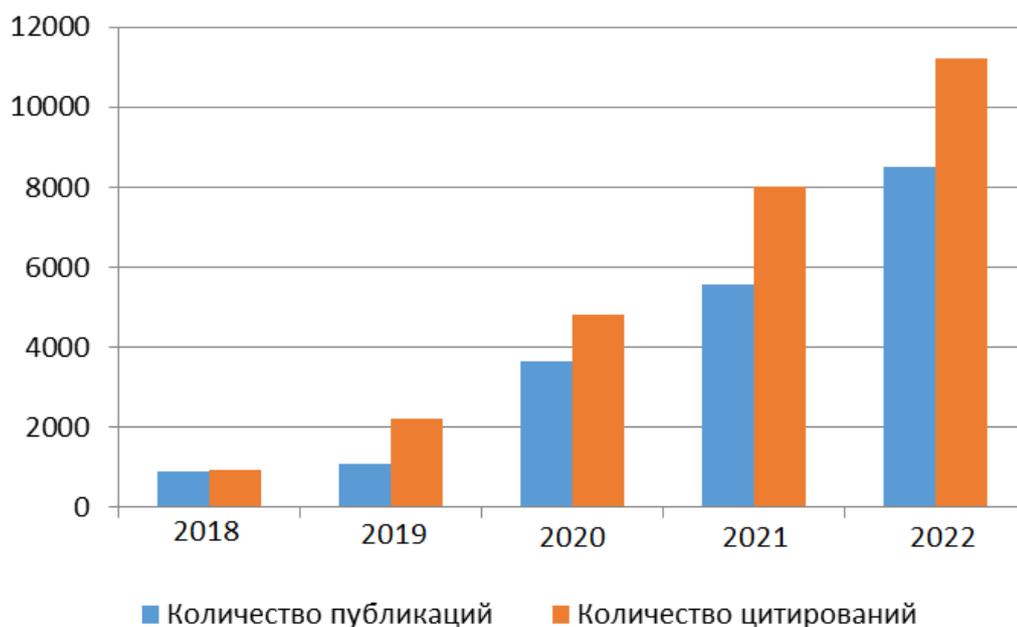


Рисунок 1 – Публикационная активность за последние 5 лет по нанокompозиционным электролитическим покрытиям [3 с.774]

Нанотехнология – это совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большого масштаба». В этом аспекте нанокompозиционные электролитические покрытия интересны как материалы, так и как технологии.

Способы получения nano-KЭП можно условно разделить на две основные группы. К первой из них можно отнести методы, в которых в стандартные электролиты добавляют наноразмерные порошки и в результате получают металлическое покрытие, в матрицу которого вкраплены наночастицы. Ко второй относятся способы осаждения, в которых при формировании электролитических покрытий применяют различные режимы электролиза, и таким образом целенаправленно уменьшая размеры кристаллов вплоть до получения аморфно-кристаллической структуры.

При формировании электролитических покрытий в качестве второй фазы, использовались порошки с размером частиц не более 100 нм. Эти КЭП принято считать наноструктурированными покрытиями, а технологию их получения нанотехнологией. Например, в работах [4-7] был использован многокамерный электролизер для нанесения нанокompозиционных покрытий  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-TaC-NiCr}$  на стальную подложку A29 1044 ( $\text{Fe-0.45C-0.18Si-0.6Mn}$ ). Согласно литературным данным, было установлено, что разработанный способ обеспечивает условия для формирования плотного слоя нанокompозиции с пористостью ниже 2% и микротвердостью  $800 \pm 25 \text{ HV}_{0,3}$ .

Были изучены работы авторов [8-11], в которых нанокompозитные покрытия  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  были изготовлены методом струйного электроосаждения и проанализировано влияние концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в электролите, плотности тока и скорости струи электролита на содержание nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В работе [12]

микроструктуры композиционных покрытий исследованы методами электронной микроскопии. Авторы оценили влияние содержания нано- $\text{Al}_2\text{O}_3$  на микротвердость и коррозионную стойкость. По результатам установлено, что осажденные слои Ni имеют нанокристаллическую микроструктуру со средним размером 50 нм. Частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  хорошо диспергированы в слое, и содержание частиц составляет до 12,2 ат.%, а также представлены композиционные покрытия Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые были получены новым способом из модифицированного электролита типа Ватта, содержащего наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , где вместо механического перемешивания создавалось сильное магнитное поле в направлении, параллельном электролитическому току. Авторами исследовано влияние магнитного поля на содержание частиц, морфологию поверхности, микротвердость и износостойкость. Было обнаружено, что сильное магнитное поле играет важную роль в формировании композиционных покрытий. Количество наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в композиционном покрытии увеличивалось с увеличением плотности магнитного потока и достигало максимального значения при 8 Тл, а затем немного уменьшалось.

Микротвердость и износостойкость нанокompозитных покрытий также повышается с увеличением плотности магнитного потока по сравнению с чистотой покрытия Ni. Это связано с тем, что соосажденные наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были равномерно распределены в матрице Ni и способствовали значительному увеличению микротвердости и износостойкости композиционных покрытий.

Нанокompозитное покрытие Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученное электрохимическим осаждением обладает многими превосходными свойствами и является перспективным материалом для применения в качестве защитного покрытия. В этом исследовании были получены нанокompозитные микрокомпоненты Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием различных плотностей электрического тока [13].

Модули Юнга были рассчитаны по экспериментальным кривым изгиба композитных кантилеверов. Исследования показали, что модуль Юнга нанокompозита Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет приблизительно 202 ГПа при 45°C его осаждения и плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>, но при плотности тока 60 мА/см<sup>2</sup> резко падает до 67 ГПа. По сравнению с электроосажденным чистым Ni, нанокompозит Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляет повышенные упругие свойства [14].

Нанокompозитное покрытие Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  было изготовлено методом электролитического натирания, а для сравнения было также нанесено покрытие Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом электролиза. Были исследованы морфология поверхности, микроструктура, микротвердость и износостойкость покрытий [15].

Результаты показали, что нанокompозитное покрытие Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученное методом электролитического натиранием обладает более гладкой, тонкой, плотной микроструктурой и более однородными характеристиками по сравнению с электролитическим нанокompозитным покрытием Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Первый продемонстрировал более высокую микротвердость и лучшую износостойкость в условиях смазки по сравнению с последним при трибологических испытаниях [16].

Изучено совместное осаждение порошков Cu (Zn) и графита размером менее 10 нм [17]. Электрокомпозитные покрытия были приготовлены с

помощью традиционных методов электроосаждения. Исследовано влияние таких параметров, как скорость перемешивания и плотность тока, на состав электроосажденной латуни, а также влияние концентрации частиц графита в латунной ванне, скорости перемешивания воздуха на включение графита в латунную матрицу и эффективность осаждения.

Изучены износостойкость и фрикционные свойства композиционных покрытий Cu (Zn)-C, содержащих различные проценты частиц графита. Наличие частиц графита улучшало антифрикционные свойства композиционных покрытий. Было показано, что композитное покрытие, содержащее приблизительно 3,7 (об. %) графита, обладает наилучшими трибологическими свойствами [18].

Нанокompозитные покрытия Ni-SiC были получены электроосаждением из никель-сульфатной ванны, содержащей наночастицы SiC со средним размером частиц 30 нм. Характеристики покрытий оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии и теста на микротвердость.

Характеристики трения и износа нанокompозитных покрытий Ni-SiC и пленки Ni были сравнительно исследованы при скольжении по керамическим шарикам Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в несмазанных условиях. Результаты показали, что по сравнению с пленкой Ni нанокompозитное покрытие Ni-SiC проявляет повышенную микротвердость и износостойкость [19-22].

## **1.2 Основные стадии формирования композиционных электролитических покрытий**

Гальванические покрытия осаждают из электролитов, при постоянном токе. Катод - это покрываемая деталь, анод - металлическая пластина или стержень, или коаксиальный цилиндр. Обычно в практике используют два вида анода [23]:

- растворимые (изготовленные из металла, осаждаемого на поверхность детали);
- нерастворимые (чаще всего свинец).

В процессе пропускания постоянного электрического тока положительно заряженные ионы (так называемые катионы) переносятся к отрицательно заряженному катоду, и, таким образом, формируется покрытие на катоде. В то же время отрицательные ионы (анионы) притягиваются к положительно заряженному аноду, теряют свой электрический заряд и преобразовываются в нейтральные атомы. На катоде осаждается слой металла и выделяется водород, а на поверхности анода выделяется кислород. Массу металла, формирующегося на поверхности катода, можно вычислить с помощью закона Фарадея [24]:

$$g = C \cdot I \cdot T, \quad (1)$$

где C - электрохимический эквивалент, г/А ч; I - сила тока, идущий через электролит, А; T - время электролиза, ч.

В процессе электролиза происходят потери, связанные с затратой энергии на формирование заряженных частиц, которые можно оценить по выходу по току  $r$ , %:

$$r = \frac{100(Q_2 - Q_1)}{C \cdot I \cdot T}, \quad (2)$$

где  $Q_1$  -  $Q_2$  - масса детали без покрытия и после нанесения защитного покрытия соответственно.

Для установления режимов технологического процесса (таблице 1) нужно просчитывать время процесса электролиза:

Таблица 1 - Образец технологических режимов [25]

Покрытия	Параметры процесса электролиза			
	$j$ , г/см <sup>2</sup>	$C$ , г / (А · ч)	$i$ , %	$A_{max}$ , ММ
Cr	6,9-7,1	0,324	11-32	0,3
Fe	7,7-7,8	1,042	85-95	1,0-1,5

Плотность электролитических покрытий во всем объеме покрытия неравномерная, что обусловлено нестабильной рассеивающей способностью раствора электролита-суспензии. Согласно автору [26], рассеивающая способность, как показано на схеме (рисунок 2), зависит от равномерности распределения энергии электрического поля, между катодом и анодом. Силовые линии электрического поля собираются на краях катода, где локально формируется большая плотность тока и, соответственно, в этой зоне образуется толстое покрытие (рисунок 3). С целью формирования равномерных покрытий применяют:

- введение в электролит дополнительных компонентов;
- изменения режима электролиза (снижение плотности тока);
- аноды специальной формы.

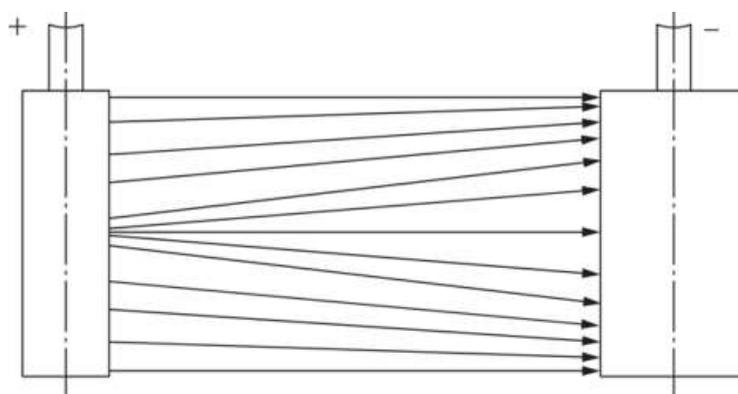
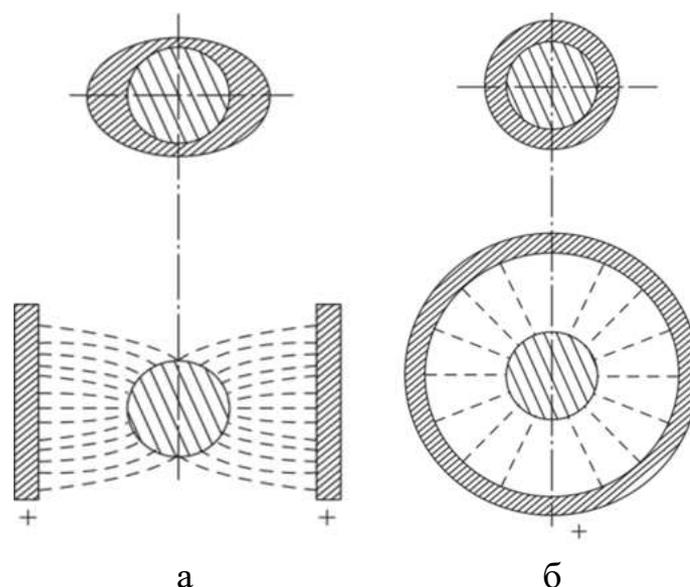


Рисунок 2 - Распределение силовых линий в электролите [26]



а - в ситуации плоских электродов,  
б - в ситуации цилиндрических электродов

Рисунок 3 – Воздействие взаимного расположения анодов на равномерность слоя металла [26, с. 138]

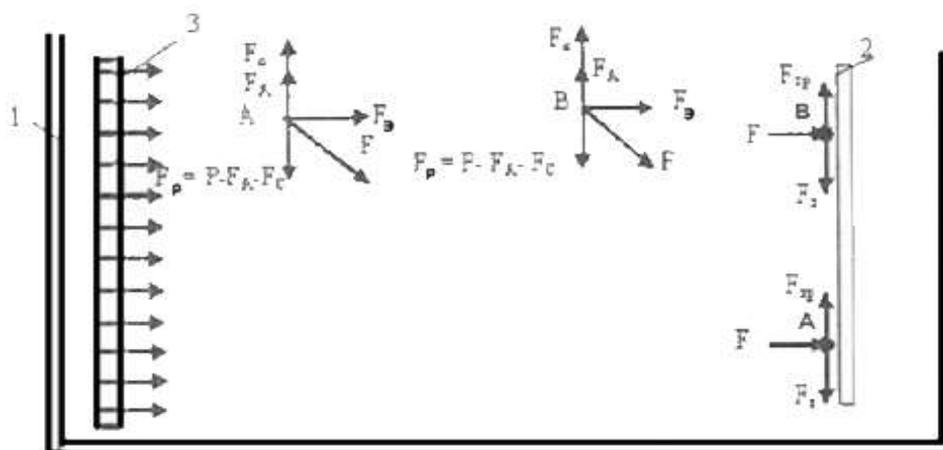
КЭП – композиционные электролитические покрытия, которые от обычных, например, хрома, никеля, меди и других отличаются тем, что в своем составе содержат дисперсные порошки различных материалов: карбидов, оксидов, нитридов и т.д. Эти порошки получили название второй фазы. Отсюда ясно, что КЭП отличается от обычных электролитических покрытий тем, что он неоднороден, а состоит из двух компонентов: электроосажденной металлической матрицы и второй фазы, т.е. представляет собой композиционный материал.

Успешное формирование КЭП связано с реализацией трех основных стадий: встреча частиц дисперсной фазы с поверхностью катода; задержка частиц на этой поверхности (адгезия, адсорбция); зарастивание частиц дисперсной фазы электроосаждаемым металлом. Нарушение или формирование препятствий, течению указанных стадий, будет проявляться на образовании КЭП [27, 28].

Реализация первой стадии не представляет особых трудностей и обычно обеспечивается различными методами взмучивания и перемешивания электролита-суспензии (мешалками, барботажем, ультразвуком и т.д.). Значительно сложнее обстоит дело с обеспечением второй стадии, потому что, адсорбцию, адгезию и налипание частиц дисперсной фазы на поверхность катода невозможно регулировать, из-за того, что они могут быть смыты потоком движущегося в процессе перемешивания электролита, броуновским движением. Третья стадия связана с тем, что поверхностные энергии частиц дисперсной фазы и металла в ряде случаев оказываются не в оптимальном соотношении. В результате частица «выталкивается» электроосаждающимся металлом. Для преодоления этих трудностей используют обработку армирующей фазы различными растворами [29].

КЭП получают в результате электрического соосаждения металла, например, хрома Cr с дисперсными частицами второй фазы (углерода C или диоксида кремния SiO<sub>2</sub>), которые играют армирующую роль, то есть функцию упрочнителя. Однако для обеспечения требуемых свойств дисперсные частицы в металлической матрице должны иметь определенные качества как количественное содержание, так и распределение: квазиравномерное, волокнистое однонаправленное, волокнисто-сетчатое, волокнисто-аксиальное и т. д. [30].

Традиционно электроосаждение проводится на вертикальном катоде (рисунок 4). Рассмотрим подробнее процесс формирования композиционного электролитического покрытия. Предположим, что после прекращения взмучивания микроразмерная частица (1-10 мкм) оседает в седиментационном пространстве электролитической ванны. На нее воздействуют сила тяжести, сила Стокса  $F_c$  и сила Архимеда  $F_A$  в вертикальной плоскости [31].



1-электролитическая ванна, 2- катод, 3 – анод

Рисунок 4 – Схема воздействия сил на микрочастицу в электролите [31 с.92]

Поток положительно заряженных ионов металла движется в сторону катода, унося дисперсные частицы с силой  $F_э$  в горизонтальном направлении. В результате движение микрочастицы дисперсной фазы происходит по равнодействующей этих сил  $F$ . Таким образом частица А, находящаяся дальше от катода, заращивается электроосаждаемым металлом в нижней части, а более близко расположенная частица В с таким же весом в верхней части катода. Другими словами, чем дальше расположены микрочастицы от покрываемой поверхности, тем ниже их локализация в металлической матрице.

### 1.3 Наноструктурированные электролитические покрытия и механизмы их образования

Анализ литературных данных позволил провести классификацию разработанных до настоящего времени нанопокровтий следующим образом [32-34]:

1. Покрытия, имеющие наноразмерные зерна и кристаллы, которые, в отличие от классических обладают повышенной микротвердостью и пластичностью. Поведение нанокристаллических материалов с размерами зерен 10 нм и менее определяется главным образом процессами в пограничных областях, поскольку количество атомов в зернах сравнимо или меньше, чем в их границах. Это обстоятельство существенно изменяет характер взаимодействия между соседними зернами, например, тормозит генерацию дислокаций, препятствует распространению трещин из-за упрочнения границ зерен. При этих условиях дислокации в нанозернах отсутствуют.

2. Нано-КЭП, характеризующиеся как твёрдая нанокристаллическая фаза, которая состоит из зёрен с тонким слоем аморфной фазы. Следовательно, твёрдые зёрна упрочняющей фазы разграничены между собой тонкими слоями атомов другой фазы. Такие покрытия обладают сверхвысокой твёрдостью, большими коэффициентами упругого возврата, высокой термостойкостью.

3. Нанослойные покрытия отличаются в высшей степени трещиностойкостью. Условие для их получения появились в последние десятилетия, когда синтезировали многослойные покрытия, содержащие нитрид титана / нитрид ниобия, нитрид титана / нитрид ванадия, нитрид алюминия / нитрид хрома с чередующимися металлическими и композиционными нанослоями. Такие покрытия отличаются модулями упругости и коэффициентами температурного расширения. Толщина слоёв должна быть настолько мала, чтобы в пределах одного слоя не могли возникать новые дислокации. Вместе с тем линейные дефекты скапливаются на границе мягких слоев покрытий и формируют упругие напряжения в более твердых слоях. Суммарное число слоёв в нанопокровитий рассчитывают в зависимости от технологических задач и в некоторых случаях может достигать до двухсот.

В своих работах [35] украинские специалисты из Института металлофизики (Киев) и Харьковского национального университета показали анализ сегодняшнего состояния изучений структуры и свойств твердых (твердость  $H_m$  40 ГПа) и сверхтвердых ( $H_m > 40$  ГПа) нано-КЭП. В обзоре рассматриваются физические принципы увеличения твердости тонких (<10 нм) покрытий, методы их создания, возможные использования и сфера дальнейшего развития данной области нанотехнологий. Авторы подчеркивают, что информация о твердости определенных нано-КЭП, превышающей твердость алмаза и нитрида бора, нуждаются в подтверждении, так как могут быть результатом методических ошибок, и подчеркивают потребность разработки новых неразрушающих методик измерения твердости. Они также представляют комплекс экспериментов для объяснения физических факторов, касательно повышения твердости нанопокровитий.

Микрозернистые по структуре покрытия на принципах соединений тугоплавких металлов объясняется высокой твёрдостью и износостойкостью. В наши дни появляется способы получения современных вакуумных нанопокровитий с размерами зерен не более 100 нм, такого рода покрытия располагают повышенными механическими характеристиками [36-38].

За последние несколько лет влияние наноструктуры на свойства материалов часто обсуждалось и были показаны некоторые результаты синтеза как объёмных материалов, армированных наноструктурными элементами [39, 40], так и поверхностных слоёв. Были разработаны наноструктурированные чистые и легированные поверхностные слои Ti-Ni для медицинских инструментов. Общеизвестно, что легирование Ti-Ni с различными компонентами позволяет контролировать температуру и мартенситные превращения для последующего использования [41-43]. За счёт содержания легирующего элемента, последовательности фазового превращения и возможности повторных температурных циклов тернарные сплавы Ti-Ni-Cu занимают особое место среди всех многокомпонентных сплавов. Итоги изучения воздействия нанодисперсной фазы на особенности композиционных материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) позволяют получить принципиально новые результаты для улучшения эксплуатационных свойств поверхностных слоёв наноструктурированных материалов с эффектом памяти формы.

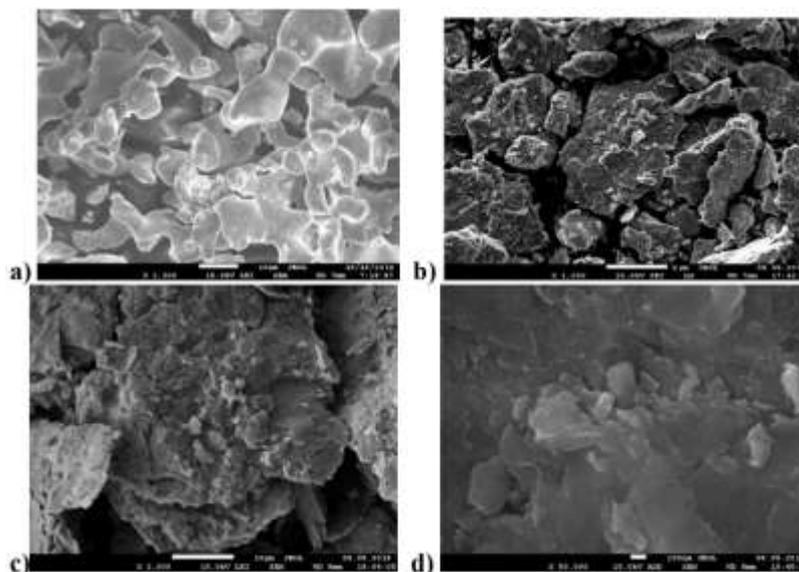
Для структурирования металлической матрицы широко применяются нанодисперсные порошки, которые получают методами механического, механохимического активирования [44, 45]. Авторами в качестве способа повышения функциональных характеристик поверхностных слоёв материалов выбран плазменный метод получения двухкомпонентных Ti-Ni и Ni-Al порошков, потому что он позволяет формировать аморфно-кристаллические слои, обладает высокой производительностью и многофункциональностью. Экспериментальная установка для плазменно-электролитического осаждения (ПЭО) позволила контролировать все стадии модифицирования поверхности, включая температуру и механическую обработку. На основе анализа и обобщения экспериментальных результатов была разработана оптимизированная конструкция установки ВПС-3D, позволяющая получать заданные технические и структурные характеристики покрытий. Примечательно то, что в данном методе осаждения наноконпозиционных покрытий определяющими свойствами являются как размеры, так и энергонапряженность нанодисперсных порошков [46].

Авторами [47] для формирования композиционных покрытий из ЭПФ-материалов использовали порошки никелидов титана TiNi (ПН55Т45) и алюминия NiAl (ПН80Ю20) (таблица 2).

Таблица 2 - Химический состав порошков ПН55Т45 и ПН80Ю20 [47 с. 416]

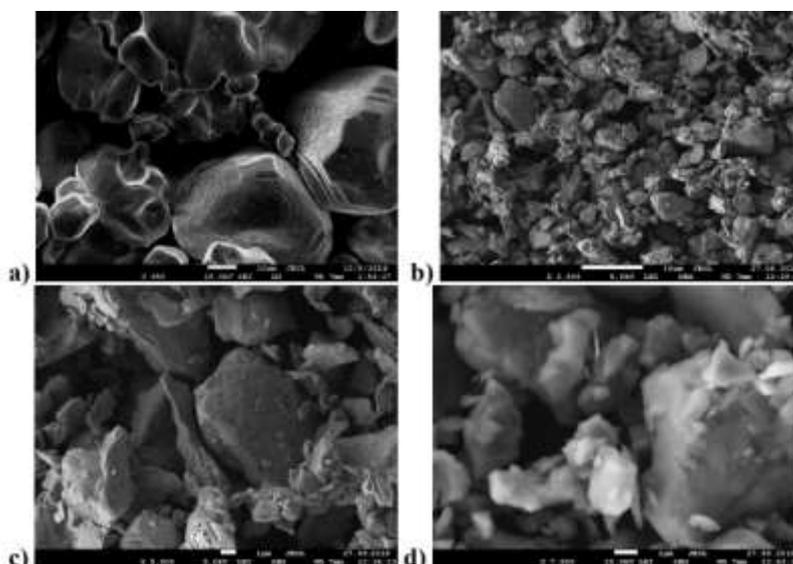
Марка	Ni	Ti	Al	Fe	C	Ca	N	H
ПН55Т45	55,1	44,6	-	0,01	0,06	0,10	0,06	0,07
ПН80Ю20	79,45	-	20,06	0,025	0,065	0,15	0,16	0,09

На рисунках 5 и 6 приведена их микроструктура до и после механической активации в атриторе в течение 1 часа. Оценка эффективности измельчения проводилась по объёмному содержанию и среднему размеру частиц порошка.



a) до механоактивации,  $\times 500$ ;  
b) после размол в атриторе в течение 1ч,  $\times 1000$ ; c)  $\times 2000$ ; d);  $\times 50000$

Рисунок 5 - Морфология порошков марки ПН55Т45 [48, с.456]



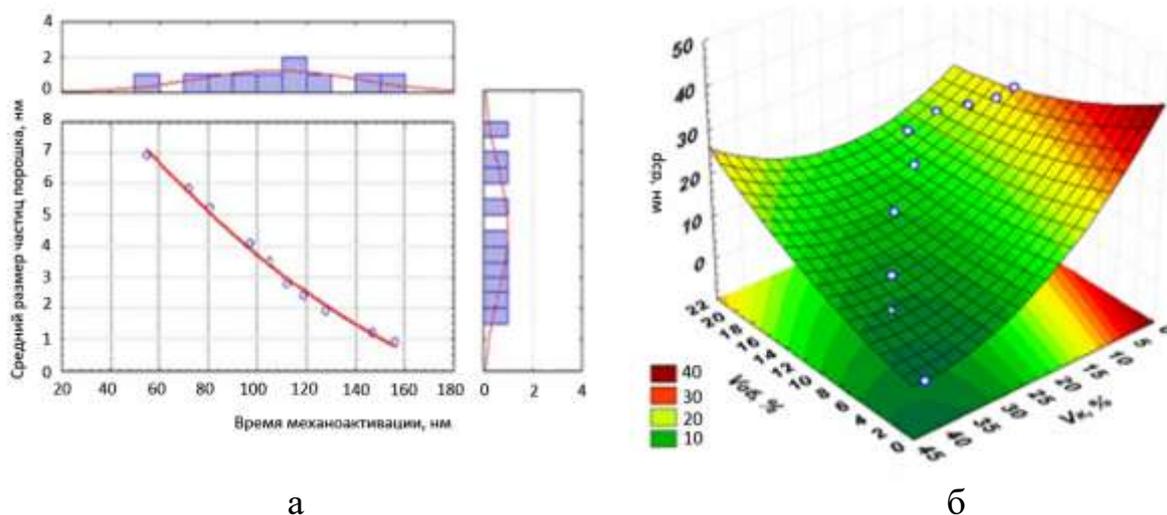
a) до механоактивации,  $\times 950$ ;  
b) после размол в атриторе в течение 1ч,  $\times 2000$  c)  $\times 7500$ ; d)  $\times 50000$

Рисунок 6 - Морфология порошков марки ПН80Ю20 [48, с.457]

В результате дробления в микрочастицах порошка образуются локальные напряжения, которые в процессе дальнейшей релаксации в конечном счёте изменяют свойства дисперсной фазы в целом. По современным представлениям

основной причиной модификации характеристик порошка является повышение температуры и энергии дислокаций, а также увеличение межфазных границ.

Исходный размер дисперсных частиц TiNi составлял 2,0-12,0 мкм. В результате механоактивирования в течение четырёх часов средний размер частиц порошка никелида титана уменьшился до 50-100 нм [37-38]. Результаты исследования дисперсности порошка в процессе измельчения и статистической обработки результатов в среде SPSS Statistica 6.0 приведены на рисунке 7 [49].



- а) изменение среднего размера механоактивированных частиц TiNi в зависимости от времени размолта в аттриторе,  
 б) процентное содержание порошков различной дисперсности в процессе 2,5 часового размолта

Рисунок 7 - Анализ экспериментальных данных по диспергированию порошка никелида титана [49 с. 208]

На основании анализа экспериментальных данных было установлено, что средний размер составляющих порошка ПН55Т45 после 2,5 часов размолта 0,9-7,0 нм, из них 93% размером до 5,0 нм в форме плоских дисков с соотношением толщины к диаметру 1:7. Таким образом, более 90% размолотого порошка представляет собой наноразмерную пыль. Анализ морфологии композиционного покрытия, полученного методом плазменного напыления микроразмерных и наноразмерных порошков Ti-Ni и Ti-Ni-Cu, позволил установить, что использование механически активированной дисперсной фазы приводит значительному уменьшению пористости и улучшению адгезии в 7,51-10,78 раз. Очевидно, это связано с накоплением частицами энергии, которая способствует лучшему их проникновению в поверхностные слои материала, что в конечном счете приводит к формированию монолитной практически беспористой микроструктуры с улучшенными механическими свойствами [50-52].

В процессе размолта частицы подвергаются интенсивной пластической деформации, что, в конечном счёте, приводит к образованию дефектов, которые в свою очередь становятся центрами формирования нанокристаллов.

Измельчение в камере атритора сопровождается повышением температуры. Поэтому камера механоактиватора охлаждается проточной водой до комнатной температуры. Резкое охлаждение в зоне контакта порошков с рабочим телом способствует повышению хрупкости и формированию нанокристаллов. При этом процесс образования наночастиц происходит до тех пор, пока размеры нанозерен не достигнут критических размеров, при которых дальнейшая пластическая деформация не будет влиять на процесс. Анализ результатов экспериментальных исследований позволил сделать вывод о том, что в результате образования многочисленных дефектов происходит накопление энергии внутри частиц нанопорошка, которая выделяется в процессе плазменного напыления и способствует лучшей адгезии наноструктурированного композиционного покрытия [53-55].

#### **1.4 Специфика синтеза нанокристаллических сплавов методом электролитического осаждения**

Электрохимическое осаждение сплавов является важным и перспективным направлением гальванотехники по нескольким признакам. Во-первых, перечень металлов, которые можно выделить из водных растворов, достаточно ограничен, поэтому электролитические сплавы приобретают все большее значение. Во-вторых, благодаря сочетанию уникальных качеств металлических компонентов, покрытия сплавами придают поверхности изделий различные физико-химические и физико-механические свойства, уровень которых можно довольно просто варьировать. В-третьих, в настоящее время в практической гальванотехнике наблюдается почти безальтернативный переход к многокомпонентным и синергетическим сплавам, которым присуще сверхаддитивное усиление функциональных свойств по отношению к сплавобразующим компонентам - каталитическим, полупроводниковым, сверхпроводимым, магнитным и др. [56].

Среди практически важных сплавов главное место занимают электролитические композиции, образованные металлами триады железа (Fe, Co и Ni) с тугоплавкими металлами, в первую очередь вольфрамом, молибденом, ванадием и цирконием. Одна из причин такого интереса заключается в том, что в сочетании с элементами триады железа вероятность соосаждения в бинарные и тернарные сплавы составляет 85-100 % [57-59].

Для формирования многокомпонентных электролитических сплавов Fe (II) с тугоплавкими металлами широко используются аммиакатно-цитратные электролиты. Вместе с тем наряду с тугоплавкими элементами и железом в составе полученных нано-КЭП обнаружен кислород, концентрация которого поднимается с температурой и рабочей плотностью тока, возможно по причине повышенного уровня гидролиза железа (II) и неполного восстановления оксометаллата. Именно поэтому современным трендом гальванотехники видится применение электролитов на основе железа (III) для формирования многокомпонентных покрытий с кобальтом Co и вольфрамом W [60-62].

Значительное влияние на стабильность электролита-суспензии, скорость осаждения и выход по току оказывают такие параметры, как концентрация

компонентов и их природа. Для получения многокомпонентных сплавов кобальт с вольфрамом и молибденом на практике часто используют хлоридно-цитратные комплексы. Добавление в электролит этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) способствует росту содержания тугоплавких компонентов в мультикомпонентном сплаве [63].

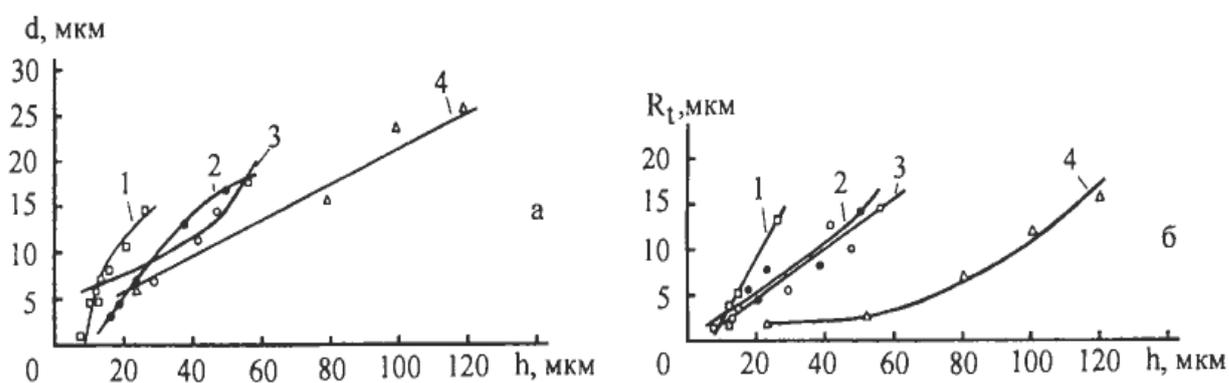
В подавляющем большинстве электролитов сплавообразующие металлы входят в виде сульфата кобальта и вольфрамата/молибдата натрия, а в роли лигандов и поверхностно-активных веществ используют органические вещества, в частности бутиндиол, олеат натрия и др.

Существенного влияния на ход процесса электроосаждения сплавов можно достичь применением импульсного электролиза, который является одним из наиболее эффективных методов управления электродной поляризацией и перераспределением парциальных токов разряда компонентов электролита и, тем самым, изменять состав и свойства сплава в желаемом направлении в относительно широких пределах [64]. Эти и ряд других факторов обуславливают неоспоримые преимущества импульсных режимов перед стационарными. Однако, следует отметить, что в обеспечении функциональных свойств покрытий значительную роль играет не только качественный и количественный состав, но и микроструктура покрытий в комплексе и обеспечивает высокие потребительские свойства материалов [65].

В информационном поле, впрочем, гораздо меньше информации об электрохимических формированиях сплавов железа с кобальтом, легированных тугоплавкими (молибден, вольфрам) компонентами или металлами с высокой способностью к пассивации (цирконий, титан). Это, вероятно, связано со сложностью соосаждения указанных металлов из водных растворов, хотя техническая и потребительская привлекательность таких материалов не вызывает никаких сомнений. Так, определили механические и трибологические свойства покрытий из сплавов Co с Mo и W [66]. Проведенные эксперименты по определению влияния статической микротвердости покрытий показывают, что повышение плотности тока  $j = 2-9 \text{ А/дм}^2$  способствует существенному росту микротвердости покрытий в диапазоне  $450-780 \text{ кг/мм}^2$ , несмотря на относительно невысокую концентрацию молибдена в покрытии (чуть выше 6 ат. %), а между микротвердостью и концентрацией молибдена в покрытии наблюдается ярко выраженная зависимость [67].

В работах исследована зависимость размеров кристаллов ниобия от плотности постоянного тока (рисунок 8). Показано, что с возрастанием плотности тока  $j_k$  с 50 до  $500 \text{ А/м}^2$  размеры зерен возрастают с 2 до 120 мкм [68].

Блестящие и прочно адгезированные толстые пленки сплавов Ni-Fe-W осаждены постоянным током на медный микропровод (50 мкм) из цитратного электролита, содержащего ионную жидкость (ИР) 1-додецил-3-метилмидазолий хлорид. Блестящие и прочно адгезированные толстые пленки сплавов Ni-Fe-W осаждены постоянным током на медный микропровод (50 мкм) из цитратного электролита, содержащего ионную жидкость (ИР) 1-додецил-3-метилмидазолий хлорид.



а - зависимость поперечного размера зерна  $d$ ,  
 б - зависимость шероховатости  $R_t$

Рисунок 8 – Зависимость ниобиевых покрытий от толщины покрытия для различных значений плотности тока  $j_k$ ,  $A/m^2$ : 1-5; 2-100; 3-250; 4-500 [68 с. 126]

Результаты исследования влияния параметров электроосаждения (плотность тока, рН, продолжительности электроосаждения, концентрации ионов металлов) на состав и структуру покрытий  $Ni_{52}Fe_{33}W_{15}$  позволило установить, что они являются преимущественно аморфными, нанокристаллическими, однородными и не имеют дефектов. Особый акцент сделан на возможности получать однородные пленки сплавов заданного состава, которые могут быть использованы в качестве катализаторов и материалов для электродов в различных отраслях промышленности, в частности в топливных элементах, синтезе электролитического водорода или как сенсорные элементы в магнитных датчиках [69-71].

### 1.5 Анतिकоррозионные свойства nano-КЭП

Новые направления развития науки и техники поднимают необходимость повышения качества и улучшения функциональных свойств существующих материалов с целью увеличения сферы их действительного применения. Это создаёт значительными задачи преобразовании поверхности разных узлов, деталей машин и механизмов для формирования поверхностных гетероструктур, обладающих уникальными качествами. Развитию и модернизации способов поверхностной переработки металлов и сплавов уделяют большое внимание в РК и за рубежом, потому что во многих случаях именно свойства поверхности, определяют область применения детали в целом, и его стойкость к внешнему воздействию [72].

Электрохимические методы защиты металлов содержат катодную защиту. Деталь, защищённую катодной защитой, прикрепляют к отрицательному полюсу источника и, таким образом, получают катод. Куски железа или специально изготовленные сплавы используются в качестве анодов. Как консерванты, так и катодная защита могут применяться в средах, которые

хорошо проводят электричество, таких как морская вода. В частности, широко используются для защиты подводных частей кораблей [73].

Следующим методом защиты от коррозии является изменение коррозионных свойств, полученных легированием металла или нанесением защитных покрытий на поверхность металла [74, 75]. Установлено, что в зависимости от внешних условий, толщины и качества возникающей оксидной пленки скорость процесса определяется скоростью любой из стадий коррозии покрытий.

При обычных температурах реакция окисления проходит по законам химической кинетики, т.е. с повышением температуры интенсивность химической реакции существенно повышается, в то время как скорость диффузии повышается медленно. В результате при больших температурах скорость коррозии изменяется по законам диффузии [76]:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_D \cdot S \cdot \frac{dc}{dh} = k_D \cdot \frac{C_0 - C_1}{h}, \quad (3)$$

где  $k_D$  – коэффициент диффузии;  $S$  – сечение, через которое идет диффузия, равное единице ( $S=1$ );  $\frac{dc}{dh}$  – градиент концентрации;  $C_0$  – концентрация окислителя на поверхности оксидной пленки;  $C_1$  – концентрация окислителя на поверхности металла.

В случае, когда диффузия является ограничивающим фактором, то весь кислород, который достиг поверхностных слоёв металла, вступает в реакцию и  $C_1 \rightarrow 0$ . Тогда выполняются предельные условия диффузии:  $\frac{dh}{d\tau} = k_D \cdot \frac{C_0}{h}$ . Разделение переменных с последующим интегрированием приводит к получению уравнения, описывающего параболический рост оксидной плёнки:

$$h^2 = k_2 \cdot \tau. \quad (4)$$

В тех случаях, когда  $C_1 \neq 0$ , что часто наблюдается в начальный период процесса окисления, необходимо учитывать и кинетическое, и диффузионное торможение. При этом скорость газовой коррозии должна быть равна скорости химической реакции и скорости диффузии.

$$v_{\text{газ}} = \frac{dh}{d\tau} = k_C \cdot C_1 = k_D \cdot \frac{C_0 - C_1}{h}. \quad (5)$$

В этом уравнении необходимо исключить трудную для определения величину  $C_1$ .

$$k_C \cdot C_1 \cdot h = k_D \cdot C_0 - k_D \cdot C_1 \quad (6)$$

Подставляя значения  $C_1$  в уравнение закона действия масс:

$$C_1 = \frac{k_D}{k_C \cdot h + k_D} C_0. \quad (7)$$

Если разделить правую часть уравнения на  $k_D \cdot k_C$ ,

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{C_0}{\frac{h}{k_D} + \frac{1}{k_C}}. \quad (8)$$

После разделения переменных и интегрирования уравнение имеет вид:

$$\frac{h^2}{2k_D} + \frac{h}{k_C} = C_0 \cdot \tau + const. \quad (9)$$

При  $const = 0$  и введении обозначения  $k_C \cdot C_0 = k_1, 2k_D \cdot C_0 = k_2$

$$k_1 \cdot h^2 + k_2 \cdot h = k_1 \cdot k_2 \cdot \tau. \quad (10)$$

Этот сложный параболический закон окисления получил название – уравнение Эванса. Рост оксидных плёнок с течением времени при соизмеримости скорости торможения химической реакции коррозии металла, а также диффузионных процессов в окисной плёнке характеризуется законом, который выражается следующим соотношением:

$$h^n = k_n \tau, \quad (11)$$

где  $n$  – называется показателем степенного закона,  $1 < n < 2$ ;  $k_n$  – постоянная.

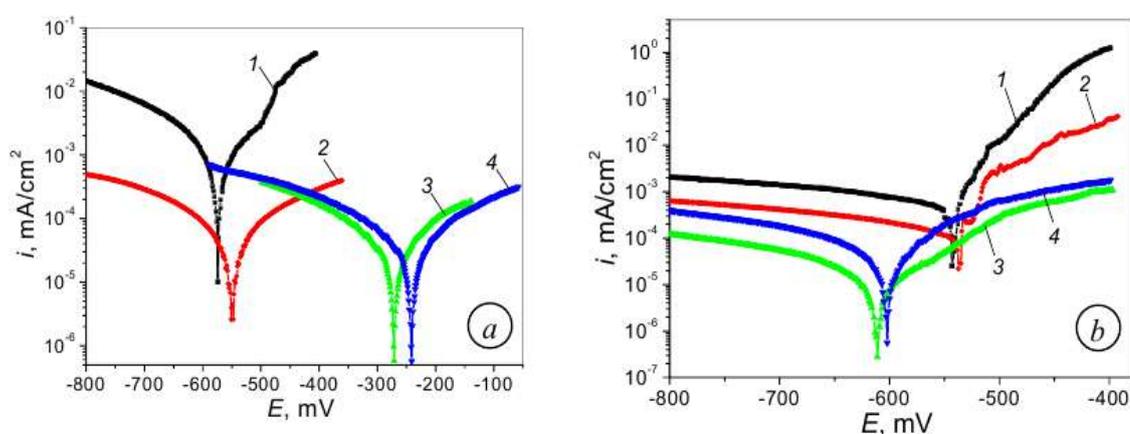
Зачастую рост покрытия проходит гораздо медленнее, чем это необходимо по параболическому закону. Замедление процесса окисления в подобных случаях объясняют или уплотнением слоёв покрытия, или формированием дефектов в виде пор либо расслоений, что, в конечном счёте, останавливает диффузию.

В таких случаях рост покрытия происходит в соответствии с логарифмическим законом:

$$h = \ln(k\tau), \quad (12)$$

По такому закону проходит развитие очень тонких коррозионных плёнок на металлах в условиях небольших температур (на Cu в  $O_2$  при  $t \leq 100$  °C, на Ta при  $t \leq 150$  °C, на Al, Ni и Zn при  $t \leq 300$  °C) [77, 78].

В данной работе было исследовано влияние толщины оксидокерамических нанопокровов на коррозионную стойкость сплава Д16Т в слабых кислых средах и 3% -ном водном растворе NaCl. Коррозионные процессы исследованы в потенциодинамическом режиме с использованием вольтамперметрической системы СВА-1Б-М (рисунок 9) [79]. Электрод сравнения - насыщенный хлорсеребряный типа ЭВЛ-1М1. Скорость изменения потенциала составляла 1 мВ/с. Поляризационные кривые использовали для определения скорости коррозии и получения информации о характере коррозии. Скорость окисления определяли с помощью экстраполяции выбранных линейных участков поляризационных кривых на потенциал коррозии либо участки, отвечающие пассивному состоянию.



а - в слабых кислой среде, б – в 3% -ном растворе NaCl

1 - основание; 2 - покрытие 7-12 μm; 3 - покрытие 50-70 μm;  
4 - покрытие 80-120 μm

Рисунок 9 – Потенциодинамические поляризационные кривые сплава Д16 с ПЭО-покрытиями различной толщины [79 с. 402]

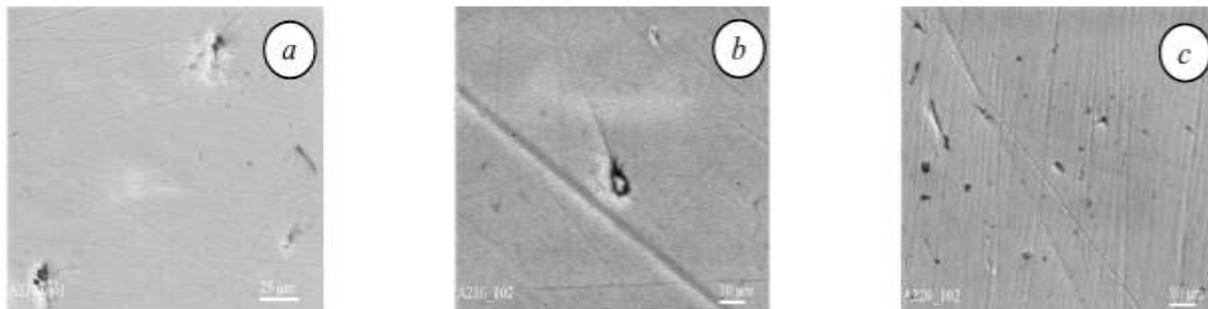
Авторами установлено, что оксидокерамическое покрытие толщиной 50 - 70 μm имеет наивысшую коррозионную стойкость и наименьшее количество дефектов по сравнению с покрытиями 8-12 μm и 80-120 μm.

Необходимость повышения износостойкости и коррозионной стойкости изделий из стали и железа стимулировала разработки различных вариантов плазменных технологий модификации поверхности, в частности, электрохимическое осаждение. Особый интерес вызывает такое покрытие, как Si-C-N, поскольку его нанесение на стальную поверхность способствует улучшению износостойкости и действует как протектор от окисления [80-82].

Определяющим при создании пленок Si-C-N с заданными характеристиками являются условия их осаждения. Несмотря на большое количество разных методов осаждения пленок Si-C-N, очень важно было

исследовать, как влияют параметры осаждения на характеристики покрытий, в частности, на коррозионно-защитные [83, 84].

В работе было изучено влияния условий осаждения покрытия SiCN на структуру, твердость и эффективность защиты от коррозии в воде и 3 %-ном растворе NaCl (рисунок 10).



а-исходное; b - после анодного растворения в воде;  
с - в 3%-ном растворе NaCl

Рисунок 10 - Изображение поверхности покрытия Si-C-N (940 нм) [85 с. 575]

Установлено, что для всех пленок характерно наличие 3-х основных типов связей: Si-C, Si-N и Si-O, количественное соотношение которых зависит от режима получения.

Снижение среднего размера зерен до  $\sim 10$  нм и менее приводит к серьезному изменению несколько физических свойств мелкозернистых образцов: термических (понижается температура плавления), кинетических (резко возрастает коэффициент диффузии, падает теплопроводность), магнитных (повышается коэрцитивная сила), механических (увеличивается предел текучести и износостойкость, создается эффект сверхпластичности при высокой температуре) и др. [86]. Это взаимосвязано с тем, что величина зерен делается меньше соответствующей характеристической длины (толщины стенки доменов, критического радиуса дислокационной петли и т.д.). Благодаря возможности их широкого практического применения такие наноструктурированные материалы являются объектом пристального внимания как технологов, так и физиков [87].

## 1.6 Математическая модель образования электролитической композиции

С целью получения нанопокровов с заданными эксплуатационными свойствами используют инновационные технологии, модифицированные электролизёры и модернизируют существующие гальванические линии. Однако из-за недостаточного глубокого исследования электрохимических процессов и отсутствия новых разработок и алгоритмов регулирования качественными характеристиками, процесс получения нано-КЭП недостаточно полно

автоматизирован. Это существенно влияет на возможность контролировать свойства нанопокровов. Как правило, в методах управления процессом электролиза использовали статистические соотношения таких характеристик как температура, плотность тока и время [88-89]. Коэффициенты таких соотношений необходимо регулярно корректировать, потому что эти параметры зависят как от конструкции, так и от термического ресурса гальванической ванны. В следствие этого операционные методы, базирующиеся на статистических соотношениях между параметрами процесса, редко применяются в производстве. Для высококачественного и рационального контроля технологии осаждения нано-КЭП необходимо внедрение нестандартной математической модели, адекватно описывающей поэтапный процесс тепло- и массообмена электролитической ванне, а также гидродинамику водных растворов электролита [90, 91].

Центром интегральной модели электролитической ванны является ядром процесса формирования наноструктурированного покрытия. Разработанная математическая модель управления технологическими характеристиками направлена на целенаправленное регулирование толщины нано-КЭП и концентрации дисперсной фазы в электролите.

Для моделирования динамики температур внутри гальванической ванны используют нульмерные представления. Движение тепловых потоков через межзонные границы определяют с помощью одномерных приближений. Зоны для расчёта изменения средних температур в гальванической ванне представлены на рисунке 11. Теплообмен в разработанной авторами [92] математической модели определяется следующими уравнениями:

$$c_{\text{Э}} M_{\text{Э}} \frac{d\hat{T}_{\text{Э}}}{dt} = Q_1 + Q_{\text{ан}} - Q_{\text{Э-Н}} - Q_{\text{Э-М}} - Q_{\Gamma} - Q_{\text{Р}} - Q_{\text{Э-кор}}, \quad (13)$$

$$c_{\text{М}} M_{\text{М}} \frac{dT_{\text{М}}}{dt} = Q_{\text{Э-М}} - Q_{\text{Э-Н}} - Q_{\text{М-К}}, \quad (14)$$

$$c_{\text{кор}} M_{\text{кор}} \frac{d\hat{T}_{\Gamma}}{dt} = Q_{\text{кор-}\Gamma} - Q_{\Gamma\text{-ан}}, \quad (15)$$

$$c_{\text{кор}} M_{\text{кор}} \frac{d\hat{T}_{\text{кор}}}{dt} = Q_{\text{Э-кор}} - Q_{\text{кор-}\Gamma}, \quad (16)$$

$$c_{\text{К}} M_{\text{К}} \frac{dT_{\text{К}}}{dt} = Q_{\text{М-К}} - Q_{\text{К-дн}} + Q_{\text{qк}} - Q_{\text{К-борт-ан}}, \quad (17)$$

$$c_{\text{дн}} M_{\text{дн}} \frac{dT_{\text{дн}}}{dt} = Q_{\text{К-дн}} - Q_{\text{дн-ан}} - Q_{\text{дн-борт-ан}}, \quad (18)$$

В представленном случае  $\hat{T}_i$  - средние температуры осаждаемых слоёв,  $Q_1$  - количество теплоты в электролите,  $Q_{ан}$  - количество теплоты, выделяющееся на поверхности анода,  $C_i$  - удельные теплоёмкости осаждаемых металлов,  $M_i$  - масса покрытия в зонах формирования нано-КЭП,  $Q_{Г}$  - количество теплоты затраченное на потери тепла, а также на нагрев электролитической ванны,  $Q_{Р}$  - энергия, израсходованная на ключевую реакцию,  $Q_{қк}$  - энергия, выделяемая на в виде тепла на катоде.  $Q_{i-j}$  - потоки энергии через границы исследуемых слоёв можно оценить по разработанным авторами [93, 94] соотношениям.

Рассмотрим моделирование процесса теплопередачи через стенку электролитической ванны в зонах расположения электролита и металла.

На рисунке 11 представлена схема стенки электролитической ванны и настывли, которая соприкасается непосредственно с раствором электролита или металлом.



Рисунок 11 - Схема бортовой стенки электролитической ванны и настывли [92 с. 60]

В зоне «1», из-за малой толщины стального кожуха ванны, используется стационарное подведение. Для остальных слоёв, таких как теплоизоляция, угольный блок и настывли моделирование проводят следующим образом:

$$c_2 M_2 \frac{dT_2}{dT} = Q_{3-2} - Q_{2-1}, \quad (19)$$

$$c_3 M_3 \frac{d\hat{T}_2}{dT} = Q_{3-2} - Q_{2-1}, \quad (20)$$

$$c_4 M_4 \frac{d\hat{T}_2}{dT} = Q_{5-4} - Q_{4-3} + Q_{фаз.}, \quad (21)$$

$$Q_{2-1} = Q_{1-ам}, \quad (22)$$

$$Q_{1-ам} = \alpha_{1-ам} (\hat{T}_1 - T_{ам}) S_{1-ам}, \quad (23)$$

$$Q_{2-1} = k_{2-1} (\hat{T}_1 - \hat{T}_1) S_{2-1}, \quad Q_{3-2} = k_{3-2} (\hat{T}_3 - \hat{T}_2) S_{3-2}, \quad (24)$$

$$Q_{4-3} = k_{4-3} (\hat{T}_4 - \hat{T}_3) S_{4-3}, \quad Q_{5-4} = \alpha_{\text{э-н}} (\hat{T}_\text{э} - \hat{T}_{\text{лик}}) S_{5-4}, \quad (25)$$

$$Q_{\text{фаз}}^{\text{насм}} = \rho_H L_H \frac{d\delta_4}{dt} S_{5-4}, \quad k_{i-j} = 2 \left( \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{\delta_j}{\lambda_j} \right)^{-1}. \quad (26)$$

Здесь  $\hat{T}$  - средняя температура в  $i$ -том слое,  $S_{i-j}$  - площади соответствующих участков слоёв,  $Q_{\text{фаз}}$  - количество теплоты фазового перехода,  $\rho_H$  - плотность,  $L_H$  - скрытая теплота плавления,  $M_i$  - масса зон,  $\delta_i$  - толщина слоя,  $\lambda_i$  - теплопроводность зон [96].

Используя условия фазового перехода, выходит формула для оценки толщины настыли:

$$\delta_4^N \bar{n}^m(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( a_n \cos \frac{n\pi x}{L} + b_n \sin \frac{n\pi x}{L} \right), \quad (27)$$

$$\delta_4^{n+1} = 0.5 \left( \delta_4^n - \frac{\Delta t \alpha_{\text{э-н}}}{\rho_H L_H} (\hat{T}_\text{э} - T_{\text{лик}}^\text{э}) \right) + \sqrt{0.25 \left( \delta_4^n \frac{\Delta t \alpha_{\text{э-н}}}{\rho_H L_H} (\hat{T}_\text{э} - \hat{T}_{\text{лик}}^\text{э}) \right)^2 + \frac{2\lambda_4 \Delta t}{\rho_H L_H} (T_{\text{лик}}^\text{э} - \hat{T}_4)}. \quad (28)$$

соотношения (27, 28, 29) для определения взаимосвязи между концентрацией компонентов в электролите теплового баланса внутри электролитической ванны.

Авторами [86] подробно описана термодинамическая модель электрода, в основе которой используется система уравнений, подобная системе (1). Конечное соотношение для расчета зон сцепления композиционного покрытия с катодом

$$\Delta Z_1 = \frac{\lambda_1 z_2 (T_{\text{сп}} - \hat{T}_{a1})}{\lambda_1 (T_{\text{сп}} - \hat{T}_{a1}) + \lambda_2 (\hat{T}_{a2} - T_{\text{сп}})}. \quad (29)$$

В данном случае  $\Delta Z_1$  – высота водного раствора электролита-суспензии,  $T_{\text{сп}}$  - температура электролита,  $T_{a1}$ ,  $T_{a2}$  - температуры приповерхностных слоёв,  $z_2$  - толщина нанопокртия. Характеристики “водного раствора электролита-суспензии” и “температура электролита” являются определяющими для прогнозирования выхода по току и скорости осаждения.

Для того, чтобы установить связь между термодинамическими характеристиками и функциональными свойствами композиционных систем необходимо решить систему уравнений с учётом начальных условий.

С целью определения средних значений в исследуемых зонах электролитической ванны используются системы уравнений, в которых правая

часть приравняется к нулю. Этапы расчета подробно представлены на схеме (рисунок 12).

Авторами [97] проведено математическое моделирование системы автоматической подачи глинозема  $Al_2O_3$ , экстрагированного из сырья и растворённого в электролите при нагревании. При этом учитывались характеристики электролита-суспензии и параметры процесса осаждения, такие как скорость нагрева, концентрация  $Al_2O_3$  в электролите и длительность процесса электролиза.

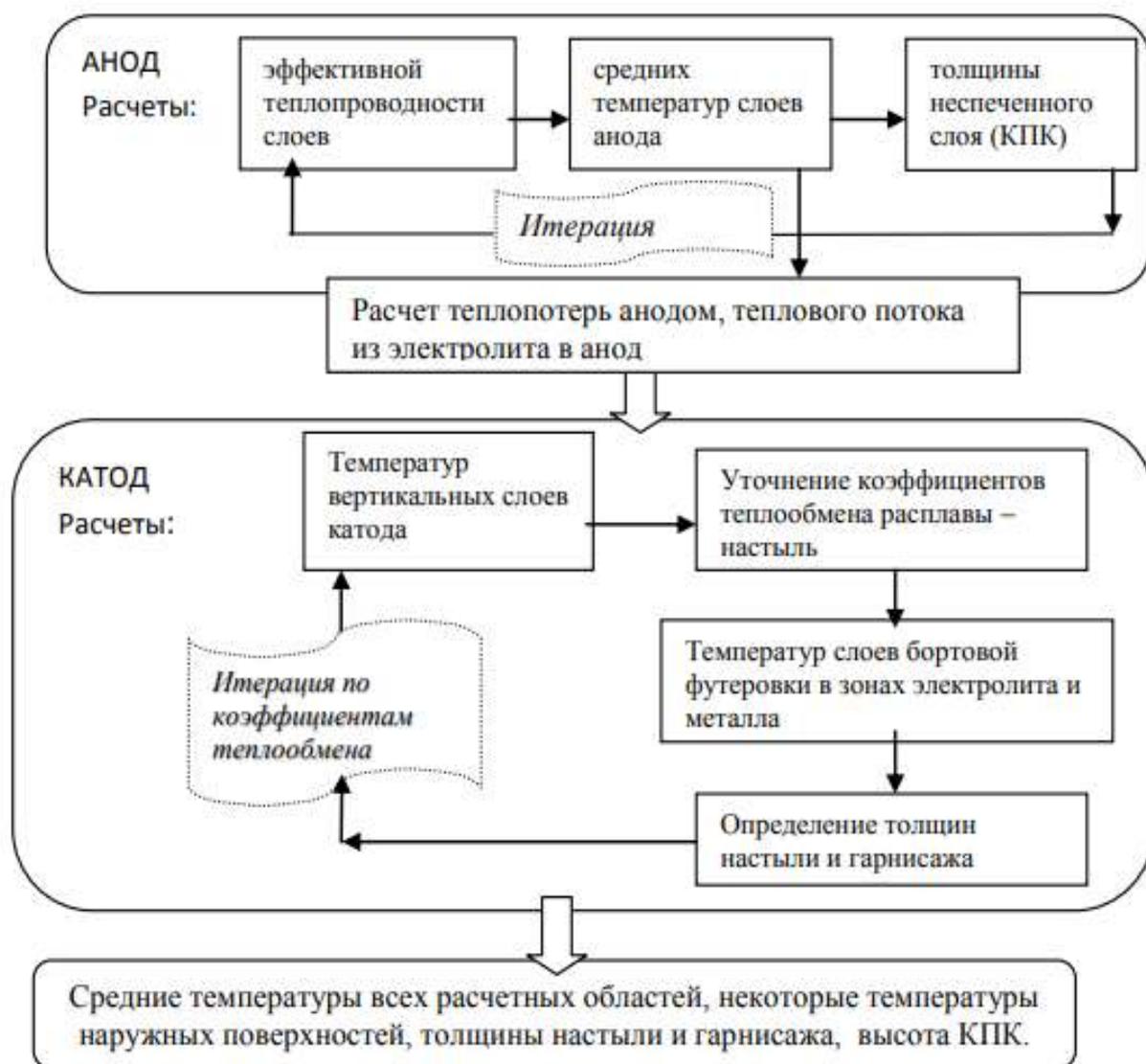


Рисунок 12 – Схема расчёта стационарных состояний [92 с. 61]

Для более точного соответствия разработанной модели экспериментально полученным результатам применялись эмпирические таблицы с данными, полученными при различных режимах получения композиционных покрытий. При этом были решены следующие задачи [98]:

1. Разработка способа пошагового расчёта эффективной теплопроводности, средней температуры, тепловых потерь и толщины слоя  $Al_2O_3$  на аноде.

2. Уточнение коэффициентов теплообмена в зонах катода, электролита и слоев бортовой футеровки в зонах электролита-суспензии и металла.

3. Исследование влияния параметров осаждения на время растворения  $Al_2O_3$ .

В эмпирических таблицах числовые значения были заменены математическими соотношениями. Были предусмотрены пропорции объёма и скорости электролита.

Теплообмен глинозёма с электролитом рассчитывали по закону Ньютона [88-90]. Варьирование концентрации  $Al_2O_3$  в течение времени  $\Delta t$  определяется из соотношения:

$$\Delta C = (C_\infty - C_1) e^{\frac{t_0 - t}{T}} \left( e^{\frac{\Delta t}{T}} - 1 \right), \quad (30)$$

где  $t_0$  - время загрузки  $Al_2O_3$  в электролит,  $C_\infty$  - концентрация  $Al_2O_3$  в электролите-суспензии,  $T$  и  $C_1$  характеризуют температуру и скорость растворения соответственно. Экспериментальные исследования проводили для определения зависимости состава электролита-суспензии от температуры.

Существенное влияние на качество покрытий оказывают колебание технологических параметров таких как температура, напряжение и изменение концентрации ионов металла в растворе электролита в процессе осаждения.

Результаты расчётов применялись как для разработки математической модели, так и для способов управления процессами формирования нанопокровов. При разработке технологического процесса учитывались колебания напряжения, температуры и соотношения концентрации компонентов электролита [99].

Лежащая в основе математической модели имитация формирования металлического слоя на поверхности катода включала высоту электролита в ванне, форму анодов и охлаждающей системы.

Предложенный подход позволил выработать рекомендации, в которых указывалось, что даже незначительное увеличение уровня электролита в электролизёре (примерно на 1-2 см) приводит к увеличению теплового разряда на поверхности анода. Таким образом был выявлен механизм управления тепловым балансом в электролитической ванне.

На рисунке 13 схематически представлена программа контроля количественного и качественного состава [100].

Первый этап выполняет запрос значений технологических изменений на момент установления химического состава и образует исходные условия.

На втором этапе проводился расчёт прогноза переменных химического состава к текущему моменту времени.



Рисунок 13 - Этапы, выполняемые специальной программой [92 с.62]

Следующий этап представляет собой формирование таблицы расчётных значений технологических переменных. После этого проводится расчёт химических реактивов для оптимизации процесса осаждения, вывод результата расчёта добавок и передача данных исполнительным командам. Таким образом, программа позволяет регулировать качественный и количественный состав нано-КЭП и сэкономить сырьё.

### **Выводы по разделу**

Несмотря на то, что в последнее время опубликовано значительное число работ Л. Баутманом, Р. Кроком, Ж. Алферовым и др., до настоящего времени проблема разработки и исследования физико-химических основ получения КЭП с заданными функциональными свойствами не решена.

Кроме того, до настоящего времени практически не выявлены основные закономерности влияния условий формирования нанокристаллической структуры и природы нано- порошков на свойства КЭП, в частности хромовых

КЭП структурированных наноразмерными частицами углерода и диоксида кремния. Отсутствуют новые, нетрадиционные подходы к объяснению механизмов влияния нанодисперсной фазы, основанные на теоретических закономерностях физики твердого тела.

Материалы, обладающие нанокристаллической структурой и армированные наноразмерными частицами, являются перспективными для использования в машиностроении для продления срока службы деталей машин и инструментов в условиях эксплуатации.

### **Постановка задачи исследования**

Для формирования нанокпозиционных электролитических покрытий с заданной микроструктурой и эксплуатационными свойствами были поставлены следующие задачи:

- на основе анализа литературных данных в области нанесения электролитических покрытий выявить наиболее перспективные для улучшения физико-химических характеристик и функциональных свойств;

- изучить влияние режимов осаждения (стационарный и импульсный) на формирование nano- и аморфнокристаллической структуры бинарных Fe-W(Mo), Ti-Co (Mn) и тернарных Fe-Co-W композиционных электролитических покрытий;

- отработать электролиты и технологию получения нанокпозиционных Cr-SiO<sub>2</sub>-C, Fe-W(Mo), Ti-Co (Mn) и Fe-Co-W покрытий электрохимическим методом;

- изучить микроструктуру и состав двух- и трехкомпонентных nano-КЭП методом рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии;

- провести исследования влияния режимов формирования и состава электролита и режимов осаждения нанопокровтий на микротвердость Cr-SiO<sub>2</sub>-C, Fe-W(Mo), Ti-Co (Mn), Fe-Co-W композиционными покрытиями;

- провести сравнительные стендовые и полупромышленные испытания наноструктурных покрытий из двойных сплавов Fe-W(Mo), Ti-Co(Mn), а также на основе проведенных исследований разработать математическую модель процесса формирования электролитических покрытий, модифицированных наноразмерными частицами (C, SiO<sub>2</sub>).

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Определяющим фактором выбора методов исследования послужили поставленные задачи и цель диссертационной работы. Для получения нано-КЭП, был использован электролитический метод осаждения металла на деталь, а для испытания полученных нано-КЭП была разработана экспериментальная установка и методика исследования коррозионной стойкости, гравиметрическим и потенциостатическим методами как в агрессивных средах, так и в модельных растворах. При изучении микроструктуры и состава нанокпозиционных покрытий использовались методы оптической металлографии, рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. При этом важно подчеркнуть, что перечисленные в диссертации методы раскрыли все задачи исследования.

### 2.1 Электролитический метод нанесения покрытий

Сущность метода электролитического осаждения металла на деталь заключается в том, что на поверхность детали наносится слой металла из электролита, содержащего раствор этого металла, под воздействием электрического тока. На поверхности деталей осажденный металл прочно удерживается за счет образовавшихся межатомных связей кристаллической решетки основного металла детали.

Устройство для формирования наноструктурированных систем состоит из следующих основных узлов (рисунок 14): источника питания электролитической ванны типа ВСА - 1; ванны с электролитом – суспензией 2, анодами 3 и катодом 4; контактного термометра 5, соединенного через реле 7 с электронагревательным устройством 8; встроенной в электронагревательное устройство 8 магнитной мешалки 6.

Процесс осаждения проводят в следующей последовательности:

1. Устанавливают заданную температуру на контактном термометре 5.
2. Нагревают электролит-суспензию 2 до заданной температуры.
3. Включают магнитную мешалку 6 и производят перемешивание в течение пяти минут.

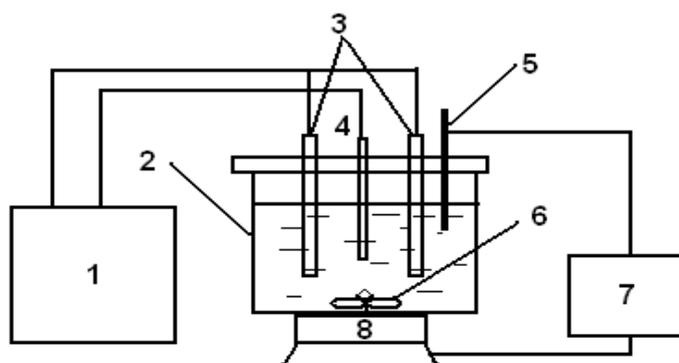


Рисунок 14 - Схема электролитической установки для формирования наноструктурированных систем

## 2.2 Исследование структуры методом оптической металлографии

Важнейшим и наиболее часто применяемым методом структурных исследований является оптическая металлография.

Задачей оптической металлографии является установление взаимосвязи между качественными и количественными характеристиками структуры, с одной стороны, и физическими, механическими, химическими, технологическими и эксплуатационными свойствами металлических материалов, с другой. Состав сплава, условия выплавки и кристаллизации, процессы обработки давлением и термообработки, а также рабочая нагрузка изменяют свойства материала. Эти изменения отражаются прежде всего на структуре и, следовательно, могут наблюдаться с помощью оптического микроскопа Neophot-2.

Микроскоп Neophot-2 (рисунок 15) производства Carl Zeiss Jena используется для проведения металлографических исследований в отражённом свете. Конструкция микроскопа предусматривает проведение наблюдений методом светлого и темного поля, а также в поляризованном свете.



Рисунок 15 – Оптический микроскоп Neophot-2

Микроскоп оснащён двухкоординатным предметным столиком с возможностью поворота образцов вокруг своей оси от  $0^\circ$  до  $360^\circ$ . Комплект объективов позволяет получать увеличения кратностью от 10 до 2000.

В стабилизированном источнике света используется галогенная лампа 12В – 100 Вт. Фиксация изображений проводится через микрофотонасадку, с сохранением результатов на компьютере.

## 2.3 Электронно-микроскопический метод исследования

Растровый электронный микроскоп JEOL-7000F (рисунок 16) - многозадачный, высокоэффективный с уникальной комбинацией подогревного автоэмиссионного катода и конденсорных линз. JEOL-7000F позволяет получать высокий ток пучка (до 200nA) с высокой стабильностью, что эффективно для EBSP, WDS и CL анализов, а также для получения анализов с ЭДС.



Рисунок 16 - Сканирующий электронный микроскоп JEOL-7000F

Маленький размер зонда гарантируется даже при низких ускоряющих напряжениях и высоких токах. Такой режим весьма удобен при работе с наноразмерными структурами и необходимостью элементного анализа малых областей образца. Самая маленькая апертура дает ток зонда, достаточный для ЭДС анализа и получения картин дифракции отраженных электронов, также и при работе на высоких увеличениях. Большая камера образцов позволяет работать с образцами размером до 200мм. Уникальные характеристики микроскопа JEOL-7000F позволяют использовать его в качестве электронного литографа, оснащая прибор соответствующими устройствами, такими, как "electron beam blanker" и "pattern generator".

#### **2.4 Атомно-силовая микроскопия в исследовании нано - структурированных покрытий**

Атомно-силовой микроскоп «Integra Terna» предоставляет возможность исследовать пространственные, физические и химические свойства объектов с характерными размерами до нескольких нанометров. Благодаря своей многофункциональности, простоте и доступности, сегодня сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) стал едва ли не самым распространенным «инструментом нанотехнологий» (рисунок 17).



Рисунок 17 - Атомно-силовой микроскоп «Integra Terna»

Для модели АСМ Integra Terma характерны:

- наличие датчиков перемещения (closed loop control) с самым низким на рынке уровнем собственного шума (специальный сканер позволяет работать с включенными датчиками на полях сканирования до 5 нм),
- оптический микроскоп с разрешением до 1 мкм (дополнительно может быть установлена оптическая система с разрешением до 0,4 мкм),
- уникальный алгоритм для ультрабыстрого сканирования,
- комбинирующий метод обратной связи (feedback) и метод упреждающего воздействия (feedforward),
- высокое качество изображений и возможность исследования практически любого образца со скоростью вплоть до 40 Гц.

## 2.5 Методика рентгенологического исследования микроструктуры

Рентгеноструктурный анализ позволила исследовать структуру кристаллов путем определения параметров кристаллической решетки, симметрии и расположения атомов в элементарной ячейке и относится к неразрушающим методам контроля.

В данной работе использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН – 4.

Рентгеновский дифрактометр ДРОН - 4 предназначен для проведения анализа кристаллического строения материалов при нормальных атмосферных условиях. Диапазон углов перемещения блока детектирования: от 5 до 90°С. Шаг углового перемещения блока детектирования в автоматическом режиме: от 0,02 до 30°С.

Время накопления сигнала для каждого угла перемещения блока детектирования: от 2 до 3000°С. Основная аппаратурная погрешность измерения счета импульсов рентгеновского измерения не более 0,4%.

Принцип работы дифрактометра основан на том, что рентгеновское излучение, сфокусированное на образце, установленном по оси спектрометра (гониометра), дифрагируется образцом (рисунок 18).

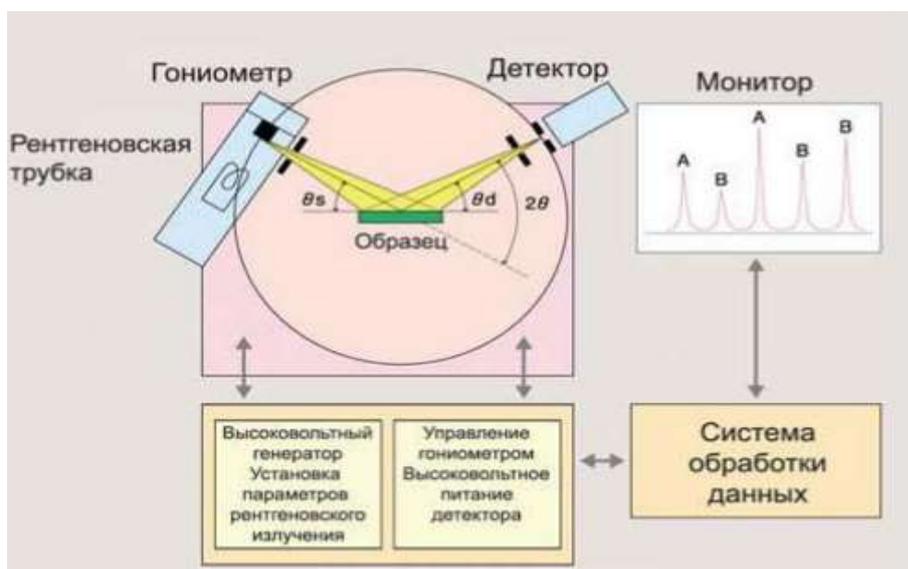


Рисунок 18 - Схема рентгеновского дифрактометра [99 с. 1215]

## 2.6 Гравиметрический метод анализа

Для испытания на коррозионную стойкость нано – КЭП была проведена разработка, сборка и комплектация экспериментальной установки для определения коррозионной стойкости весовым методом проводилась с учетом условий эксплуатации покрытий (рисунок 19).



Рисунок 19 – Испытательный стенд на коррозию

Стенд для испытания состоит из перистальтического насоса 1, бойлера 2 для поддержания постоянной температуры, распределителя потока воды 3, сообщающихся колонн 4 для размещения испытуемых образцов; термометра для контроля температуры агрессивной среды 5 и буфера 6. В параллельных колоннах размещены держатели для образцов, благодаря которым одновременно испытывали в одинаковых условиях 8 купонов, размещаемых по 4 образца на каждом плече стенда. Скорость потока, создаваемая перистальтическим насосом 40 об/мин. В качестве коррозионной среды был выбран 3% раствор хлорида натрия, так как ионы хлора являются высокими антагонистами хрома. Температура коррозионной среды были 293 К.

## 2.7 Исследования сплавов потенциодинамическим методом

Потенциостатические испытания антикоррозионной стойкости свойств проводили с использованием прибора ПИ-50-1.1 в 3-х электродной ячейке по стандартной методике, где в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный ЭВ-1М1, сетчатый платиновый анод. Регистрацию коррозионных токов проводили с помощью специальной компьютерной программы «Поляризация» в пределах  $2 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  В/с, а также сдвиг потенциала осуществляли управляющей программой ПР-8.

На рисунке 20 показана принципиальная схема экспериментальной установки для измерений коррозии.

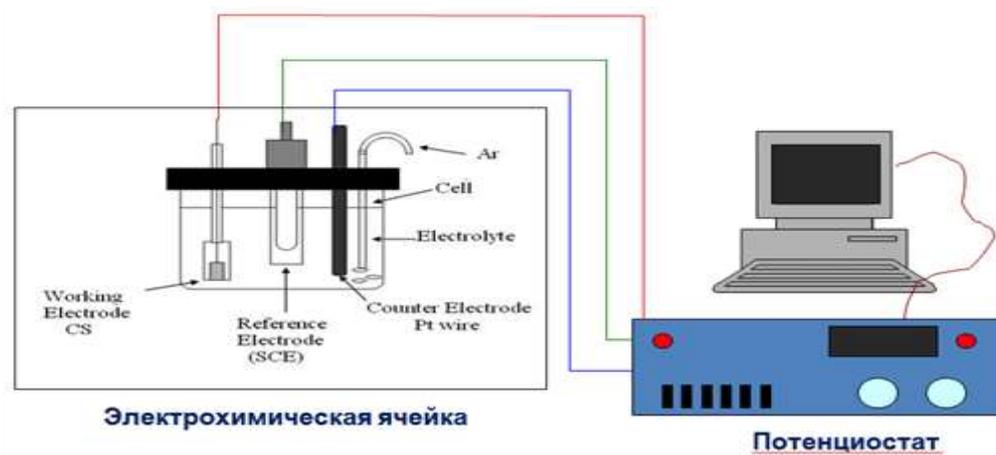


Рисунок 20 - Экспериментальная установка для измерений коррозии

## 2.8 Исследование физико-механических свойств методами измерения микротвердости

Исследование микротвердости nano-КЭП проводилось с помощью установки ПМТ-3 (Рисунок 21). Этот метод измерения при исследовании nano КЭП выполняет на ограниченной небольшой площади с небольшим повреждением в измеряемой области, и дает чрезвычайно надежные результаты.



Рисунок 21 - Микротвердомер ПМТ-3

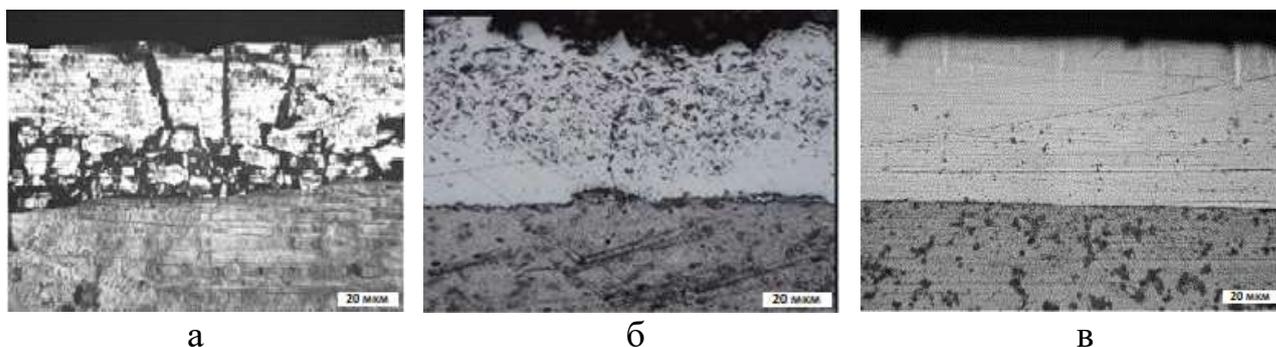
Важным параметром твердомера ПМТ-3 является высокая точность измерения. Минимальная единица измерения длины диагонали составляет 0,01 мкм. (объектив x16).

Обзор изображения выполняется при освещении по методам светлого и темного поля и в поляризованном свете. Определение диагоналей восстановленных отпечатков и микротвердости осуществляют с помощью винтового окулярного микрометра МОВ-1-16х или фотоэлектрического окулярного микрометра ФОМ-2-16х с автоматической обработкой результатов измерений. В качестве источника света в микротвердомере используется светодиод белого свечения, который обеспечивает равномерное освещение и более контрастное изображение объекта.

### 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА

#### 3.1 Физические основы формирования наноструктурированных композиционных покрытий и обоснование выбора объекта исследования

Исследование закономерностей формирования наноконпозиционных систем и получение материалов с заданными свойствами является одной из самых актуальных проблем современного материаловедения. Целью работы является теоретическое и экспериментальное исследование процесса формирования наноконпозиционных систем на примере хромовых электролитических покрытий, установление закономерностей и механизмов влияния наноразмерных частиц диоксида кремния и углерода на структуру и свойства металла. На рисунке 22 представлены поперечные шлифы: чистых хромовых электролитических покрытий, КЭП с микрочастицами, наноструктурированные КЭП.



а – чистое хромовое; б – КЭП с микрочастицами; в – нано-КЭП

Рисунок 22 - Поперечные шлифы электролитических покрытий (x1000)

Из рисунка наглядно видно, что чистые хромовые покрытия (рисунок 22, а) обладают микропорами и микротрещинами, это объясняется выделением водорода на поверхности катода при осаждении хрома. Введение в электролит микроразмерных частиц дисперсной фазы приводит к уменьшению ширины микротрещин и пор, за счет чего увеличивается защитная способность покрытий в 1,5 – 2 раза (рисунок 22, б). Использование наноразмерных частиц в качестве армирующей фазы приводит к уменьшению микропористости и микротрещиноватости, за счет нанозффектов, а именно: за счет эффекта самоорганизации и самопроизвольного объединения наночастиц (рисунок 22, в).

Для получения наноструктурированных покрытий используют традиционные электролиты с добавлением в качестве армирующей фазы наноразмерные порошки оксидов, а также наноструктурные материалы такие как нанонити и фуллерены.

В процессе формирования композиционных покрытий, из электролита суспензии на частицу дисперсной фазы, седиментирующую в объеме электролитической ванны, действуют следующие силы: сила тяжести  $F_T$ , Стокса  $F_C$ , Архимеда  $F_A$  и электрические силы  $F_э$ .

$$F_T = F_C + F_A. \quad (31)$$

Сила тяжести  $F_T$ :

$$F_T = m_q g = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_q g, \quad (32)$$

где  $R$  – радиус частицы,  $\rho_q$  – плотность частицы,  $g$  – ускорение свободного падения. Сила внутреннего трения Стокса  $F_C$ :

$$F_C = 6\pi\eta Rv, \quad (33)$$

где  $\eta$  – вязкость электролита,  $v$  – скорость оседания частицы. Сила Архимеда  $F_A$ :

$$F_A = m_э g = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_э g, \quad (34)$$

где  $\rho_э$  – плотность электролита.

Проведены сравнительные расчеты силы тяжести, воздействующих на частицу микро - и нано размеров. Радиус микрочастицы  $R_M = 10^{-6}$  м и наночастицы  $R_H = 10^{-9}$  м., следовательно, соответствующие силы тяжести равны:

$$F_{TM} = m_{Mq} g = \frac{4}{3} \pi R_M^3 \rho_q g = R_M^3 \left( \frac{4}{3} \pi g \rho_q \right) = R_M^3 k = 10^{-18} k, \quad (35)$$

$$F_{TH} = m_{Hq} g = \frac{4}{3} \pi R_H^3 \rho_q g = R_H^3 \left( \frac{4}{3} \pi g \rho_q \right) = R_H^3 K = 10^{-27} k. \quad (36)$$

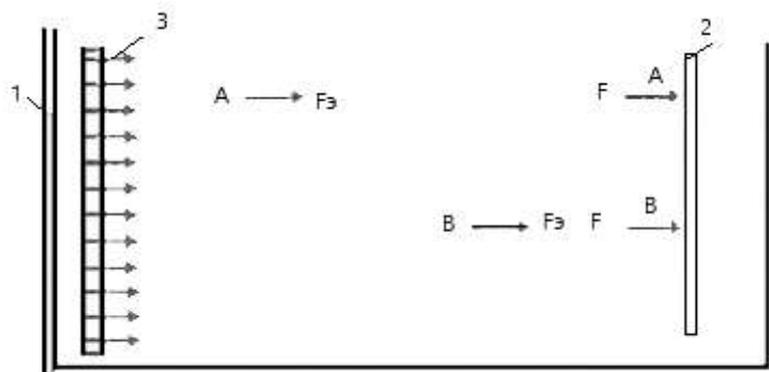
Таким образом:

$$\frac{F_{TH}}{F_{TM}} = 10^{-9}. \quad (37)$$

Из соотношения (37) следует, что сила тяжести, воздействующая на наноразмерную частицу в  $10^9$  меньше, чем на микрочастицу.

Рассмотрим силы, действующие на наноразмерные частицы (до 100 нм) (рисунок 23). На наночастицу А воздействуют электрические силы  $F_э$ , обусловленные движением потока положительно заряженных ионов металла. Сила тяжести  $F_T$ , воздействующая на частицу вертикально вниз ничтожно мала,

а противоположно направленные силы Стокса и Архимеда ослабляется Броуновским движением. Поэтому частица А движется только в горизонтальном направлении и зарастается электроосаждаемым металлом на поверхности катода. Для получения нано-КЭП в качестве материала для матрицы был выбран хром Cr, потому что он обладает большой твёрдостью, и стойкостью к окислению и износу в агрессивных средах [101].



1 - электролитическая ванна; 2 - катод; 3 – анод

Рисунок 23 – Схема действия сил на наночастицу в объеме электролита

Способность Cr быстро пассивироваться с образованием прочного и надёжного слоя привело к тому, что Cr стал одним из основных компонентов всех видов нержавеющей сталей. Эти особенные качества хрома определили выбор его в качестве главного матричного материала для получения нано-КЭП [102]. Для материала второй фазы использовались диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  (5-50 нм) и углерод C (11-100 нм). На рисунке 24 представлены электронно-микроскопические снимки и энергодисперсионные спектры диоксида кремния.

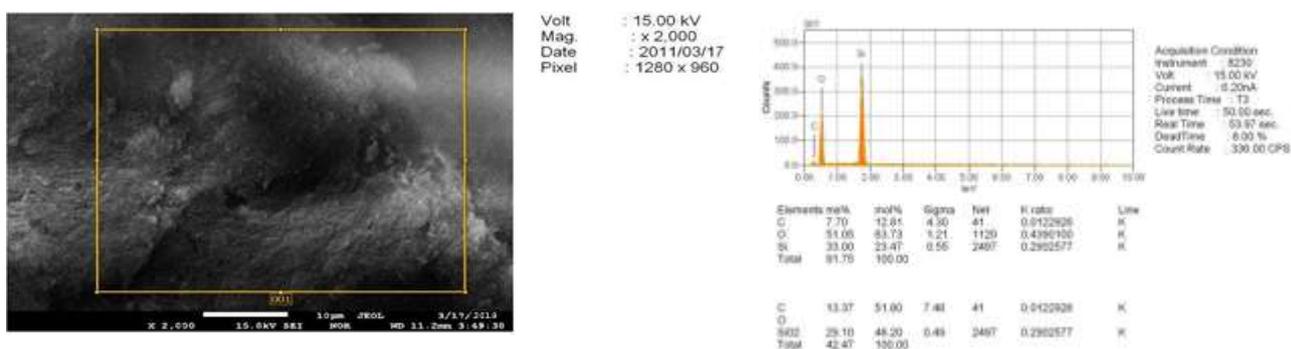


Рисунок 24 - ЭДС анализ порошка диоксида кремния

Анализ результатов исследования показывает, что, размеры частиц порошка диоксида кремния не превышают 50 нм (рисунок 25).

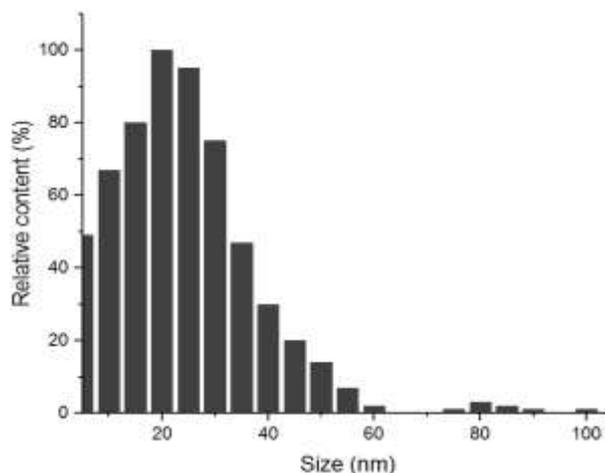


Рисунок 25 - Диаграмма распределения частиц диоксида кремния по размерам

На рисунках 26-27 представлены электронно-микроскопические снимки, результаты ЭДС анализа углерода и диаграмма распределения частиц углерода по размерам. Из диаграммы видно, что размеры частиц не превышают 100 нм [103].

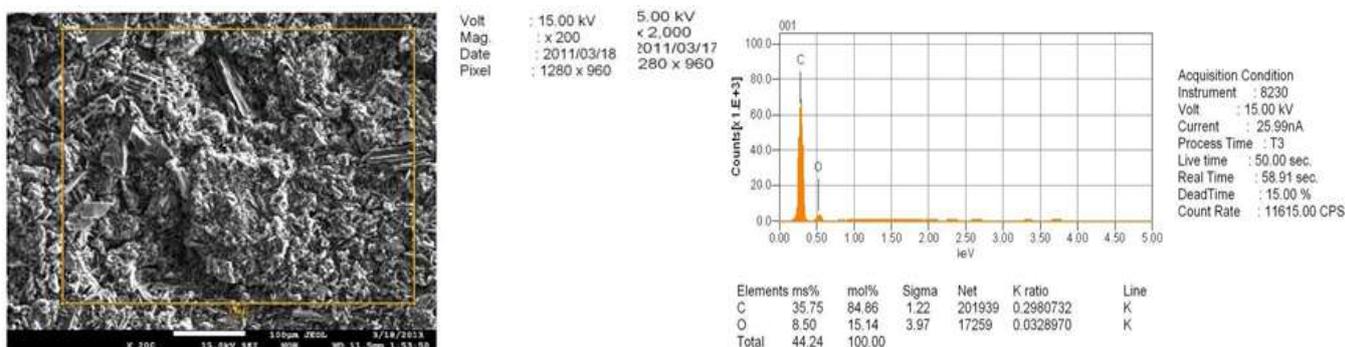


Рисунок 26 - ЭДС анализ порошка углерода

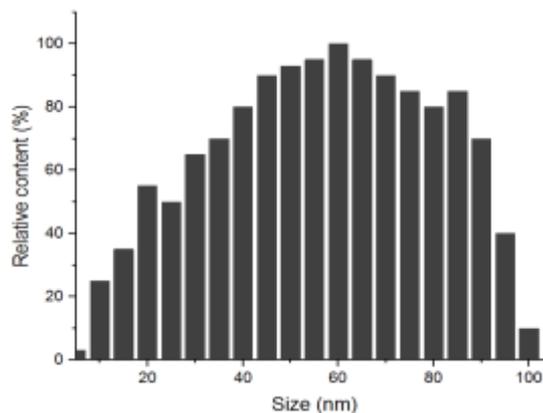


Рисунок 27 - Диаграмма распределения частиц углерода

### 3.2 Разработка оптимального состава электролита-суспензии для осаждения качественных покрытий

Для формирования композиционной системы, было выявлено оптимальное содержания нанодисперсной фазы в электролите. Исследованы параметры электроосаждения, такие как выход по току и скорость электроосаждения.

В данной работе использовали два электролита, состав которых представлен в таблице 3.

Таблица 3 - Составы электролитов

№	Название составляющих	Химическая формула	Концентрация С, г/л
1.	Хромовый ангидрид	$\text{CrO}_3$	250
	Серная кислота	$\text{H}_2 \text{SO}_4$	2-3
	Диоксид кремния	$\text{SiO}_2$	5-50
2.	Хромовый ангидрид	$\text{CrO}_3$	250
	Серная кислота	$\text{H}_2 \text{SO}_4$	2-3
	Сажа ламповая	C	5-50

В таблице 4 и 5 представлены данные с паспорта нанопорошков Аэросил Асил – 300 ( $\text{SiO}_2$ ) и Углерод СЛ-100 (C).

Таблица 4 - Аэросил Асил – 300 (НТД: Асил- 300; ТУ; У 24.6-05540209-003-2003; ОКП: Формула  $\text{SiO}_2$ )

№	Наименование показателя	Норма	Результат
1	Массовая доля диоксида кремния, в пересчете на прокаленное вещество, %, не менее	99,9	99,9
2	Массовая доля окиси железа, % не более	0,003	0,002
3	Массовая доля окиси алюминия, %, не более	0,05	0,02
4	Массовая доля диоксида титана, %, не более	0,02	0,01
5	рН суспензии	3,6-4,5	3,8
6	Массовая доля влаги, %, не более	1,5	0,8
7	Потери при прокаливании, %, не более	2	0,7
8	Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	40-60	45
9	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	300 ± 30	330
10	Массовая доля крупных частиц (гриты), %, не более	0,04	0,03
11	Структура нанокристаллическая, размеры кристаллов, нм	5-50 ± 0,5	22,8

Таблица 5 – Углерод СЛ-100 (С)

№	Наименование показателя	Норма	Результат
1	Массовая доля углерода, в пересчете на прокаленное вещество, %, не менее	97,35	97,62
2	Диаметр кристаллов, нм, не более	50-100	11-100
3	Массовая доля влаги, %, не более	3,12	0,39
4	Структура нанокристаллическая, размеры кристаллов, нм, не более	30-100	11-100
5	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	20-100	20-100
6	рН водной суспензии	3-7	6,7
7	Водород, мас.%, не более	1,51	0,52
8	Сера, мас.%, не более	0,64	0,57
9	Золо, мас.%, не более	0,03	0,00

Всего из каждого электролита было сформировано 270 образцов наноструктурированных КЭП на основе Cr, нанесённых на образцы из стали Ст 3, размеры которых (25x75x3) мм<sup>3</sup>. Форма образцов обусловлена методами экспериментальных исследований в лаборатории, а также условиями испытаний в модельных растворах, которые по химическому составу приближены к промышленным жидким коррозионно-активным средам. Количественное содержание нанодисперсной фазы в электролите-суспензии изменяли с шагом 5 г/л.

На рисунках 28-29 представлена зависимость параметров электролита-суспензии от концентрации второй фазы для  $j = 2 - 7$  кА/м<sup>2</sup>.

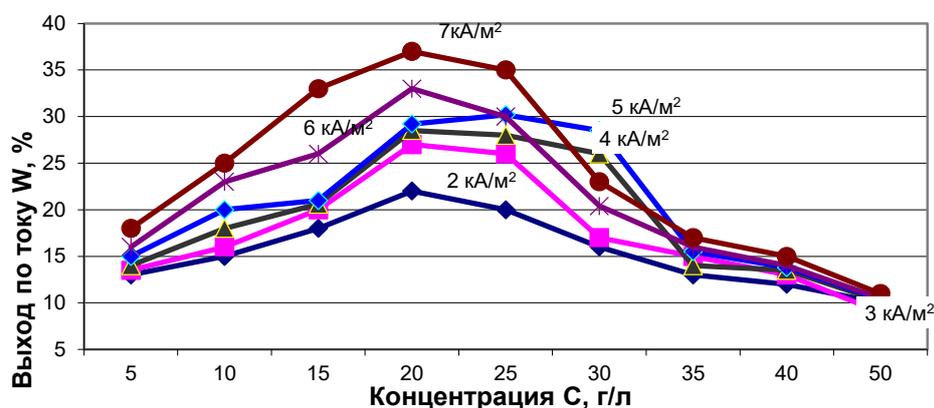


Рисунок 28 - Зависимость выхода по току от концентрации нанопорошка SiO<sub>2</sub> в электролите-суспензии для плотностей тока 2-7 кА/м<sup>2</sup>

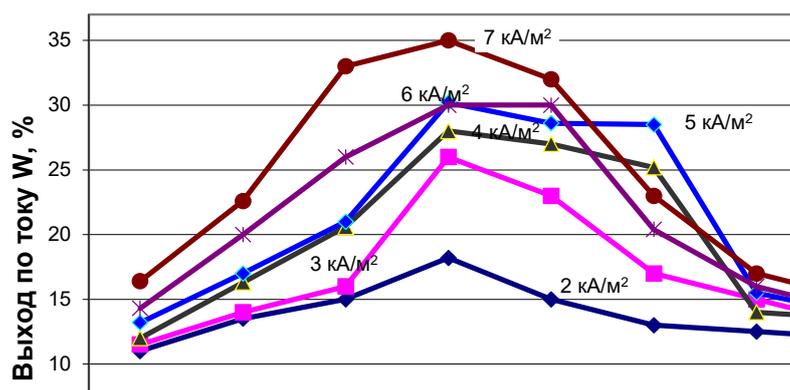


Рисунок 29 - Зависимость выхода по току от концентрации нанопорошка углерода в электролите-суспензии для плотностей тока 2-7 кА/м<sup>2</sup>

Из рисунков видно, что как для частиц нанопорошка диоксида кремния, так и для углерода максимум выхода по току приходится для большинства плотностей тока на концентрацию 20 г/л. Увеличение содержания дисперсной фазы приводит к зашламлению электролита и резкому снижению выхода по току.

### 3.3 Исследование влияния концентрации углерода и диоксида кремния на выход по току и скорость электроосаждения наноконпозиционных электролитических покрытий Cr-C, Cr-SiO<sub>2</sub>

Исследование зависимости выхода по току от температуры электроосаждения nano-КЭП, полученных при различном соотношении SiO<sub>2</sub> и C, проводили гравиметрическим методом. Измерение массы образцов до и после получения nano-КЭП хром-диоксид кремния проводили на электронных весах Adventurer™ фирмы Ohaus с точностью до 10<sup>-4</sup> г.

Для проведения электролитических исследований устанавливался выход по току. Выход по току и связанная с ним скорость наращивания хрома - величины непостоянные; они изменяются очень сильно при сравнительно малых изменениях состава электролита, его температуры и плотности тока. Держать постоянными температуру и плотность тока с полной точностью нетрудно, а вот держать постоянным с требуемой точностью состав электролита, включая его загрязнение, непросто. Спасает простое решение выхода хрома по току, осуществляемое в этом электролите (непосредственно в данной рабочей ванне) при той температуре и той плотности тока, при которой будет создаваться покрытие. Температура и плотность тока определяется соответствующими условиям, необходимых для реализуемой работы [104].

На рисунках 30-32 представлена зависимость выхода по току nano-КЭП хром-диоксид кремния-углерод нанопорошков углерода и диоксида от температуры электроосаждения, полученных из электролитов-суспензий, в которых концентрация компонентов: 4 (10; 16) г/л C + 16 (10; 4) г/л SiO<sub>2</sub>. Если не вдаваться в детали температурного хода кривых, а оценить их в общих

чертах, то чётко просматривается вполне определённая закономерность: с возрастанием температуры электроосаждения выход по току убывает. Если же обратить внимание на некоторые детали, то температурный диапазон в районе 333 К при плотностях тока начиная 2 кА/м<sup>2</sup> для nano-КЭП с содержанием С-2 г/л и SiO<sub>2</sub>-18 г/л начинают проявлять минимум характеристик.

Аналогичный характер имеет кривая выхода по току при температуре 323 К nano-КЭП с составом С-4 г/л и SiO<sub>2</sub>-16 г/л. Для всех электролитов при температуре 303 К имеют максимальные значения выхода по току nano-КЭП.

Электролиты с концентрацией 2 г/л С + 18 г/л SiO<sub>2</sub>, 4 г/л С + 16 г/л SiO<sub>2</sub> при плотности тока 6 кА/м<sup>2</sup> имеют максимальные значения выхода по току 28,406 % и 32,445%, соответственно.

Электролиты с концентрацией нанопорошка 10 г/л С + 10 г/л SiO<sub>2</sub> и 12 г/л С + 8 г/л SiO<sub>2</sub> максимальные значения выхода по току 32,522% и 28,754% соответственно при плотности тока 4 кА/м<sup>2</sup>.

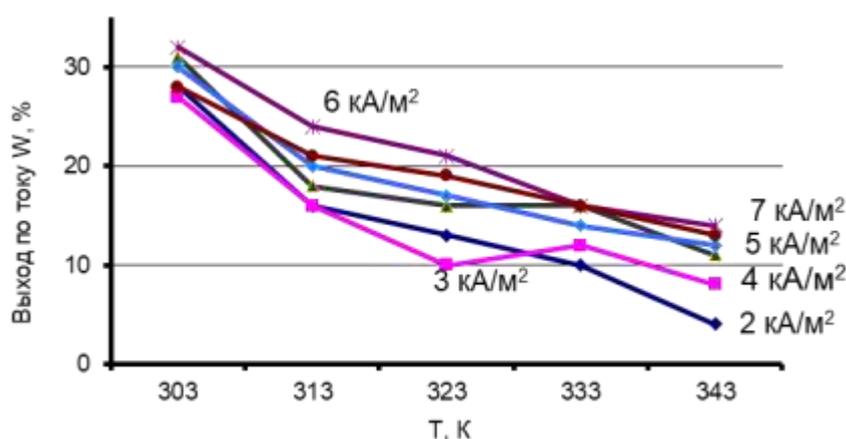


Рисунок 30 – Зависимость между выходом по току и температурой для nano-КЭП, содержащем в электролите-суспензии С- 4 г/л/SiO<sub>2</sub>-16 г/л для плотностей тока 2-7 кА/м<sup>2</sup>

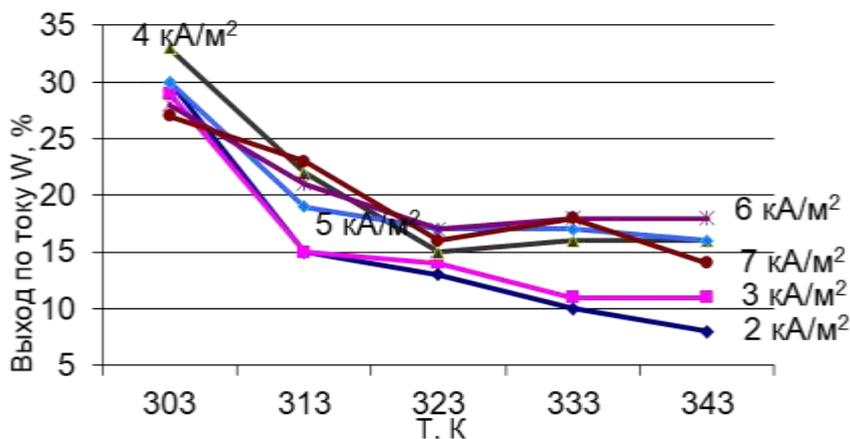


Рисунок 31 – Зависимость между выходом по току и температурой для nano-КЭП, содержащем в электролите-суспензии С-10 г/л/SiO<sub>2</sub>-10 г/л для плотностей тока 2-7 кА/м<sup>2</sup>

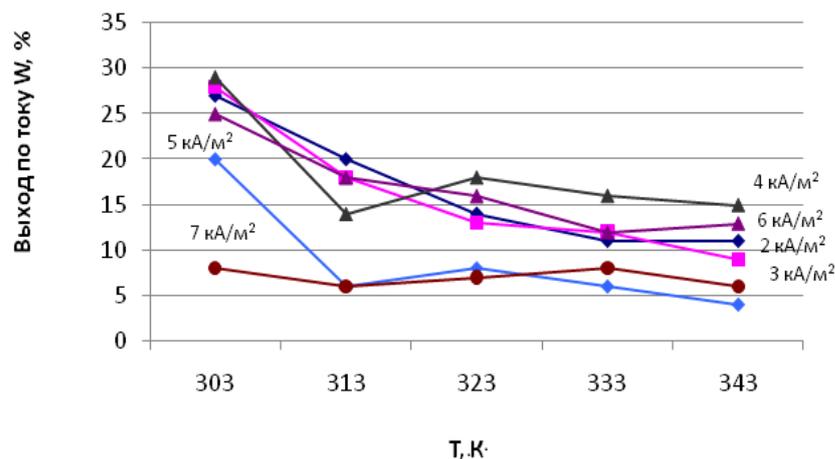


Рисунок 32 – Зависимость между выходом по току и температурой для nano-KЭП, содержащем в электролите-суспензии С-16 г/л/SiO<sub>2</sub>-4 г/л для плотностей тока 2-7 кА/м<sup>2</sup>

При концентрации компонентов 6 г/л С+ 14 г/л SiO<sub>2</sub> максимальное значение выхода по току 29,32% при плотности тока 5 кА/м<sup>2</sup>, а для концентрации 8 г/л С+12 г/л SiO<sub>2</sub> при плотности тока 2 кА/м<sup>2</sup>, максимальное значение выхода по току 30,84%.

Исследование зависимости выхода по току наноконпозиционных электролитических покрытий Cr-SiO<sub>2</sub>-C от плотности тока (рисунки 33-36), проводили для электролитов с различным соотношением концентрации нанопорошка углерода и диоксида кремния в электролите: 2 г/л С+18 г/л SiO<sub>2</sub>; 4 г/л С+16 г/л SiO<sub>2</sub>; 6 г/л С+14 г/л SiO<sub>2</sub>; 8 г/л С+12 г/л SiO<sub>2</sub> и т.д.

Анализ результатов исследования показывает, что при концентрациях углерода 2-4 г/л в электролите график имеет максимальное значение. Для электролита с концентрацией 8 г/л С+12 г/л SiO<sub>2</sub> зависимость выхода по току от плотности тока экспоненциально убывающая. При равной концентрации углерода и диоксида кремния в электролите график зависимости проходит через максимум (4 кА/м<sup>2</sup>), затем экспоненциально убывает.

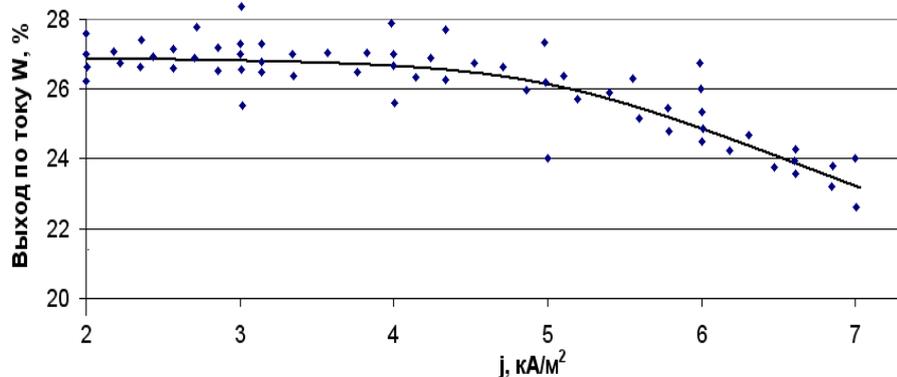


Рисунок 33 – Зависимость выхода по току от плотности тока для nano-KЭП из электролита с концентрацией компонентов 2 г/л С+18 г/л SiO<sub>2</sub>

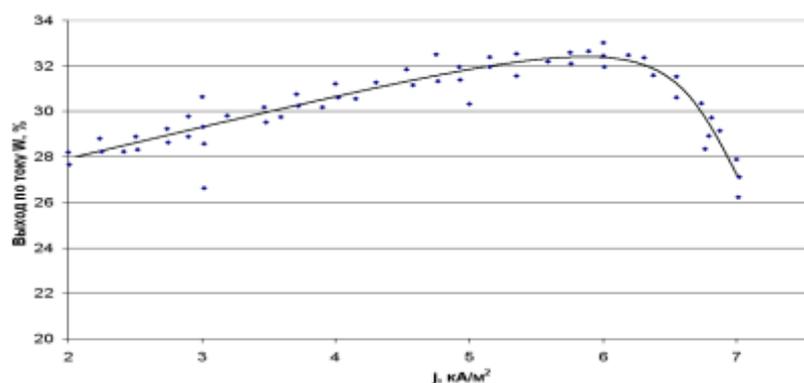


Рисунок 34 – Зависимость выхода по току от плотности тока для нано-КЭП из электролита с концентрацией компонентов 4 г/л С+16 г/л SiO<sub>2</sub>

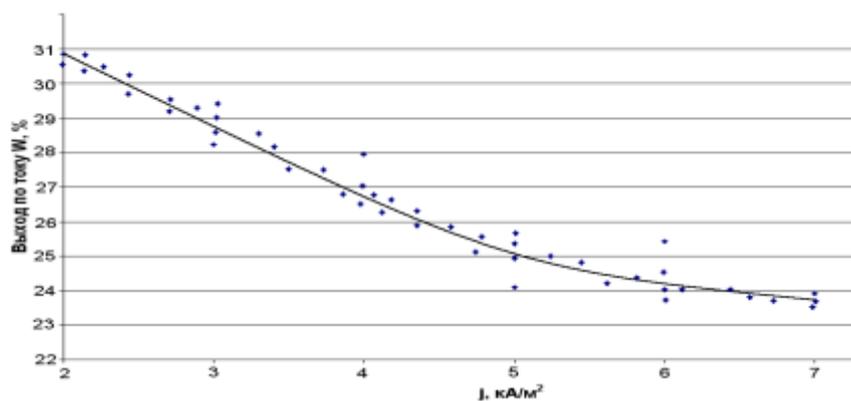


Рисунок 35 – Зависимость выхода по току от плотности тока для нано-КЭП из электролита с концентрацией компонентов 8 г/л С+12 г/л SiO<sub>2</sub>

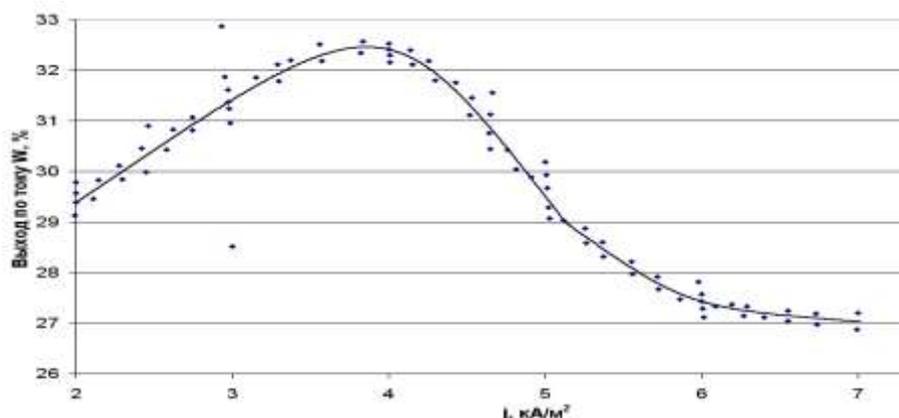


Рисунок 36 – Зависимость выхода по току от плотности тока для нано-КЭП из электролита с концентрацией компонентов 10 г/л С+10 г/л SiO<sub>2</sub>

Дальнейшее повышение концентрации углерода приводит к тому, что график зависимости экспоненциально убывает с повышением плотности тока.

В таблицах 4-6 представлены результаты исследования скорости электроосаждения  $v$  (мкм/ч) нано-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-C, которую определяли методом оптической металлографии по толщине поперечного шлифа нано-КЭП, полученных из электролитов различного состава углерода и диоксида кремния. Из результатов анализа данных таблиц 6-8 следует, что режимы

электроосаждения: температура электролита, плотность тока, а также состав электролита заметно влияют на скорость электроосаждения.

По данным таблицы 5 максимальная скорость электроосаждения (144 мкм/ч) для nano-KЭП из электролита-суспензии 4 г/л С+16 г/л SiO<sub>2</sub> проявляется при  $j = 6$  кА/м<sup>2</sup> и  $T = 303$  К, а минимальная (38 мкм/ч) – при 3 кА/м<sup>2</sup> и температуре 343 К.

Таблица 6 - Скорость осаждения  $v$  (мкм/ч) nano-KЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-С из электролита с концентрацией компонентов 4 г/л С+16 г/л SiO<sub>2</sub>

Температура электролиза, К	Плотность тока, кА/м <sup>2</sup>					
	2	3	4	5	6	7
	Скорость осаждения, мкм/ч					
303	125	118	139	135	144	124
313	73	72	81	88	107	95
323	58	45	71	76	92	87
333	44	53	70	61	70	70
343	19	38	47	55	60	59

В таблице 6 представлена максимальная скорость электроосаждения (144 мкм/ч) для nano-KЭП из электролита с концентрацией компонентов 10 г/л. С+10 г/л SiO<sub>2</sub> наблюдается при плотности тока 4 кА/м<sup>2</sup> и температуре 303 К, а минимальная (37 мкм/ч) – при 2 кА/м<sup>2</sup> и температуре 343 К.

Таблица 7 - Скорость осаждения  $v$  (мкм/ч) nano-KЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-С из электролита с концентрацией компонентов 10 г/л С+10 г/л SiO<sub>2</sub>

Температура электролиза, К	Плотность тока, кА/м <sup>2</sup>					
	2	3	4	5	6	7
	Скорость осаждения, мкм/ч					
303	132	127	144	134	122	121
313	66	65	96	83	92	102
323	56	60	69	75	76	71
333	45	50	72	76	81	80
343	37	50	69	72	78	61

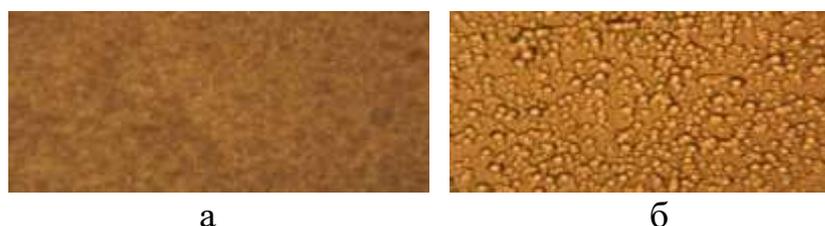
Согласно данным таблицы 6 максимальная скорость электроосаждения (141 мкм/ч) для nano-KЭП из электролита с концентрацией компонентов 14 г/л С + 6 г/л SiO<sub>2</sub> наблюдается при плотности тока 2 кА/м<sup>2</sup> и температуре 303 К, а минимальная (15 мкм/ч) - при 3 кА/м<sup>2</sup> и температуре 333 К [105].

Таблица 8 - Скорость осаждения  $v$  (мкм/ч) nano-KЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-C из электролита с концентрацией компонентов 14 г/л C+6 г/л SiO<sub>2</sub>

Температура электролиза, К	Плотность тока, кА/м <sup>2</sup>					
	2	3	4	5	6	7
Скорость осаждения, мкм/ч						
303	141	107	110	89	25	15
313	77	78	93	70	26	26
323	82	62	69	53	34	22
333	70	55	71	63	20	15
343	66	56	65	54	16	18

### 3.4 Изучение влияния температуры осаждения на микроструктуру nano-KЭП с различным соотношением нанодисперсной фазы методом оптической металлографии

Исследования оптической металлографии проводились микроскопом Neophot-2. Микроструктура образцов с наноструктурированными композиционными покрытиями, осаждёнными из электролитов суспензий с концентрацией 4 г/л углерода и 16 г/л диоксида кремния при разных температурах электролиза и плотности тока 2 кА/м<sup>2</sup> представлена на рисунках 37-39.

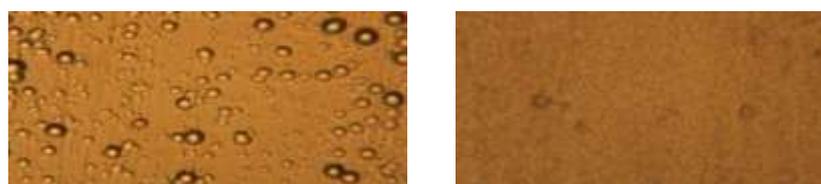


а

б

а - 303 К, б - 313 К

Рисунок 37 - Микроструктура nano-KЭП (x1000)



а

б

а - 323 К, б - 333 К

Рисунок 38 - Микроструктура nano-KЭП (x1000)



Рисунок 39 - Микроструктура nano-KЭП, сформированных при 343К (x1000)

Если нужно создать нанопокрытие, структурированное наночастицами, то между атомами матрицы и компонентами электролита должна быть хорошая адгезия, которая обусловлена стабильным обменом электронов. Такое состояние возможно только в случае выполнения определенных условий, касательно электронных конфигураций валентных состояний материала матрицы и наноконпозиционных добавок.

Прогнозирование качественного и количественного содержания наноструктурированного композиционного покрытия основано на сравнении электронных конфигураций валентных состояний материала матрицы (хрома) и наночастиц (углерода).

Наиболее вероятным является факт, что атом хрома Cr в результате обобществления  $s^1$  - электрона с атомом углерода C получит устойчивую конфигурацию  $d^5s^0$ , в то же время углерод переходит в стабильное состояние  $s^2p^3$ . С повышением концентрации второй фазы (углерода) в хромовой матрице происходит образование стабильной композиции хрома с дисперсными частицами C и приводит к значительному уменьшению пористости наноконпозиционного покрытия.

В результате исследования основных характеристик электроосаждения выявлена оптимальная концентрация дисперсной фазы в электролите, которая составляет 20 г/л. Установлено экспоненциальное убывание выхода по току от температуры электроосаждения для большинства концентраций и плотностей тока.

Изучения микроструктуры методом оптической металлографии позволили установить, что морфология поверхности, формирующаяся при 303К, состоит из конгломерата, состоящего из кубических микрокристаллов, наноминирующих гроздя. Дальнейшее повышение температуры до 313 и 323К приводит к образованию глобулярной микроструктуры с большим количеством микропор и микротрещин, которые формировались в результате выделения водорода и возникающих напряжений. При этом установлено, что ширина микротрещин в 10-15 раз меньше, чем для чистых хромовых электролитических покрытий. Повышение температуры электролиза до 333-343 К приводит к значительному уменьшению размеров и количества микропор и образованию гладких, плотных и блестящих осадков.

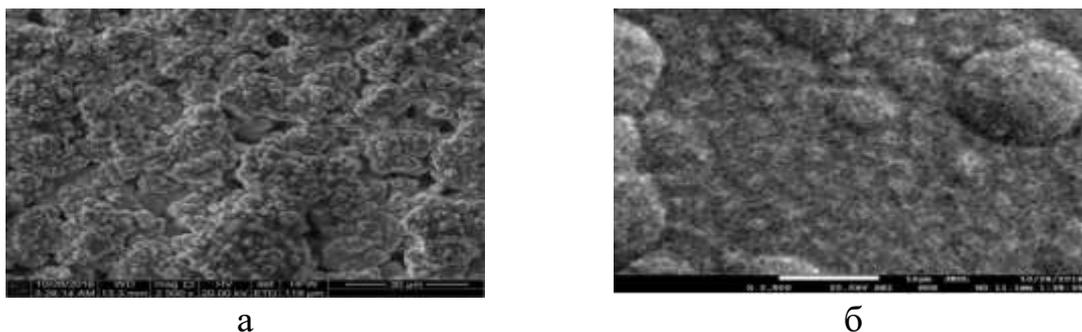
Выявленные закономерности и особенности изменения характеристик хромовых нанопокрований можно объяснить тем, что в результате изменения температуры электролиза получают нанопокрования, которые условно можно по внешнему виду разделить следующие категории: матовые, формирующиеся при 303 градусах Кельвина, молочные - при 313 - 323 К и блестящие при температуре 333 - 343 К.

Эти нанопокрования формируются при определённых параметрах осаждения. Повышение количественного содержания углерода в электролите-суспензии способствует формированию беспористых нанопокрований, что обусловлено образованием устойчивой электронной конфигурации между материалом матрицы и дисперсной фазы.

### 3.5 Электронно-микроскопические, атомно-силовые и рентгенографические исследования микроструктуры покрытий

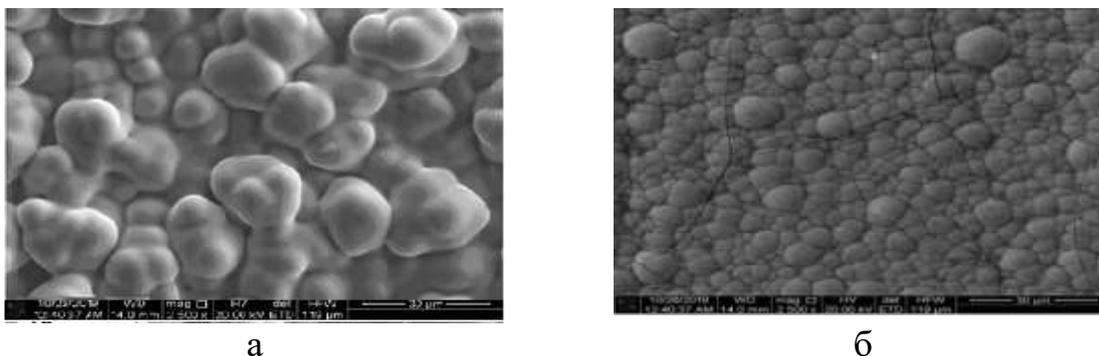
Электронно-микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе JEOL-7000 (Япония). Увеличение 2500, ток 0,1 нА, напряжение 20 кВ.

На рисунках 40-42 представлена морфология поверхности нанопокровтий, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, сформированная из электролитов-суспензий с различным соотношением концентраций углерода и диоксида кремния.



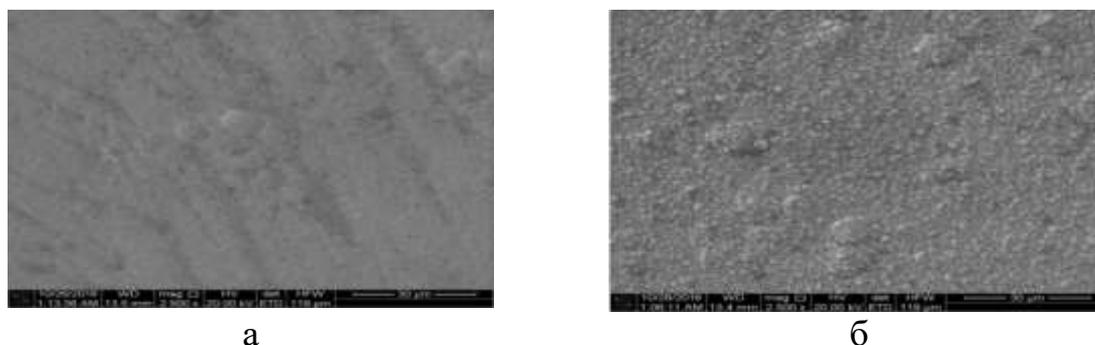
а- 4 г/л С+16 г/л SiO<sub>2</sub>, б- 16 г/л С+4 г/л SiO<sub>2</sub>

Рисунок 40 – Электронная микроскопия nano-КЭП, полученных при плотности тока 5 кА/м<sup>2</sup>



а- 4 г/л С+16 г/л SiO<sub>2</sub>, б- 16 г/л С+4 г/л SiO<sub>2</sub>

Рисунок 41 – Электронная микроскопия nano-КЭП, полученных при плотности тока 6 кА/м<sup>2</sup>



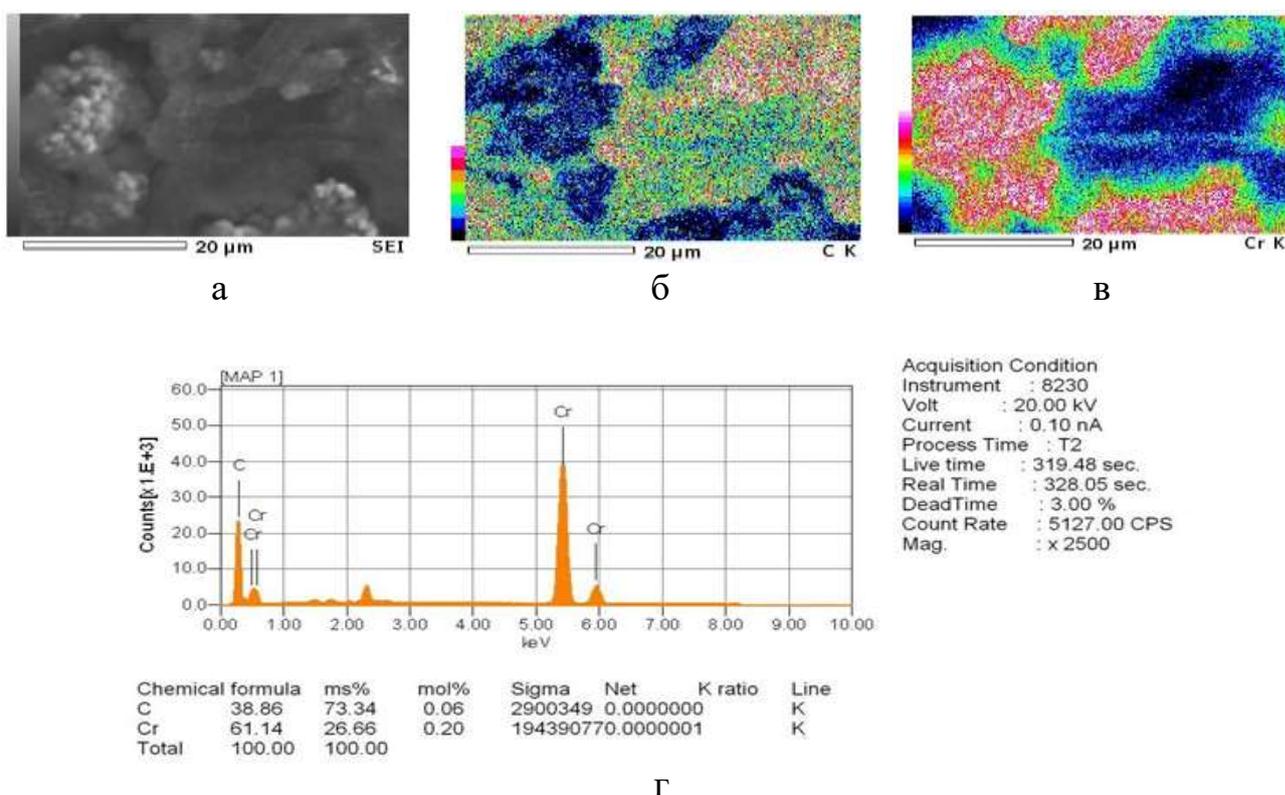
а- 4 г/л С+16 г/л SiO<sub>2</sub>, б- 16 г/л С+4 г/л SiO<sub>2</sub>

Рисунок 42 – Электронная микроскопия nano-КЭП, полученных при плотности тока 5 кА/м<sup>2</sup>

Ввиду того, что размеры частиц диоксида кремния составляют 5-50 нм и количество их в nano-KЭП невелико, а разрешающая способность растровой электронной микроскопии до 100 нм, данные по диоксиду кремния, полученные этим методом неубедительные, в связи с этим, исследование nano-KЭП хром-диоксид кремния-углерод проводились методами атомно-силовой микроскопии.

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о тенденции кластеризации наночастиц углерода. Диоксид кремния распределен в хромовой матрице квазиравномерно и с помощью данного метода исследования обнаруживается недостаточно четко. Очевидно, это связано с мелкодисперсностью нанопорошка диоксида кремния (5-50 нм).

На рисунке 43 представлены результаты ЭДС анализа, которые дают распределение хрома и углерода в nano-KЭП, полученном при  $T=303$  К. На рисунке 43, б показан распределение углерода. Как видно наночастицы углерода образуют кластеры и распределены в nano-KЭП островками. Хром кристаллизуется гроздьями, состоящими из кристаллов (рисунок 43 в). График распределения элементов представлен на рисунке 43 г.

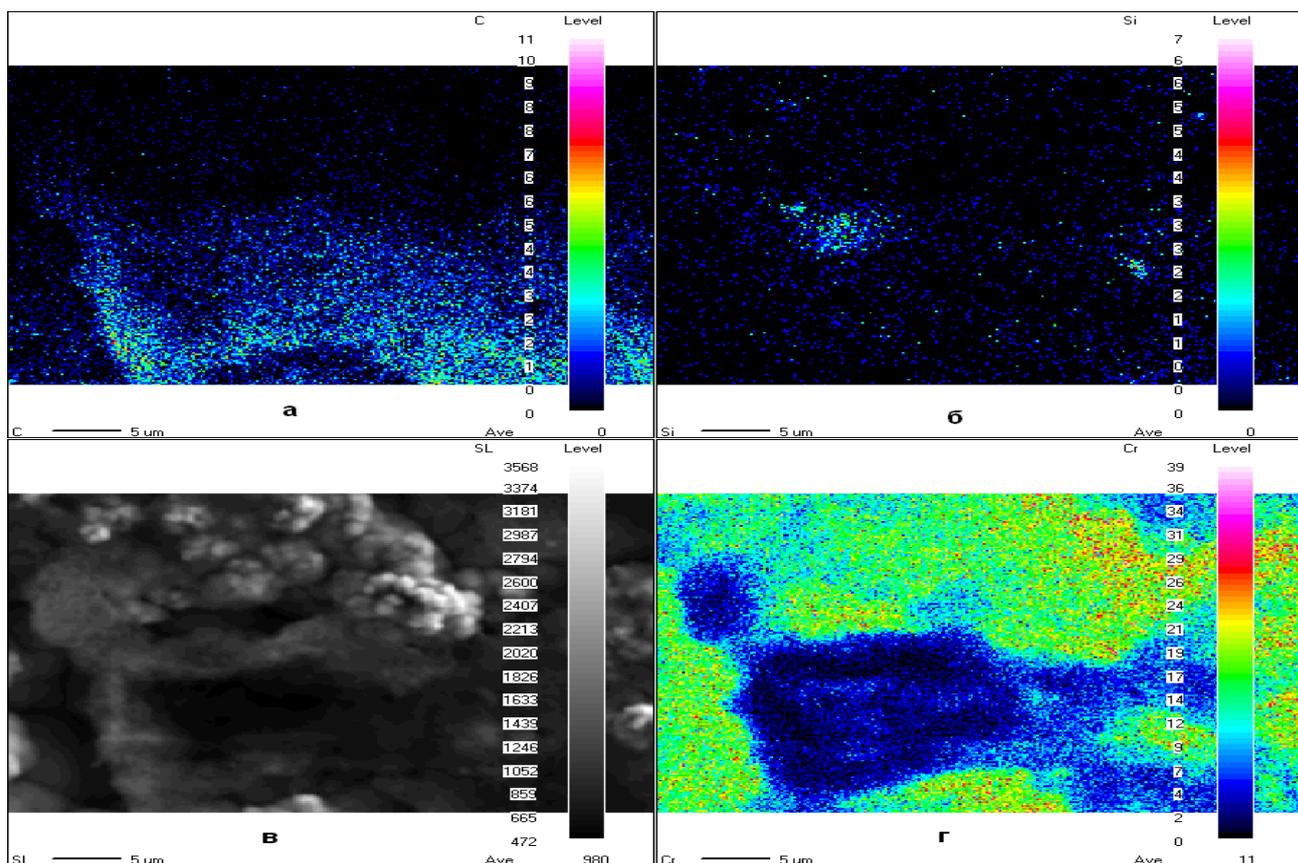


а - электронная микроскопия поверхности, б - распределение C; в - распределение Cr; г- гистограмма распределения элементов

Рисунок 43 – ЭДС nano-KЭП, полученных для nano-KЭП 4 г/л C+16 г/л SiO<sub>2</sub>

Данные ВДС представлены на рисунке 44. Здесь показано распределение кремния, кислорода, углерода и хрома. Результаты исследования показывают,

что диоксид кремния распределен в nano-KЭП квазиравномерно, а углерод проявляет тенденцию к образованию кластеров.



а - распределение C; б - распределение SiO<sub>2</sub>; в - электронная микроскопия поверхности; г- распределение Cr

Рисунок 44 – ВДС nano-KЭП, полученных для nano-KЭП 4 г/л C+16 г/л SiO<sub>2</sub>

Анализ результатов исследования атомно-силовой микроскопии показывает, что для nano-KЭП, полученных из электролитов, содержащих 20 г/л SiO<sub>2</sub> на поверхности обнаруживаются дисперсные частицы площадью до 50 нм<sup>2</sup>, доля которых составляет 88%. По-нашему предположению это нанодисперсные частица диоксида кремния, внедрившиеся в хромовую матрицу.

Для nano-KЭП, полученных из электролитов, содержащих 4 г/л C и 16 г/л SiO<sub>2</sub> наряду с частицами диоксида кремния обнаруживаются до 15% частицы, площадью до 100 нм<sup>2</sup>. Очевидно это частицы углерода. При этом обнаруживается, что нанодисперсные частицы проявляют тенденцию к образованию кластеров [106].

При равном содержании диоксида кремния и углерода, размеры кластеров увеличиваются. Для nano-KЭП хром-углерод кластеры равномерно распределяются в хромовой матрице.

Атомно-силовая микроскопия (рисунки 45-49) позволила провести анализ размеров частиц, внедрившихся в процессе электролиза в хромовую матрицу.

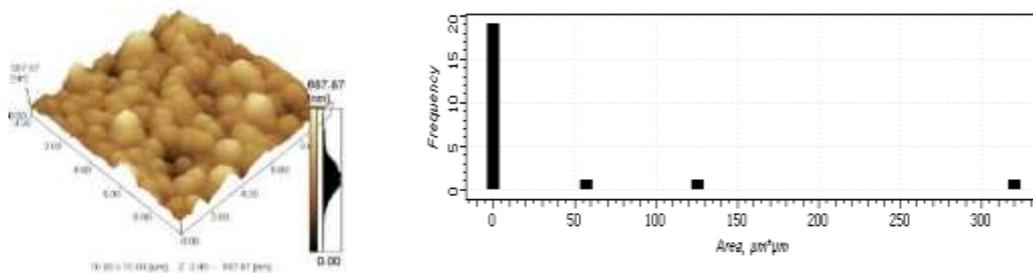


Рисунок 45 – Атомно-силовая микроскопия nano-KЭП: гистограмма распределения размеров частиц в хромовой матрице, полученной при 303 К

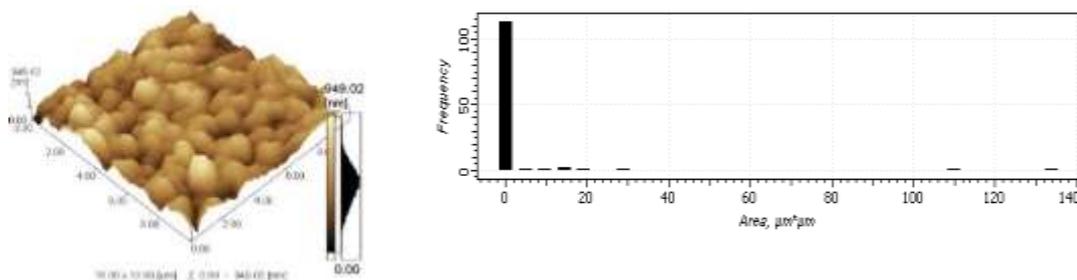


Рисунок 46 – Атомно-силовая микроскопия nano-KЭП: гистограмма распределения размеров частиц в хромовой матрице, полученной при 313 К

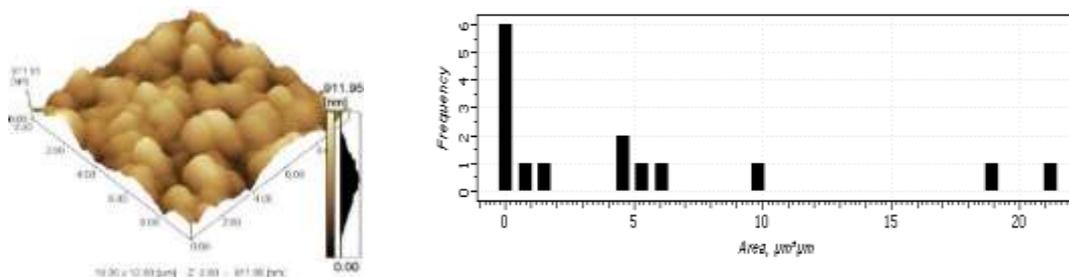


Рисунок 47 – Атомно-силовая микроскопия nano-KЭП: гистограмма распределения размеров частиц в хромовой матрице, полученной при 323 К

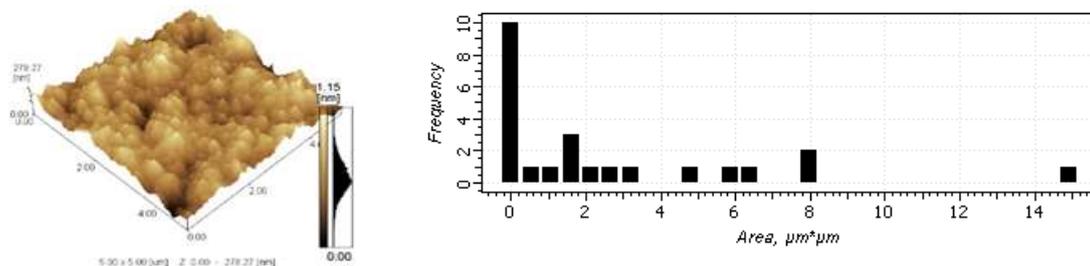


Рисунок 48 – Атомно-силовая микроскопия nano-KЭП: гистограмма распределения размеров частиц в хромовой матрице, полученной при 333 К

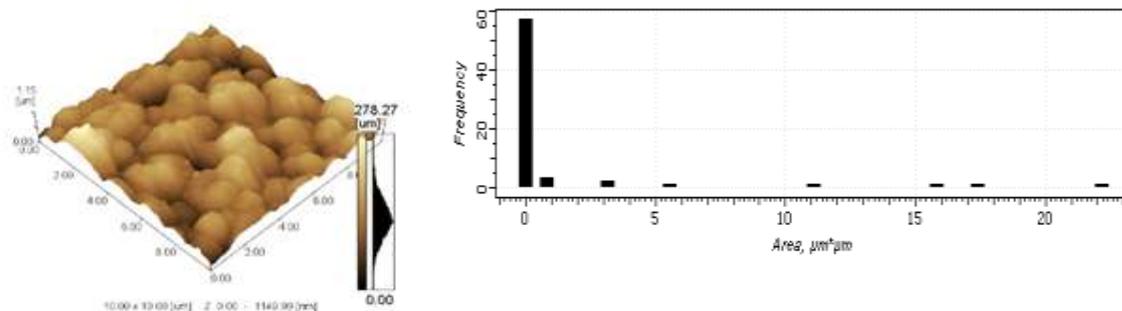


Рисунок 49 – Атомно-силовая микроскопия nano-KЭП: гистограмма распределения размеров частиц в хромовой матрице, полученной при 343 К

По гистограммам распределения площади частиц установлено, что 75-92% имеют размеры от 5 до 100 нм. Для концентраций нанодисперсной фазы SiO<sub>2</sub> в электролите 20 г/л до 88% частиц, внедренных в хромовую матрицу, имеют размеры 5-50 нм. Это дает основание утверждать, что большую часть нанодисперсной фазы представляет диоксид кремния, количественное содержание которого удалось обнаружить достоверными методами электронной микроскопии и рентгенографии [107].

### 3.6 Математическая модель процесса формирования нанокпозиционных систем

Рассмотрим образование кристалла в термодинамическом аспекте по алгоритму, учитывающему закон Фарадея и соотношение электропроводности раствора электролита Онзагера.

В соответствии с теориями кристаллизации и результатами исследования закономерностей формирования нанокристаллов в процессе осаждения, рост зёрен nano-KЭП происходит в основном послойно и по нормальному механизму. Для послойного роста характерны примитивные образования (пластинчатые двумерные зародыши, формирующиеся на поверхности кристалла и растущие на поверхности в тангенциальном направлении). Скорость роста нанокристалла в перпендикулярном к поверхности направлении, определяется соотношением:

$$v = \frac{a}{t}, \quad (38)$$

где,  $a$  – расстояние между атомами в нанокристалле;  $t$  – время возникновения нового слоя nano-KЭП, включающее интервал времени ожидания первого центра  $t_{ож}$  и интервал времени, необходимый для его формирования в тангенциальном направлении  $t_{\tau}$ .

Рассмотрим образование кристалла в термодинамическом аспекте. Если двумерный кристалл состоит из  $n$  атомов, поверхность кристалла равна:

$$S = 4a^2 \sqrt{n}. \quad (39)$$

Отнесённый к одному атому химический потенциал кристалла:

$$\mu_{кр} = \mu_{кр}^0 + z_i e \varphi_{Cr} + 4a^2 \gamma \sqrt{n}, \quad (40)$$

где  $\gamma$ - краевое натяжение. Для электрохимического потенциала иона хрома, активность которого в растворе равна  $A_i$  справедливо выражение:

$$\mu_u = \mu_u^0 + kT \ln A_i + z_i e \varphi_u. \quad (41)$$

Следовательно, для Гибсовской свободной энергии кристалла из  $n$  атомов получим соотношение:

$$\Delta G = n(\mu_{кр} - \mu_u) = 4a^2 \gamma \sqrt{n} + z_i e n (E_r - E) = 4a^2 \sqrt{n - z_i n \delta}, \quad (42)$$

где  $\delta$  перенапряжение кристалла, которое в случае металлов отрицательно (что учитывается знаком «минус»). Поэтому поверхностная энергия кристалла будет расти до тех пор, пока не будет достигнуто, так называемое, критическое значение, для которого:

$$\frac{d\Delta G}{dn} = 4a^2 \gamma \frac{1}{2\sqrt{n}} - z_i e \delta. \quad (43)$$

Затем с дальнейшим ростом кристалла его свободная энергия понижается, т.е. рост происходит спонтанно. Кристалл критической величины содержит таким образом, число атомов:

$$n_k = \left( \frac{4a^2 \gamma}{z_i e \delta} \right)^2. \quad (44)$$

Подставив выражение для  $n_k$  в уравнение (21), выходит выражение для гибсовской свободной энергии образования зародышей критической величины:

$$\Delta G_k = \frac{(4a^2 \gamma)^2}{z_i e \delta}, \quad (45)$$

которое играет ту же роль, что и энергия активации химической реакции.

Скорость процесса зародышеобразования – это число зародышей  $n_3$ , возникающих в единицу времени. Таким образом, для скорости зародышеобразования, учитывая вероятностный характер процесса, следует:

$$v_3 = \frac{dn_3}{dt} = \beta \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{kT}\right) = \beta \exp\left(-\frac{(4a^2 \gamma)^2}{kT z_i e \delta}\right). \quad (46)$$

Функцию (10) для скорости образования зародышей мы использовали для установления зависимости скорости роста слоя КЭП на поверхности катода.

Скорость роста хромовой матрицы теоретически определяется по формуле:

$$v_m = jV_\mu \frac{W}{zF}, \quad (47)$$

где  $j$  – плотность катодного тока,  $V_\mu$  – молярный объем,  $W$  – выход по току хрома,  $z$  – валентность катионов,  $F$  – число Фарадея.

В таблице 9 приведены результаты теоретически рассчитанных средних скоростей осаждения nano-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub> и полученных экспериментально.

Таблица 9 – Теоретически рассчитанные и экспериментально полученные скорости осаждения nano-КЭП

Концентрация нанопорошка, г/л	Теоретическая скорость $v_t$ , мкм/ч	Экспериментальная скорость $v_\Sigma$ , мкм/ч
0	50,6	46,4-55,8
2,5-10	53,7	48,5-58,4
15-25	55,2	73,5-100,7
30-40	56,4	5,4-10,2

При сравнении теоретической скорости образования, рассчитанной по формулам 46 и 47 и результатов, полученных опытным путём, хорошо коррелируют для концентраций 2,5-10 г/л до 10%. Для электролитов-суспензий, содержащих 15-25 г/л нанодисперсной фазы, экспериментально установленная скорость осаждения на 30-52% больше теоретической. В данной диссертационной работе вводится предположение, что наночастицы диоксида кремния SiO<sub>2</sub> становятся центрами образования зародышей, что способствует увеличению скорости электроосаждения. При 30-40 г/л нанопорошка теоретическая скорость формирования покрытия существенно отличается. Очевидно, это обусловлено тем, что в соотношении по формуле (47) не учитывается зашламливание электролита и, за счёт этого, увеличение вязкости [108].

### 3.7 Разработка экспериментальной установки и методики исследования коррозионной стойкости nano-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-С гравиметрическим и потенциодинамическим методами

Одной из основных физико-химических и механических характеристик, определяющих особенность не только металлов, но и всех материалов, является их микроструктура. Следовательно, воздействие наночастиц на коррозионную стойкость nano-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-С является одним из важнейших параметров, поскольку именно оно управляет процессом формирования структуры материалов.

При испытании на коррозионную стойкость нанокompозитных электролитических покрытий (нано-КЭП) Cr-SiO<sub>2</sub>-C была использована экспериментальная установка для определения коррозионной стойкости с учетом условий применения покрытий в агрессивной среде (рисунок 53).

Установка для эксперимента состоит из:

- перистальтического насоса – 1;
- бойлера - 2 для поддержания постоянной температуры;
- распределителя потока воды – 3;
- сообщающихся колонн - 4 для размещения испытуемых образцов;
- термометра для контроля температуры агрессивной среды – 5;
- буфера - 6.

В параллельных колоннах размещены фиксаторы для образцов, при помощи которых сразу испытывали в равных условиях 8 купонов, помещенных по 4 образца на каждом плече станда. Скорость потока, создаваемая перистальтическим насосом 40 об/мин.

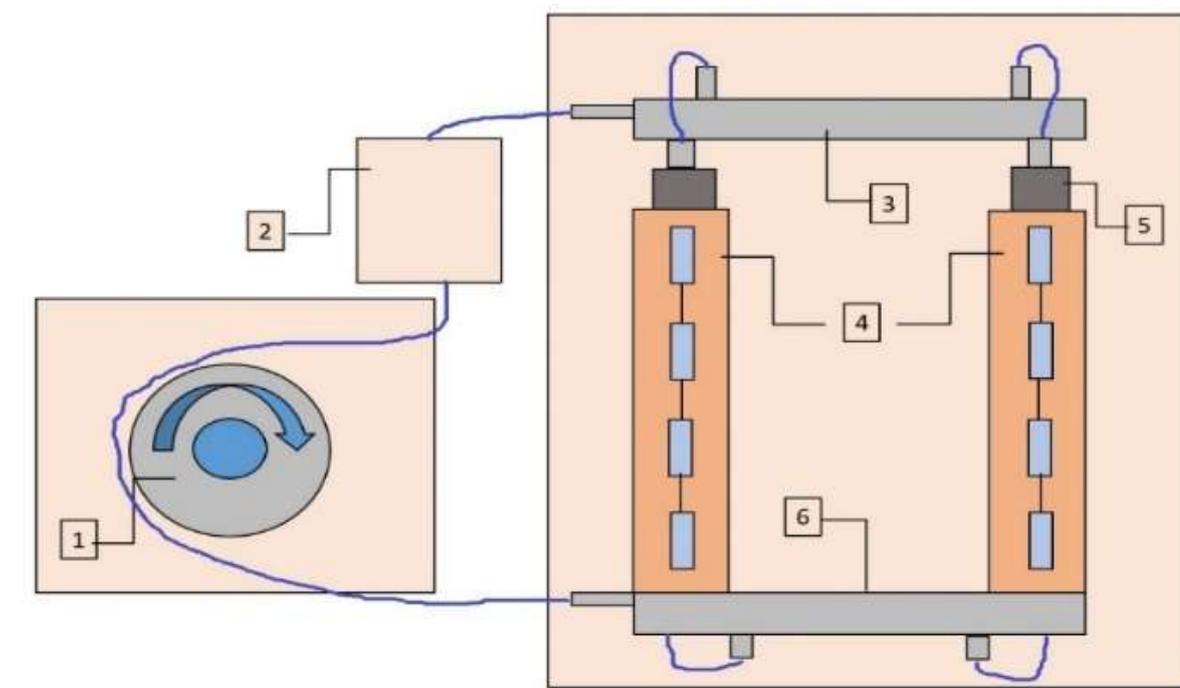


Рисунок 50 – Схема экспериментальной установки для испытания коррозионной стойкости с учетом условий применения в агрессивной среде

В качестве коррозионной среды был выбран 3% раствор NaCl, pH=7. Температура коррозионной среды были 293 К [109]. Поскольку нано – КЭП наносились на сталь Ст 3, то эффективность антикоррозионной стойкости нано - КЭП оценивалась относительно коррозионной стойкости стали без покрытия. По этой причине предварительно были произведены коррозионные испытания образцов из Ст.3 без покрытия гравиметрическим методом (таблица 10).

Таблица 10 - Результаты исследования коррозионной стойкости стали Ст3

Время, t, ч	Масса, 10 <sup>-3</sup> кг			Коэффициент коррозии K, 10 <sup>-3</sup> кг/м <sup>2</sup> ч
	m <sub>0</sub>	m	Δ m	
5	17,2019	17,2041	0,0022	0,1989
10	17,2041	17,2058	0,0017	0,2672
15	17,2058	17,2048	0,0011	0,2455
20	17,2048	17,2019	0,0029	0,37395

Коррозионные испытания гравиметрическим методом показывают изменение веса образца на единицу поверхности в единицу времени (формула 48).

$$K_m = \frac{m - m_0}{S \cdot \tau}, \quad (48)$$

где m - конечная масса образца после коррозии, г;

m<sub>0</sub> – масса образца до коррозии, г;

S – площадь корродирующей поверхности, м<sup>2</sup>;

τ – продолжительность коррозии, ч;

Если m > m<sub>0</sub> имеем положительный показатель коррозии, (продукты коррозии остаются на поверхности образца), если m < m<sub>0</sub>, то показатель коррозии – отрицательный (металл растворяется).

На рисунке 51 представлен усредненный график гравиметрических исследований коррозионной стойкости в 3% - ном растворе NaCl. Перед испытанием образцы обезжиривают, промывают дистиллированной водой до полного увлажнения. После 5 - часового испытания на коррозию образцы высушивали, упаковывали на фильтровальную бумагу, выдерживали в сушилке в течение 1 часа и взвешивали с точностью до 0,0001 г на аналитических весах. Обработка результатов производилась по ГОСТ 9.506-87, пункт 2.6, показатель точности - E определялся по ГОСТ 9.502-82.

Из графика видно, что в течение 15 часов происходит интенсивное растворение стали, затем образуется пассивационная пленка, покрывающая рыхлым неоднородным слоем поверхность образца, которая через следующие 5 часов разрушается, уносится потоком агрессивной среды. Затем происходит дальнейшее растворение более глубоких слоев стали, появляется непрерывно меняющаяся пленка продуктов коррозии.

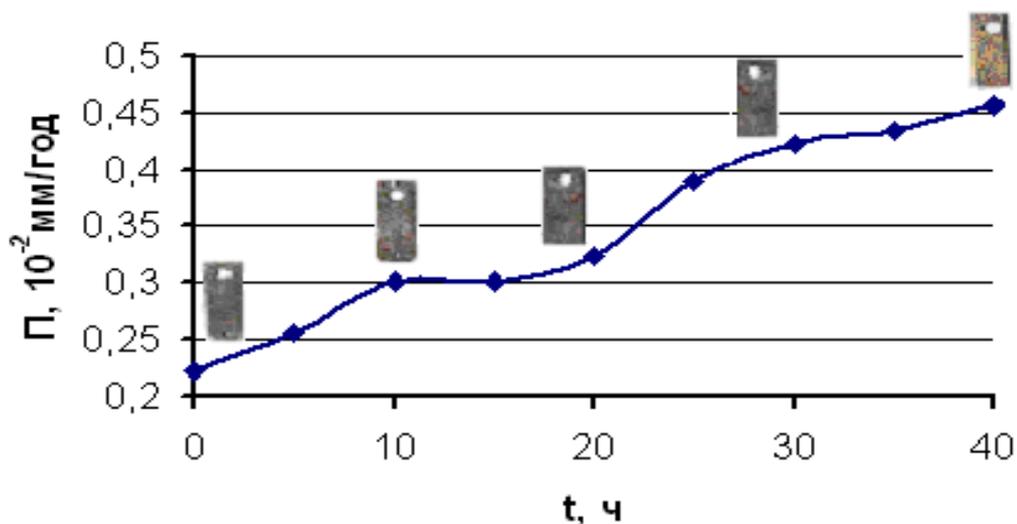


Рисунок 51 - Гравиметрический график коррозии стали Ст3

В таблице 11 приведены состав электролитов-суспензий с показателями концентрации нанопорошков и режимы получения nano-КЭП.

Таблица 11 - Режимы получения и состав электролита-суспензии

Компоненты электролита и параметры осаждения	Единицы измерения	Показатели в составе электролита-суспензии
Хромовый ангидрид	г/л	250,0...300,0
Серная кислота H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	г/л	2,5...3,0
Диоксид кремния SiO <sub>2</sub>	г/л	2,0...18,0
Углерод С	г/л	2,0...18,0
Температура осаждения, Т	К	303...343
Плотность тока, j	А/дм <sup>2</sup>	3,0...7,0

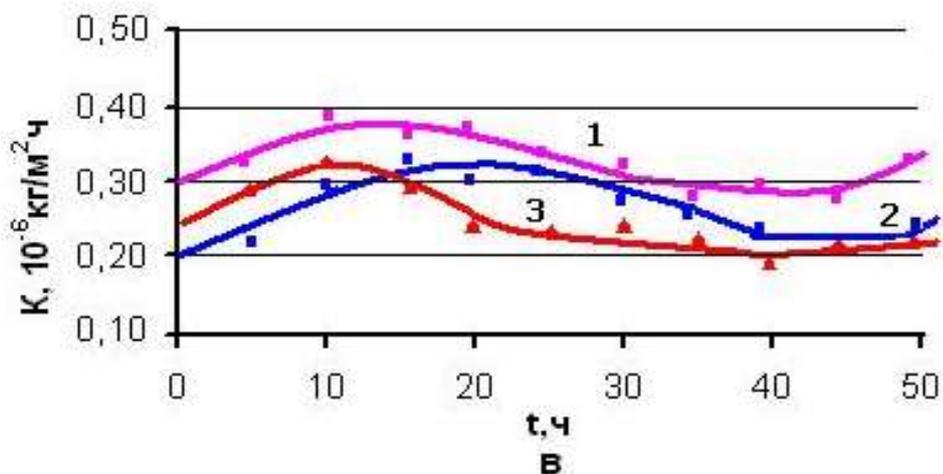
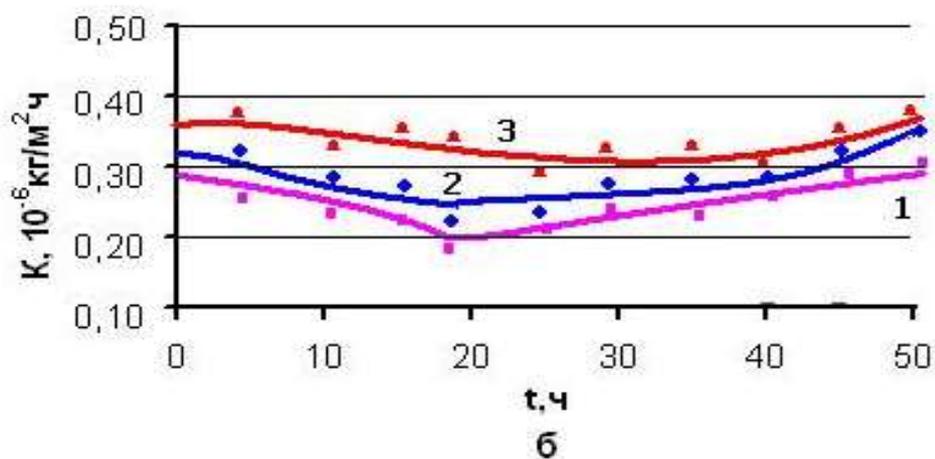
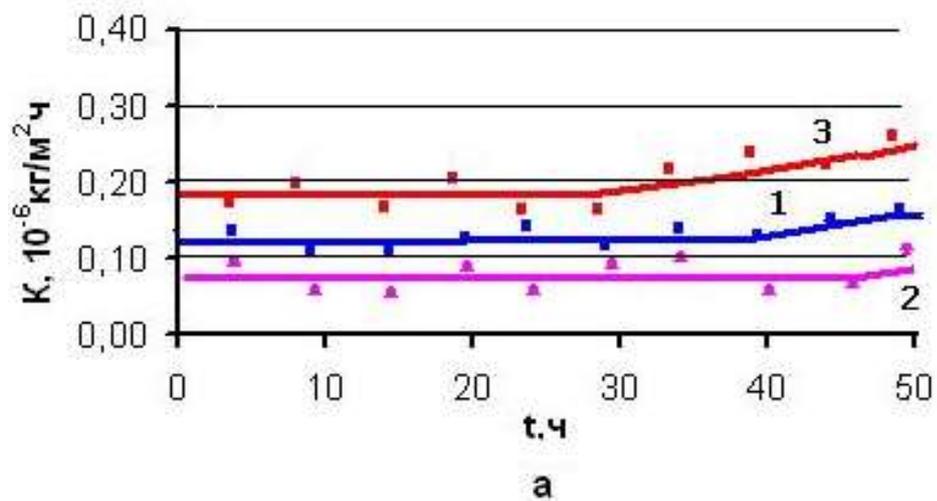
На рисунке 52 представлены кинетические кривые коррозии, на которых отчётливо наблюдаются участки растворения и пассивации. Nano-КЭП, полученный из электролитов с содержанием 2,0-18,0 г/л С и 18,0-2,0 SiO<sub>2</sub>, коррозии из состояния полной пассивации.

Для покрытий, состоящих из электролитов, содержащих nano порошки при соотношении C/SiO<sub>2</sub>: 2/18, 4/16, 6/14 процесс коррозии начинается из состояния полной пассивации (рисунок 52, а). Коэффициент коррозии составляет 0,12, 0,18 и 0,07 · 10<sup>-6</sup> кг/м<sup>2</sup>ч соответственно [110].

На рисунках 52 приведены кинетические кривые коррозии для nano-КЭП, полученных из суспензионных электролитов с нанодисперсной фазой С 2 г/л + SiO<sub>2</sub> 18 г/л, С 4 г/л + SiO<sub>2</sub> 16 г/л и концентрация С 6 г/л.

Nano-КЭП, полученные из электролитов-суспензий с соотношением концентрации нанопорошков C/SiO<sub>2</sub>: 8/12, 10/10, 12/8 корродируют из состояния перепассивации (рисунок 52, б). Коэффициент коррозии составляет 0,28, 0,32 и 0,36 · 10<sup>-6</sup> кг/м<sup>2</sup>ч соответственно. Для чистых

хромовых покрытий и нано-КЭП с соотношением концентраций  $C/SiO_2$  16/4; 18/2 (рисунок 52, в).



а) 1-2/18; 2 - 4/16; 3 - 6/14, б) 1 - 8/12; 2 - 10/10; 3 - 12/8, в) 1 - чистые хромовые покрытия; 2 - 16/4; 3 - 18/2

Рисунок 52 - Кинетические кривые коррозии нано-КЭП  $Cr-SiO_2$ , с различным содержанием компонентов  $C/SiO_2$  (г/л)

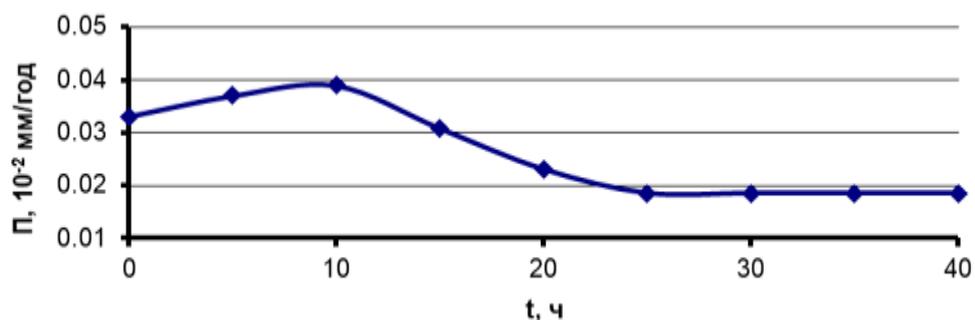


Рисунок 53 – Зависимость скорости коррозии  
нано-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-C, полученных из электролита-суспензии с  
концентрацией компонентов C-2 г/л +SiO<sub>2</sub> 18 г/л

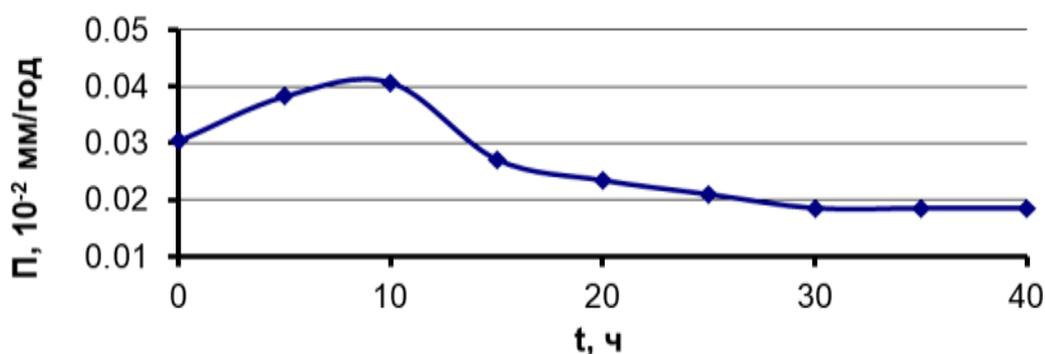


Рисунок 54– Зависимость скорости коррозии  
нано-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-C, полученных из электролита-суспензии с  
концентрацией компонентов C-4 г/л +SiO<sub>2</sub> 16 г/л

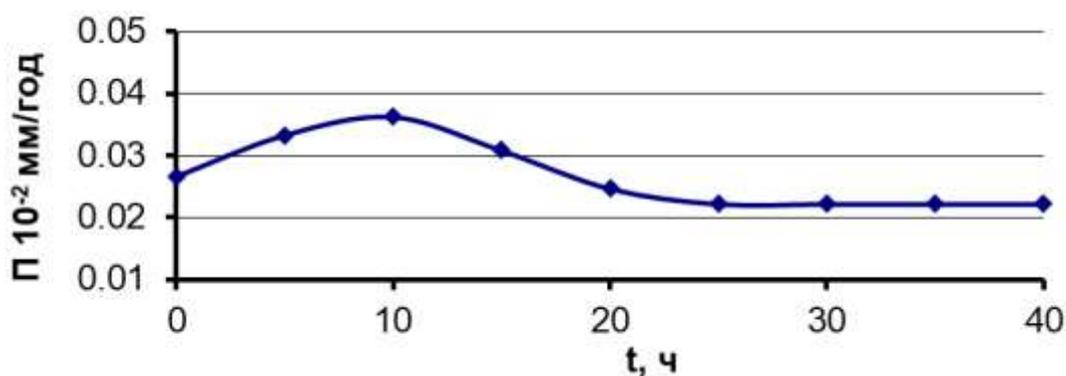


Рисунок 55– Зависимость скорости коррозии  
нано-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-C, полученных из электролита-суспензии с  
концентрацией компонентов C-6 г/л +SiO<sub>2</sub> 14 г/л

На рисунках 56-58 показаны кинетические кривые окисления для нано-КЭП, осаждённых из электролитов, в которых концентрация второй фазы C 8 (10, 12) г/л+SiO<sub>2</sub> 12(10, 8) г/л.

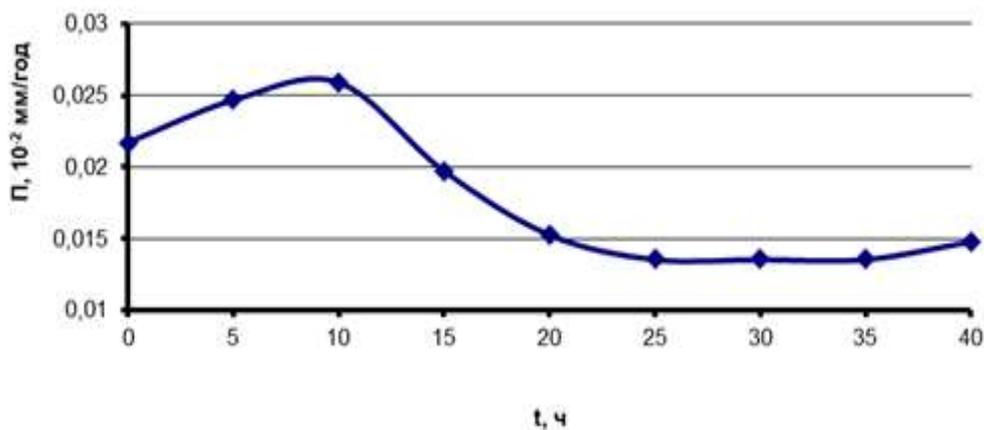


Рисунок 56 - Зависимость скорости коррозии нано-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-C, полученных из электролита-суспензии с концентрацией компонентов C-8 г/л +SiO<sub>2</sub> 12 г/л

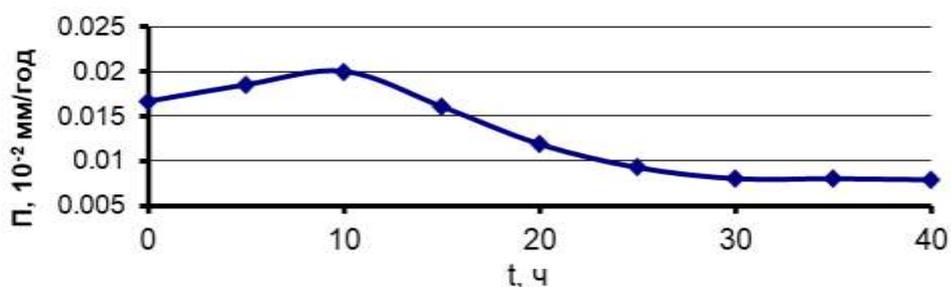


Рисунок 57 – Зависимость скорости коррозии нано-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub> C, полученных из электролита-суспензии с концентрацией компонентов C-10 г/л +SiO<sub>2</sub> 10 г/л

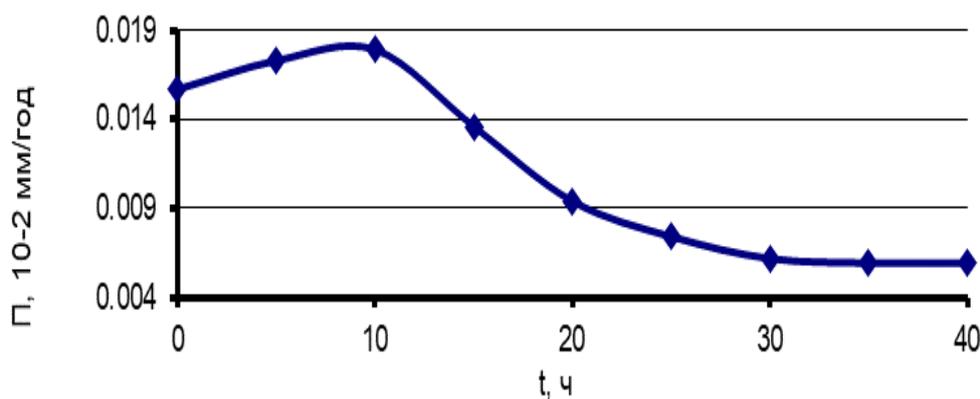


Рисунок 58– Зависимость скорости коррозии нано-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-C, полученных из электролита-суспензии с концентрацией компонентов C-12 г/л +SiO<sub>2</sub> 8 г/л

Из рисунков видно, что характер зависимости для всех исследованных вариантов одинаковый: в течение 10 часов наблюдается растворение покрытия, затем образование окисной пленки и пассивация. Для концентрации C/SiO<sub>2</sub> - 8/12 г/л (рисунок 56) показатель коррозии выше и составляет 0,013·10<sup>-2</sup> мм/год,

тогда как для остальной концентрации  $C/SiO_2$  - 10/10 г/л (рисунок 57) он составляет  $0,008 \cdot 10^{-2}$  мм/год. Для соотношения концентраций  $C/SiO_2$  - 12/8 г/л (рисунок 58) глубинный показатель коррозии составляет  $0,005 \cdot 10^{-2}$  мм/год.

На рисунках 59-61 показаны кинетические кривые окисления для нано-КЭП, осаждённых из электролитов, в которых концентрация второй фазы  $C$  14 (16, 18) г/л +  $SiO_2$  6 (4, 2) г/л.

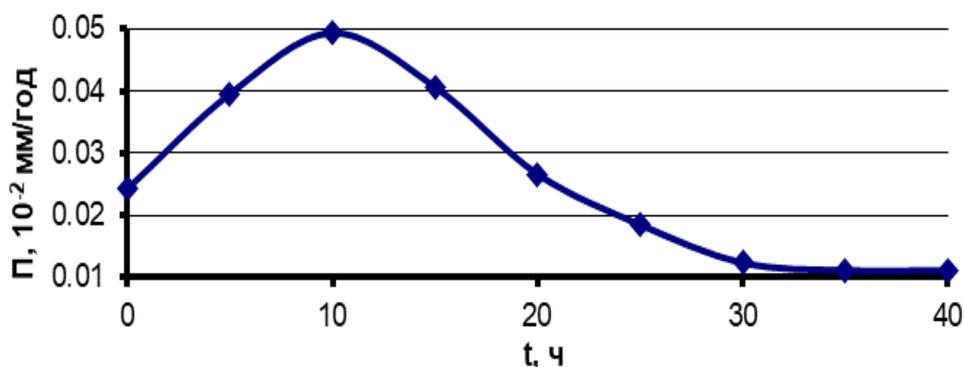


Рисунок 59 - Зависимость скорости коррозии нано-КЭП  $Cr-SiO_2-C$ , полученных из электролита-суспензии с концентрацией компонентов  $C-14$  г/л +  $SiO_2$  6 г/л

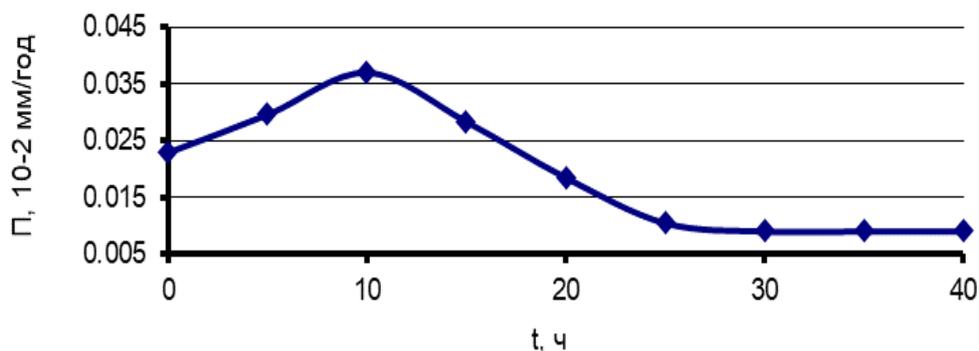


Рисунок 60 - Зависимость скорости коррозии нано-КЭП  $Cr-SiO_2-C$ , полученных из электролита-суспензии с концентрацией компонентов  $C-16$  г/л +  $SiO_2$  4 г/л

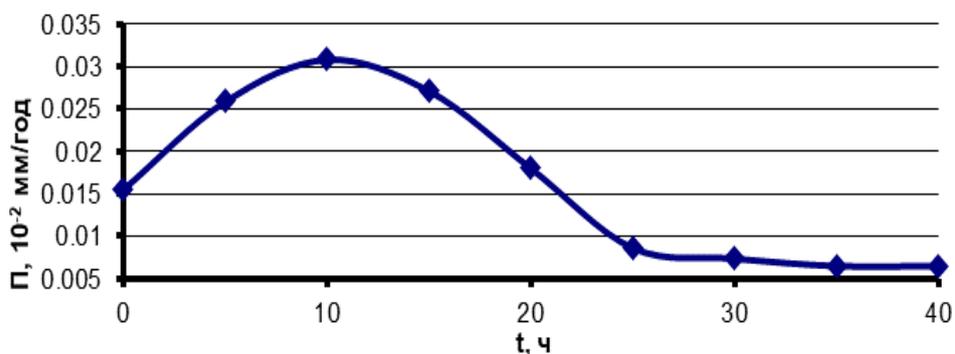


Рисунок 61 – Зависимость скорости коррозии нано-КЭП  $Cr-SiO_2-C$ , полученных из электролита-суспензии с концентрацией компонентов  $C-18$  г/л +  $SiO_2$  2 г/л

Из рисунков видно, что характер зависимости одинаков для всех изученных вариантов: в течение 10 часов наблюдается растворение покрытия, затем образование оксидной пленки и пассивация.

Для концентрации С-14 г/л + SiO<sub>2</sub>-6 г/л индекс коррозии выше и составляет 0,0054,10<sup>-2</sup> мм/год, для остальной концентрации 16/4 г/л 0,0056, 10<sup>-2</sup> мм/год. Индекс глубокой коррозии для концентрации 18/2 г/л составляет 0,006,10<sup>-2</sup> мм/год [112].

На рисунке 62 представлена зависимость скорости коррозии для различных температур осаждения нано-КЭП, полученных из электролитов-затенений с концентрацией нанодисперсной фазы 4 г/л С + 16 г/л SiO<sub>2</sub>.

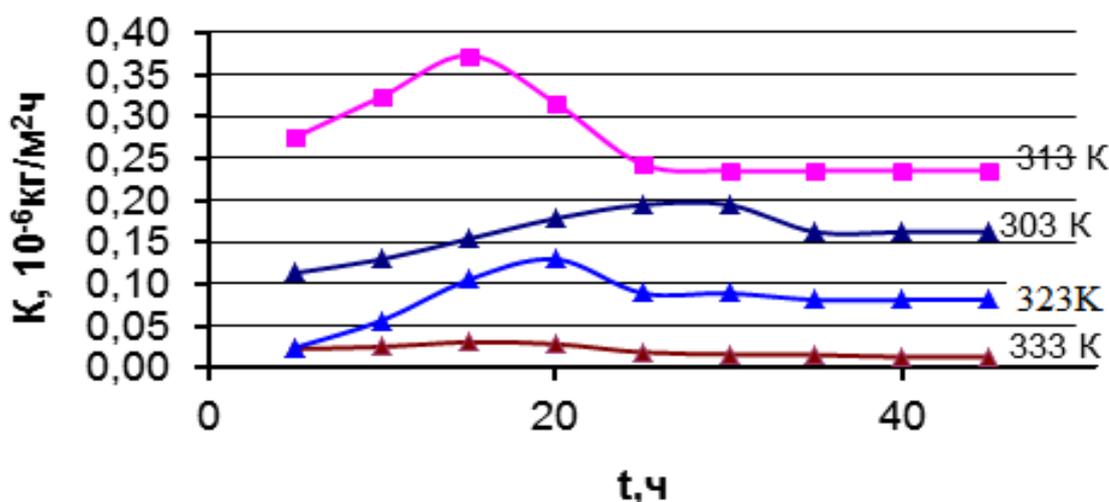


Рисунок 62 - Зависимость скорости коррозии нано-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-С, полученных из электролита-затенения с концентрацией 4 г/л С + 16 г/л SiO<sub>2</sub>, при различных температурах осаждения

Из графика видно, что высокими антикоррозионными свойствами обладают покрытия, полученные при температуре 333 К (0,02 10<sup>-6</sup> кг/м<sup>2</sup>ч).

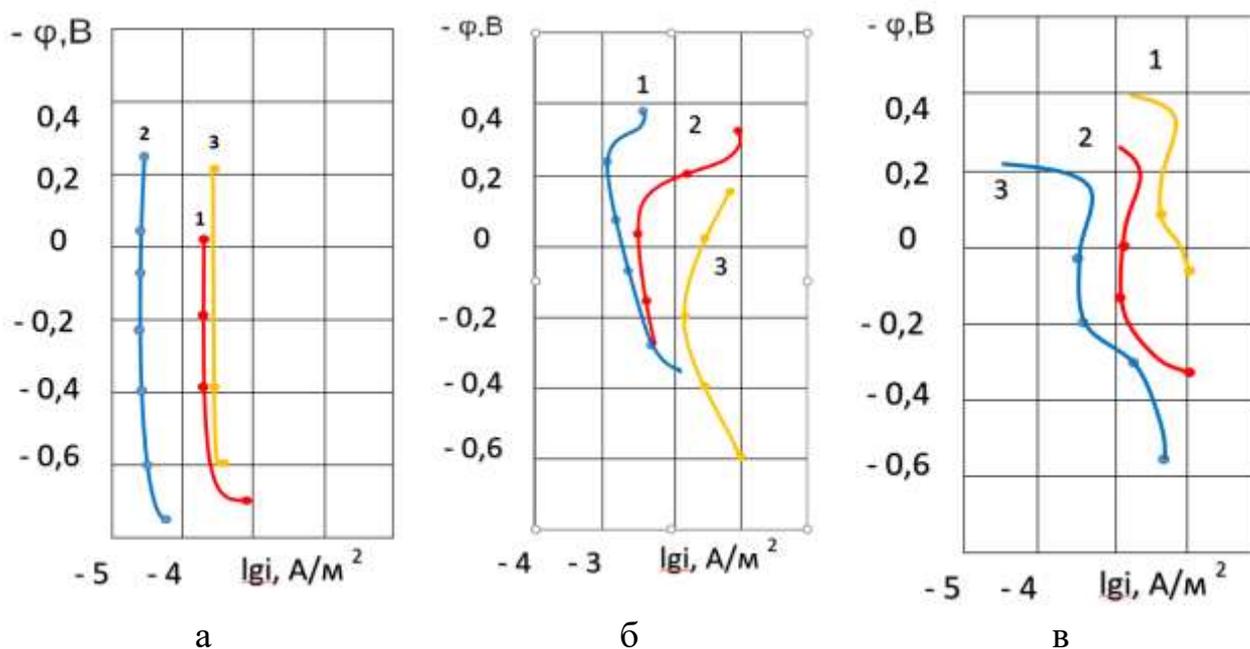
Самая низкая коррозионная стойкость у нано-КЭП, полученных при температуре 313 К. Это подтверждается снимками оптической металлографии до и после коррозионных испытаний. Таким образом, наилучшее качество осадков наблюдается при соотношении концентраций компонентов С/SiO<sub>2</sub> в электролите 4/16 г/л.

На рисунке 63 представлены результаты потенциодинамических исследований наноструктурированных КЭП, полученных из электролита-затенения с различным соотношением нанодисперсной фазы и чистых хромовых покрытий.

Коррозия нано-КЭП с соотношением концентраций С/SiO<sub>2</sub>: 2/18, 4/16 и 6/14 (рисунок 63а) начинается из состояния полной пассивации. При этом самый низкий коррозионный ток наблюдается для нано-КЭП с соотношением концентраций нанодисперсной фазы 4/16 (кривая 2).

Процесс коррозии для покрытий с соотношением концентраций С/SiO<sub>2</sub>: 8/12, 10/10 и 12/8 (рисунок 63 б) начинается из активно-пассивного состояния, затем пассивируется и переходит в фазу растворения.

Для чистых хромовых покрытий и нано-КЭП с соотношением концентраций  $C/SiO_2$ : 16/4 и 18/2 коррозионная кривая начитается с состояния растворения, затем переходит в область перепассивации, полной пассивации и растворения окисной пленки (рисунок 63 в).



а - 1-2/18; 2- 4/16; 3- 6/14, б- 1-8/12; 2 -10/10; 3- 12/8,  
в - 1-чистые хромовые покрытия; 2- 16/4; 3-18/2

Рисунок 63 - Нано-КЭП  $Cr-SiO_2-C$  получены из электролитов с различным соотношением концентраций  $C/SiO_2$

Одной из основных характеристик распределения поверхностной энергии является микротвердость. По литературным данным микротвердость хрома из универсального электролита достигает до 1250 МПа. хром, полученный гальваническим способом, тверже всех углеродистых и легированных сталей, он царапает стекло, уступая в этом только алмазу и некоторым карбидам. По минералогической шкале твердость хрома равна 9.

В данной работе было проведено исследование микротвердости наноструктурированных композиционных систем  $Cr-SiO_2-C$  в процессе коррозии в 3%-ном растворе  $NaCl$ .

Микротвердость КЭП измеряли на приборе ПМТ-3 на рисунках 67 - 69 приведены результаты измерения микротвердости нано-КЭП, полученные при разных температурах и соотношения концентрации  $SiO_2$  и  $C$ .

При повышении температуры электролита до температуры 303 К, микротвердость КЭП хром- диоксид кремния -углерод увеличивается. Это значение микротвердости в 5,0-5,5 раз больше микротвердости матрицы и составляет 11800 МПа. Микротвердость хромовой матрицы, на в которую внедряется дисперсная фаза, равна 2163 МПа. Дальнейшее повышение температуры приводит к понижению значения микротвердости до 3253 МПа.

Введение в электролит определенной концентрации нанопорошка значительно повышает микротвердость КЭП. Она достигает максимума при концентрации углерода 4-10 г/л и диоксида кремния 10-16 г/л в электролите. Однако при увеличении концентрации углерода с 12 г/л до 18 моль/л микротвердость понижается в 2 раза.

Микротвердость КЭП измеряли на приборе ПМТ-3 на рисунках 64 - 66 приведены результаты измерения микротвердости нано-КЭП, полученные при разных температурах и соотношения концентраций  $\text{SiO}_2$  и  $\text{C}$ . На графиках видно, что в течение коррозионного процесса микротвердость в двух последних графиках уменьшается значительно, тогда как для концентрации содержанием  $\text{C}/\text{SiO}_2$  - 4/16 изменяется незначительно, что свидетельствует о стабильности характеристики покрытия.

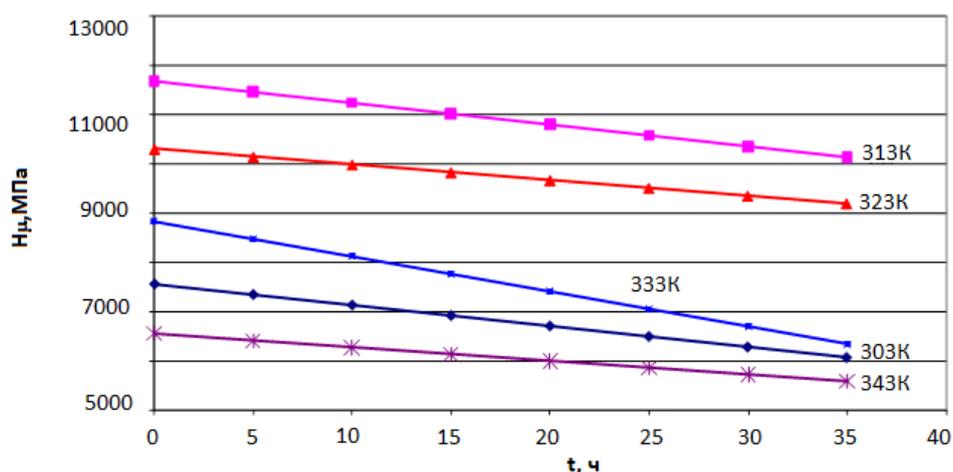


Рисунок 64 - Зависимость микротвердости от длительности коррозионных испытаний для нано-КЭП содержанием  $\text{C}/\text{SiO}_2$  - 4/16, при различных температурах осаждения

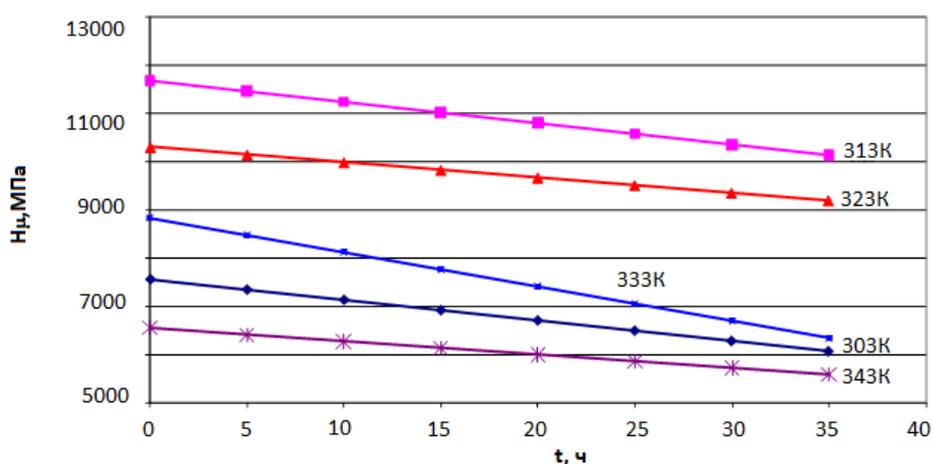


Рисунок 65 - Зависимость микротвердости от длительности коррозионных испытаний для нано-КЭП содержанием  $\text{C}/\text{SiO}_2$  - 10/10, при различных температурах осаждения

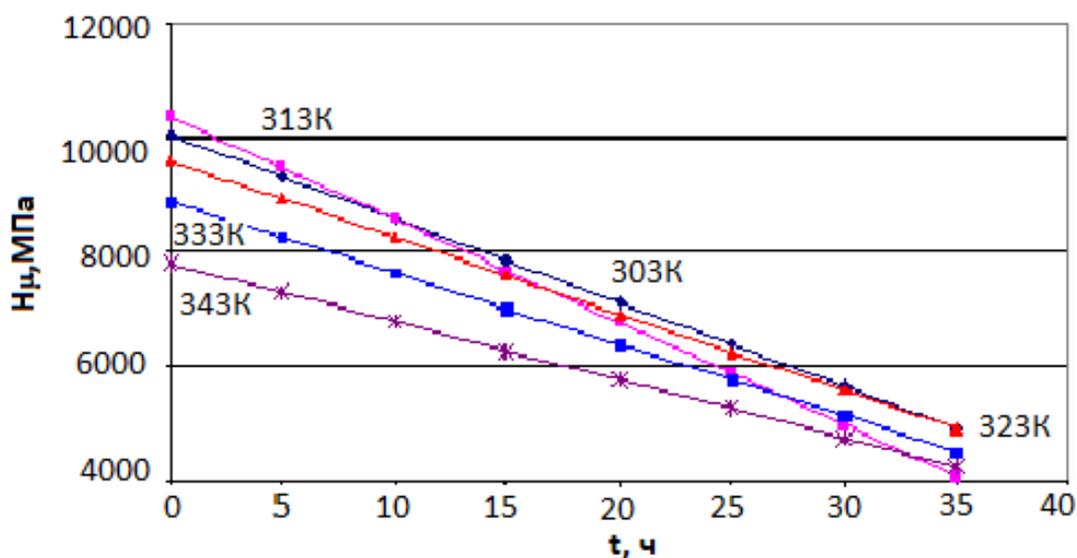


Рисунок 66 - Зависимость микротвердости от длительности коррозионных испытаний для nano-КЭП содержанием C/SiO<sub>2</sub> - 16/4, при различных температурах осаждения

### Выводы по разделу

Отработана методика осаждения наноструктурированных композиционных покрытий на основе хрома электролитическим методом с использованием в качестве армирующей фазы углерода в виде углерода с размерами частиц 11-100 нм и диоксида кремния (5-50 нм) с контролируемой толщиной, составом и структурой.

Изучено влияние концентрации наноразмерного углерода и режимов осаждения (температуры, плотности тока) и диоксида кремния на выход по току и скорость осаждения электролитических покрытий Cr-C, Cr-SiO<sub>2</sub>, а также установлены оптимальные составы электролитов. При увеличении температуры осаждения с 298 до 323 К микроструктура ступенчато меняется от губчатой до глобулярной с постепенным переходом в гладкую беспористую. При этом наблюдается уменьшение ширины микротрещин с последующим их исчезновением.

Изучены микроструктура и состав нанокomпозиционных покрытий методом оптической металлографии, рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Показано, значительное влияние армирующей фазы на морфологию покрытий в интервале концентрации в электролите-суспензии 15,0-25,0 г/л. Разработана экспериментальная установка и методика исследования коррозионной стойкости nano-КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-C гравиметрическим методом в аминовых средах и в моделированных растворах подтоварных вод нефтяных месторождений, а также влияния параметров оборотных вод, химического состава и структурной гетерогенности стали на её стойкость образованию питтингов в промышленных водах, содержащих хлориды.

## 4 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ И ТЕРНАРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ

### 4.1 Физико-химические основы формирования нанокристаллических покрытий двойными Fe-W и тройными Fe-Co-W сплавами

Электроосаждение сплавов считается одним из высокоэффективных способов улучшения качества металлических покрытий. Защитные покрытия сплавами зачастую обладают высокими антикоррозионными качествами, значительной твердостью, износостойкостью и жаростойкостью по сравнению с покрытиями индивидуальными металлами.

Электрохимическое осаждение металлических сплавов является важным и перспективным направлением гальванотехники.

Во-первых, перечень металлов, которые можно выделить из водных растворов, достаточно ограничен, поэтому электролитические сплавы приобретают все большее значение.

Во-вторых, благодаря сочетанию ценных качеств индивидуальных металлов покрытия сплавами придают поверхности изделий различные физико-химические и физико-механические свойства, уровень которых можно довольно просто варьировать.

В-третьих, в настоящее время в практической гальванотехнике наблюдается почти безальтернативный переход к многокомпонентным и синергетическим сплавам, которым присуще сверхаддитивное усиление функциональных свойств по отношению к сплавообразующим компонентам-каталитических, полупроводниковых и сверхпроводимости, магнитных, в том числе гигантское магнитное сопротивление.

Возможность формирования микроструктуры бинарных и тернарных композиционных систем с целью получения заданных функциональных свойств является малоизученной областью наноматериаловедения и нанотехнологии. Поэтому на данном этапе для синтеза нано- и аморфно-кристаллических многофункциональных покрытий из ферросплавов (ферромолибден и ферровольфрам), было поставлена задача создания стабильного нетоксичного электролита с расширенным диапазоном содержания сплаво-образующих компонентов и повышенным выходом по току и уровнем функциональных свойств.

Исследование кинетических процессов, протекающих на поверхности катода, проводили на образцах с низким содержанием углерода С и площадью  $7,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ . Для исследования применяли электролиты с фиксированным содержанием  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (сульфата железа (III)) и  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (цитрата натрия) при варьировании содержания  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (молибдата натрия) или  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (вольфрамата натрия) в пределах 0,004–0,008 моль/дм<sup>3</sup> (таблица 12).

Таблица 12 - Состав электролитов для получения покрытий: Fe-Mo, Fe-W, Fe-Mo-W, моль/дм<sup>3</sup>

Компоненты электролита	Покрытие		
	Fe-Mo	Fe-W	Fe-Mo-W
1	2	3	4
сульфат натрия Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1	1
сульфат железа (III) Fe <sup>3+</sup>	0,02	0,02	0,02
цитрат натрия Cit <sup>3-</sup>	0,03	0,03	0,03
молибденат натрия MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,005–0,008		0,006
вольфрамат натрия WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		0,004–0,008	0,004–0,008

Электролиты-суспензии готовили с использованием сертифицированных реактивов марок «ХЧ» и «ЧДА» и дистиллированной воды. Контроль кислотности растворов электролитов проводили рН-метром рН-150 М с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-6307.

Технический результат достигается использованием сульфата железа (III), что способствует стабилизации катионов за счет образования более стойких, в сравнении с цитратными комплексами железа (II), цитратных комплексов железа (III). Буферная способность цитрат-анионов позволяет уменьшить содержание в растворе борной кислоты до 6 г/дм<sup>3</sup>. Формирование в электролите цитратных комплексов железа (III) и гетероядерных цитратных комплексов вольфраматов с железом обеспечивает осаждение плотных, мелкокристаллических, с высокой адгезией к материалу подложки покрытий с содержанием сплавообразующих компонентов Fe 84–72 масс. %, W 16–28 масс. %.

Для приготовления электролита в данной работе использовали водные растворы компонентов, которые смешивали в следующей последовательности: отдельно к растворам цитрата натрия при перемешивании добавляли сульфат железа (III) и вольфрамат натрия, после чего растворы смешивали между собой. Затем сульфат натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворяли в подогретой до 40-45°C тёплой воде, тщательно перемешивали и добавляли в электролит-суспензию. На следующем этапе в электролит вводили борную кислоту, которую предварительно растворяли в дистиллированной воде при 95°C. Приготовленный таким образом раствор доводили до расчётного объёма, доливая дистиллированную воду, после этого выдерживали в течение суток для того, чтобы установились ионные равновесия. Наноконпозиционные покрытия осаждали на образцы из стали Ст 3, подготовленные стандартным способом (шлифовка, полирование с последующей промывкой в проточной воде и обезжириванием).

В качестве подложки использовали медь марки М0 и малоуглеродистую сталь Ст 3. Для подготовки покрываемой поверхности образцов применяли стандартную методику с обезжириванием в растворе карбоната натрия. Завершающие операции по подготовке поверхности включали в себя: травление медных образцов в смеси азотной и серной кислот при соотношении 1:1, а стальных - в насыщенном растворе хлорида железа (III) или смеси

соляной и серной кислот в течение нескольких минут, промывку в дистиллированной воде и сушку.

Совокупность результатов, полученных при изучении восстановления отдельных компонентов и электрокристаллизации сплавов Fe-Mo, Fe-W и Fe-Mo-W позволяет представить механизм соосаждения металлов в тройной сплав в виде обобщенной схемы (рисунок 67).

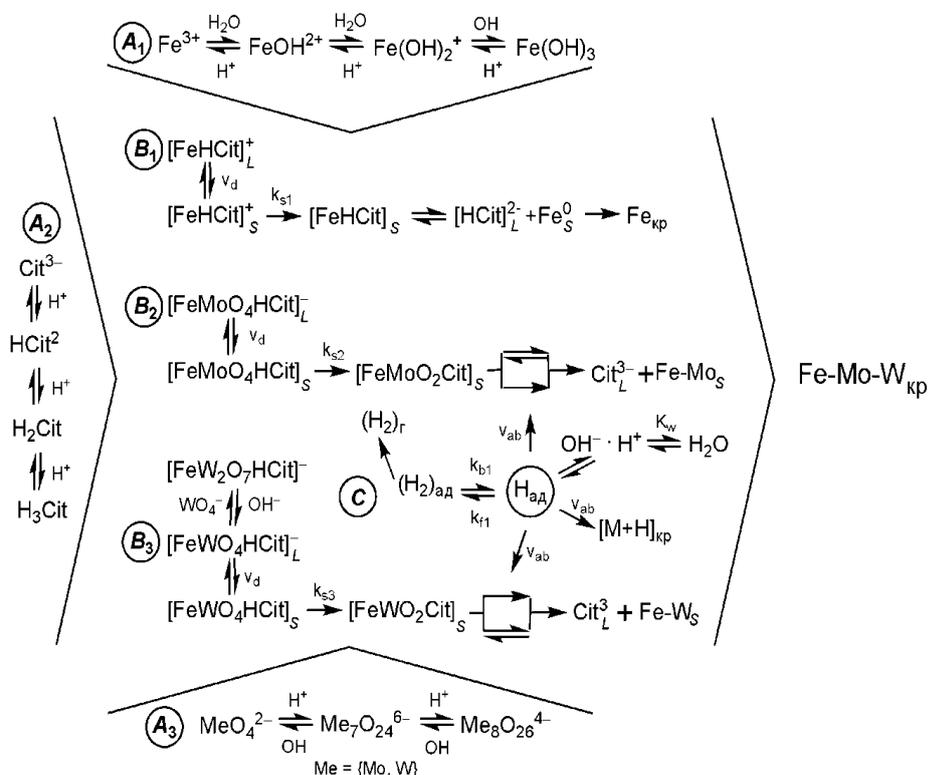


Рисунок 67 - Схема соосаждения сплава Fe-Mo-W

Схема отображает механизм соосаждения железа с молибденом и вольфрамом в сплав Fe-Mo (Fe-W, Fe-Mo-W), как необратимое восстановление интермедиатов с замедленной стадией разряда и предшествующей химической стадией высвобождения лиганда. Предложенная схема учитывает ионные реакции гидролиза, образование комплексов и полианионов, протекающее в растворе с участием Fe (III), цитрата и оксоанионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) (рисунок 67 A1, A2, A3), сопряженные реакции восстановления молибдена и вольфрама с железом (рисунок 67 B1, B2), параллельную реакцию выделения водорода, а также химическое восстановление промежуточных оксидов молибдена и вольфрама ад-атомами водорода и возможное наводороживание покрытия.

Предложенный механизм послужил основой для разработки качественного и количественного состава электролитов для осаждения сплавов Fe-W, Fe-Mo-W.

В приложении А представлен акт полупромышленных испытаний электролитов для нанесения нанокристаллических КЭП железо-кобальт-вольфрам, где установлено, что покрытия, полученные при температуре

25-35 °С, плотности тока 2-7 А/дм<sup>2</sup> являются оптимальными для комплектующих электрооборудования (электродов и контуров заземления).

Оптимальный состав и режим осаждения нанокристаллических покрытий Fe-W показаны в таблице 13, на который получен патент на полезную модель № 3440 (приложение Б) и акт внедрения результатов диссертационной работы «Процессы формирования микроструктуры и физико-химические свойства нанокпозиционных покрытий», которая была использована для нанесения на рабочие поверхности электродов заземления на предприятии ТОО «Интерком» (приложение В).

Таблица 13 – Электролиты и режимы нанесения покрытий Fe-W

Компоненты электролита и параметры осаждения	Концентрация в электролите г/дм <sup>3</sup>
сульфат железа (III)	40-60
вольфрамат натрия	15-28
сульфат натрия	15-30
кислота борная	6
цитрат натрия	80-120
pH	3,0-4,0
пульсирующий режим $t_{on}/t_{off}$ , ms	5/20

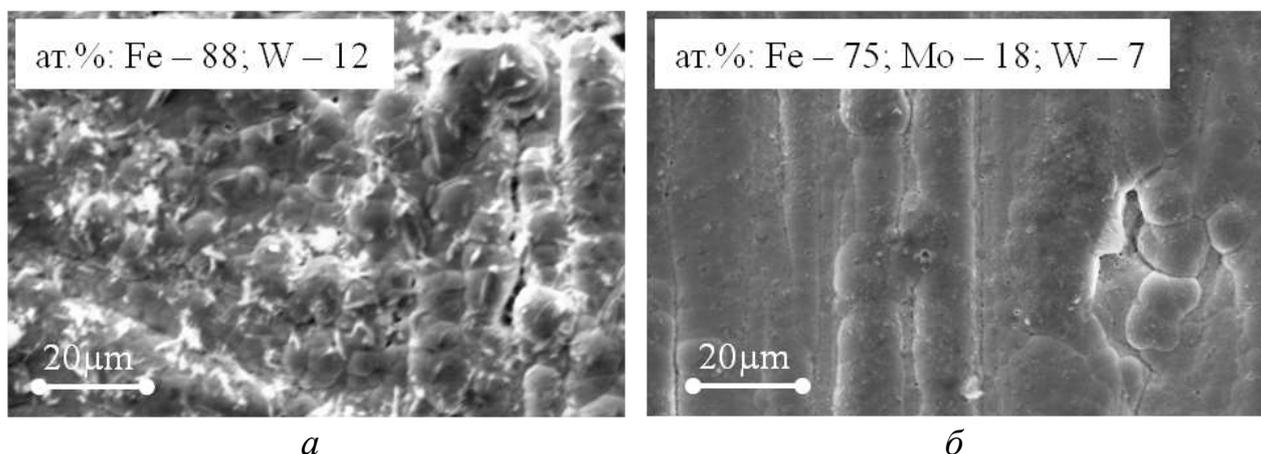
Для внедрения в производство были выбраны нано-КЭП, полученные при температуре 25-35 °С и плотности тока 2-7А/дм<sup>2</sup>, пульсирующем режиме 5/20 мс.

#### **4.2 Исследование микроструктуры и фазового состава нанокпозиционных систем**

Результаты рентгеновской спектроскопии покрытий, полученных при одинаковых условиях электролиза, демонстрируют существенное различие в морфологии двойных и тройных сплавов (рисунок 68).

Двойные сплавы характеризуются наличием развитой поверхности со сфероидными структурами различного размера и значительной пористостью, обусловленной интенсивным выделением водорода вследствие уменьшения перенапряжения. Покрытия Fe-Mo-W отличаются более равномерной, аморфной структурой поверхности, на которой фиксируются агломераты зерен, с незначительным количеством пор от выделения водорода (рисунок 68 б).

Были исследованы количественный и фазовый состав, морфология и шероховатость поверхности, а также ряд функциональных свойств: коррозионная стойкость, микротвердость покрытий многокомпонентными сплавами с широким диапазоном содержания тугоплавких металлов.



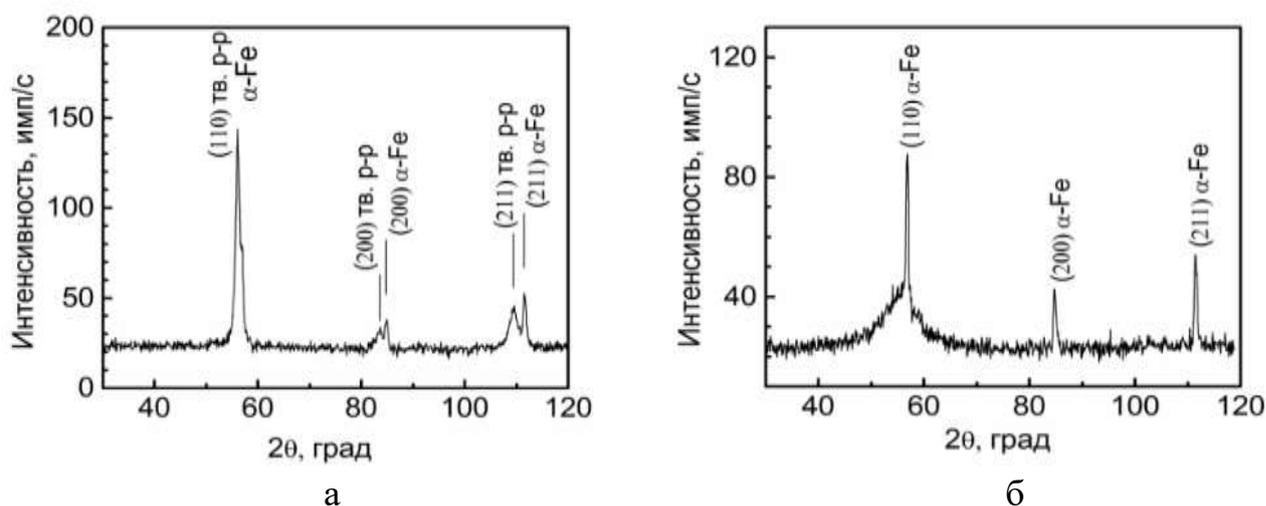
*a*

*б*

*a* - Fe-W; *б* - Fe-Mo-W

Рисунок 68 - Морфология поверхности покрытий, сформированных в импульсном режиме ( $i = 5 \text{ А/дм}^2$ ;  $t_{\text{и}}/t_{\text{п}} = 5/20 \text{ мс}$ ) на подложке из низкоуглеродистой стали

Рентгеновский анализ фазового состава (рисунок 69) проводили на автоматическом дифрактометре ДРОН-4 в излучении железного Fe и кобальтового Co анодов  $\text{Cu-K}\alpha_1$  (длина волны  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ). Для регистрации малоугловых дифрактограмм применяли метод  $(\theta-2\theta)$  - сканирование, основанное на способе фокусировки по Брэггу-Брентано. Запись рентгеновских дифрактограмм осуществляли с интервалом  $2,5^\circ$ , на неподвижных образцах.



*a*

*б*

*a* - Fe-W; *б* - Fe-Mo-W

Рисунок 69 - Дифрактограммы покрытий на стали Ст.3

На дифрактограмме покрытия Fe-W (рисунок 69, а) наблюдаются две системы дифракционных линий, соответствующих фазам с ОЦК-решеткой, одна из которых относится к  $\alpha\text{-Fe}$  (подложка). Вторая, с периодом решетки  $\approx 2,91 \text{ \AA}$ , соответствует, твердому раствору вольфрама в железе. Концентрация вольфрама в твердом растворе, определенная по правилу Vegard, составляет 13

ат %, что коррелирует с результатами рентгеновской флуоресцентной спектроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

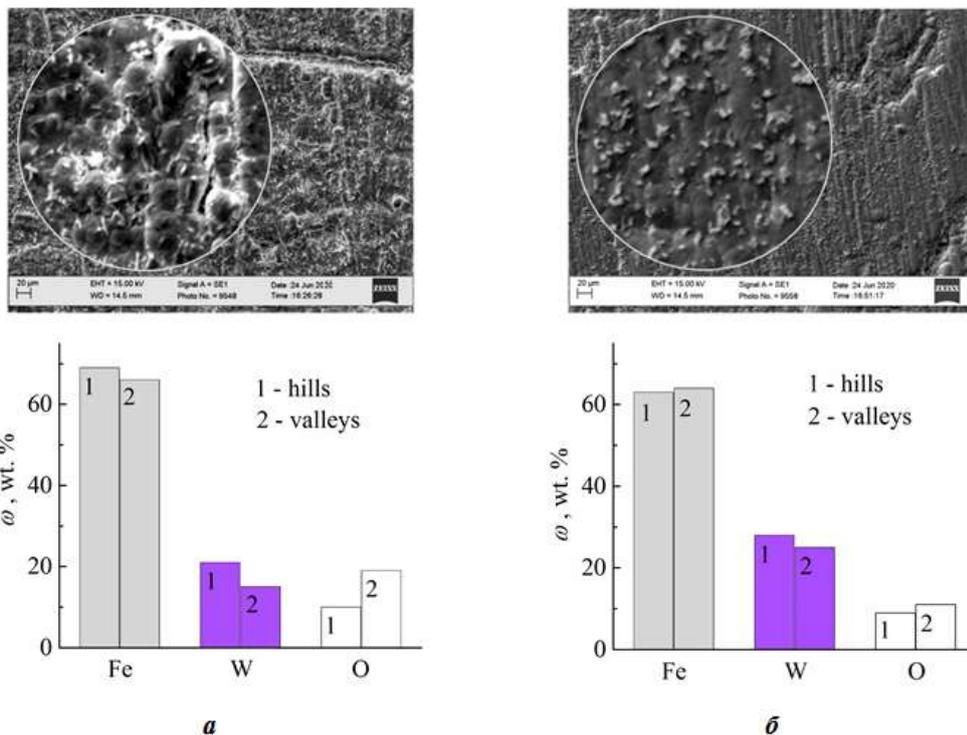
В отличие от сплава Fe-W, покрытие Fe-Mo-W является рентгеноаморфным и характеризуется наличием (наряду с дифракционными линиями подложки  $\alpha$ -Fe) широкого гало на малых углах (рисунок 69, б), что отражает аморфную структуру покрытия тернарным сплавом.

Покрyтия Fe-Co-W (таблица 14) осаждали из комплексных электролитов. Электроосаждение проводили в двух режимах: гальваностатическом при плотности тока  $i$  3,0-9,0 А / дм<sup>2</sup>; и импульсном при варьировании амплитуды униполярного тока 3,5-9,5 А / дм<sup>2</sup>, длительности импульса  $t_i$  5-10 мс и паузы  $t_p$  10-20 мс при температуре электролита 20-25 °С. Электролиз проводили в стеклянной ячейке по двухэлектродной схеме с использованием радиально расположенных нерастворимых анодов из нержавеющей стали марки Х18Н10Т или комбинированных растворимых электродов при модуляции плотности тока в пределах 2-12 А / дм<sup>2</sup> от источника тока ИПТ-Б5-47. Отношение площадей катода и анода составляло 1: (5-7),  $j_v$  (объемная плотность тока) поддерживалась в пределах 2 А / дм<sup>3</sup>. Для обеспечения импульсной поляризации использовали потенциостат IPC-PRO M.

Таблица 14 – Концентрация компонентов в электролите для формирования покрытий Fe-Co-W

Компоненты электролита	Покрyтия с различным соотношением компонентов: (Fe <sup>3+</sup> ), (Co <sup>2+</sup> ), (WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), (Cit <sup>3-</sup> )		
	W1, моль/дм <sup>3</sup>	W2, моль/дм <sup>3</sup>	W3, моль/дм <sup>3</sup>
	1: 1: 0,4: 2	1: 1,3: 0,6: 2,7	1: 1,3: 0,6:3,3
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	0,075	0,075	0,075
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,15	0,2	0,2
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,06	0,06	0,06
Na <sub>3</sub> Cit·2H <sub>2</sub> O	0,3	0,4	0,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,15	0,15	0,15
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,1	0,1	0,1
pH	3,8	4,3	4,55

Анализ состава и морфологии покрытий свидетельствует, что кроме основных компонентов (Fe, W) (рисунок 70), они содержат некоторое количество кислорода. При этом следует констатировать неравномерное распределение компонентов сплава по поверхности покрытий, осажденных на постоянном токе: на выступлениях рельефа, отмечается повышенное содержание металлов, а во впадинах - кислород (рисунок 70 а).



а - режим постоянного тока; б – импульсный режим,  $t_{on}/t_{off} = 10/20$  ms; рН 3,0; t - 25 °С

Рисунок 70 - Морфология и состав (мас. %) покрытий Fe-W

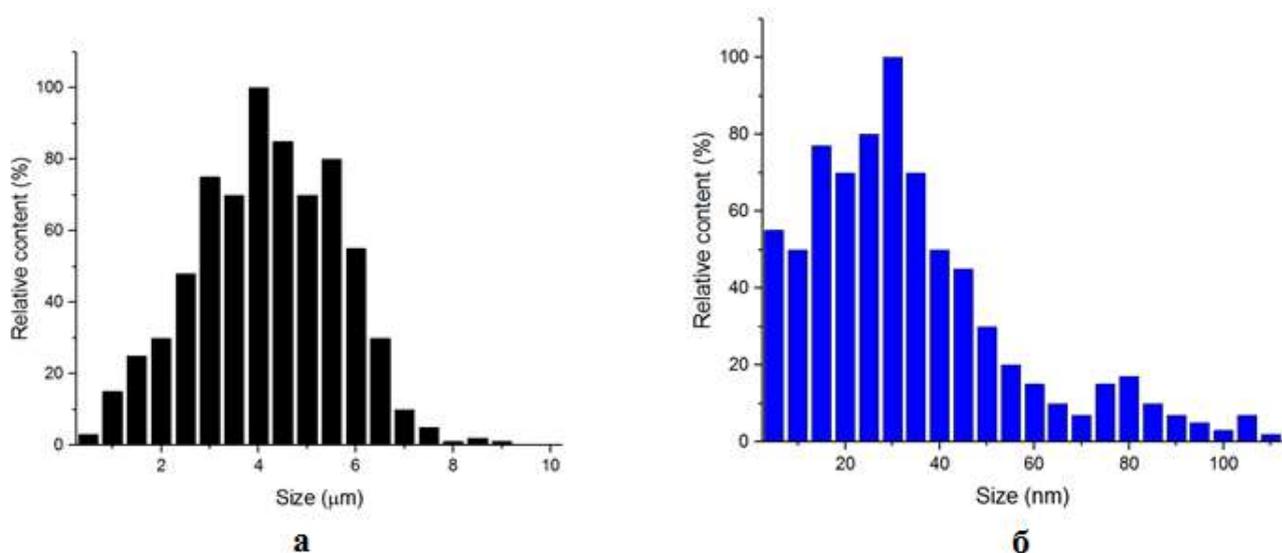
Такой концентрационный профиль обусловлен несколькими причинами: во-первых, повышенная плотность на выступах покрытия обеспечивает его обогащение металлами, в то время как во впадинах при низких плотностях тока полное восстановление оксометаллатов затруднено, следовательно, в состав осадков могут включаться промежуточные оксиды тугоплавких элементов. Во-вторых, процессы адсорбции/десорбции и диффузии, как и химические стадии диссоциации поверхностных комплексов, которые лимитируют брутто-процесс электрохимического сплавообразования, протекают с заведомо большей скоростью на выступах рельефа, а во впадинах могут оставаться оксоформы компонентов электролита.

Покрyтия, осажденные в импульсном режиме из электролитов аналогичного состава, отличаются более равномерным распределением компонентов по поверхности и меньшим содержанием кислорода (рисунок 70 б), что объясняется особенностями электрокристаллизации сплавов в условиях нестационарного электролиза. Во время импульса происходит восстановление железа (III), оксовольфраматов до оксидов в промежуточной степени окисления.

В период паузы реализуются процессы адсорбции реагентов, химического восстановления промежуточных оксидов вольфрама ад-атомами водорода и химическая реакция высвобождения лигандов. Таким образом, применение режима программируемого электролиза позволяет получать более равномерные покрытия за счет ускорения замедленных химических стадий и разряда сплавообразующих металлов. Варьирования длительности импульса в пределах

5-10 мс и паузы в интервале 10-20 мс нестационарного режима существенно не влияет на содержание тугоплавкого компонента и выход по току. Поэтому именно эти диапазоны рекомендованы как оптимальные для электроосаждения покрытий сплавом Fe-W.

Анализ размеров зерен покрытий из двойных сплавов Fe-W, полученных в режиме постоянного и импульсного тока (рисунок 71) показал, что в первом случае их средний диаметр лежал в диапазоне 2-7 мкм, а во втором не превышал 100 нм.



а - режим постоянного тока; б – импульсный режим,  $t_{on}/t_{off} = 10/20$  ms  
Рисунок 71 - Диаграмма распределения зерен покрытий Fe-W по размерам

Покрытие Fe-Co-W формировали из электролитов (таблица 15), составы которых отличаются соотношением концентраций сплавообразующих компонент и лиганда. Анализ результатов экспериментальных исследований позволил выдвинуть гипотезу о конкурентном восстановлении Fe, Co и W, интенсивность которого находится в зависимости как от пропорции компонент электролита-суспензии, так и режимов электролиза.

Таблица 15 – Концентрация компонентов в электролите для формирования покрытий Fe-Co-W

Компоненты электролита	Соотношение с ( $Fe^{3+}$ ), с ( $Co^{2+}$ ), с ( $WO_4^{2-}$ ), с ( $Cit^{3-}$ )		
	W1, моль/дм <sup>3</sup>	W2, моль/дм <sup>3</sup>	W3, моль/дм <sup>3</sup>
	1 : 1 : 0,4 : 2	1 : 1,3 : 0,6 : 2,7	1 : 1,3 : 0,6 : 3,3
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	0,075	0,075	0,075
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,15	0,2	0,2
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0,06	0,06	0,06
$Na_3Cit \cdot 2H_2O$	0,3	0,4	0,5
$Na_2SO_4$	0,15	0,15	0,15
$H_3BO_3$	0,1	0,1	0,1
pH	3,8	4,3	4,55

В покрытиях, осажденных из электролита W1 (соотношение компонентов в растворе  $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{CO}_3^{2-}) : c(\text{WO}_4^{2-}) : c(\text{Cit}^{3-}) = 1:1:0,4:2$  при плотностях тока 2,0-4,0 А/дм<sup>2</sup>, наблюдается незначительная вариация содержания железа и кобальта, а содержание вольфрама в покрытиях увеличивается с повышением  $i_k$ , но не превышает 8 ат. % [113].

Увеличение содержания кобальта с одновременным увеличением концентрации лиганда до 0,4 моль / дм<sup>3</sup> (электролит W2, таблица 13) приводит к инверсии соотношения металлов в сплаве. Это происходит вследствие изменения состава гетероядерных комплексов, которые разряжаются на электроде. При плотности тока  $j$  от 3 до 6 А / дм<sup>2</sup> содержание Co в нанопокровьях превышает содержание Fe. Тенденция к уменьшению содержания кобальта наблюдается при увеличении плотности тока. Железо и кобальт соосажаются в сплав в соотношении 1:1 при плотности тока 6 А/дм<sup>2</sup>. Дальнейшее повышение  $i_k$  способствует значительному увеличению содержания железа за счет кобальта и вольфрама. Содержание тугоплавкого компонента в сплаве изменяется в пределах 8-10 ат. % с тенденцией к снижению при повышении плотности тока.

При осаждении сплава из электролита W3, концентрация цитрата в котором составляет 0,5 моль / дм<sup>3</sup>, при прочих равных условиях, содержание вольфрама в покрытиях немного увеличивается (9-11 ат. %), однако тенденция к уменьшению содержания вольфрама при повышении плотности тока сохраняется. В то же время конкурентное восстановление железа и кобальта становится все более значимым при повышении плотности тока от 3 А / дм<sup>2</sup> до 7 А / дм<sup>2</sup>.

Оценку шероховатости нанокристаллических композиционных электролитических покрытий проводили контактным методом с помощью атомно-силового АФМ NT-206 микроскопа. Участки для сканирования специально в трёх зонах у поверхности, в середине и ближе к подложке, расстояние между которыми 100-150 мкм. Для исследований применяли зонд CSC-37 и также кантилевер В, у которого латеральное разрешение составляет 3 нм.

Области сканирования фиксировали в пределах 40,0 x 40,0 мкм, 20,0 x 20,0 мкм, 10,0 x 10,0 мкм и 5,0 x 5,0 мкм, а высоту рельефа поверхности фиксировали с разрешением 256 x 256 пикселей. Для каждого образца отдельные сканы были получены на случайно выбранных участках поверхности. Анализ АФМ-изображений проводили с применением Explorer software. Было определено распределение высот и диаметр частиц, асимметричность поверхности, среднее отклонение ( $R_q$ ), параметры  $R_a$  и  $R_z$ , которые отражают шероховатость поверхности. На всех структурах отмечалось тождество характеристик поверхности в различных местах образца, что позволило экстраполировать данные на характеристики образца в целом.

Изучена топография поверхности тонких пленок с помощью атомно-силовой микроскопии АСМ с использованием NT – 206 сканирующий зонд. Сканирование выполнялось с использованием контактного зонда CSC-37 с кантилевером, боковое разрешение которого 3 нм. Для анализа АСМ

изображения, все данные изображения были преобразованы в программное обеспечение Surface Explorer (рисунки 72 - 73).

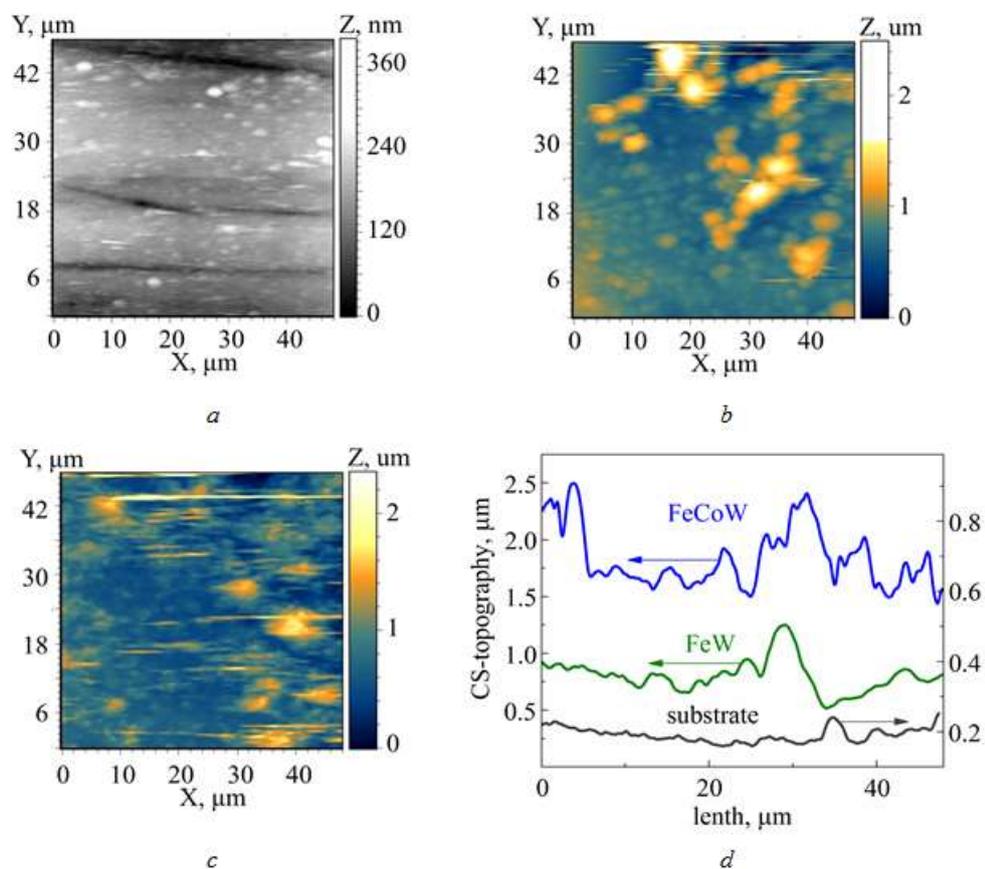
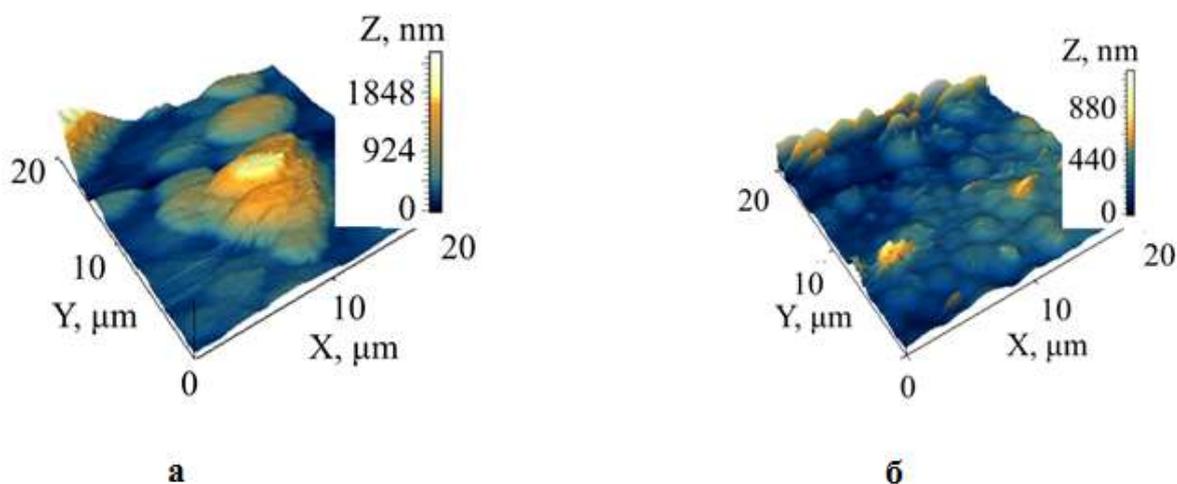


Рисунок 72 - 2D АСМ изображение покрытий на площади сканирующей поверхности  $48 \times 48$  мкм



а - Fe-W; б - Fe-Co-W;

Рисунок 73 - 3D изображение АСМ для покрытий (область сканирования  $20 \times 20$  мкм)

Фазовый состав исследован методом РСА в кобальтовом излучении. Рентгенограммы были записаны в дискретном режиме с шагом  $2\theta = 0,1^\circ$  с

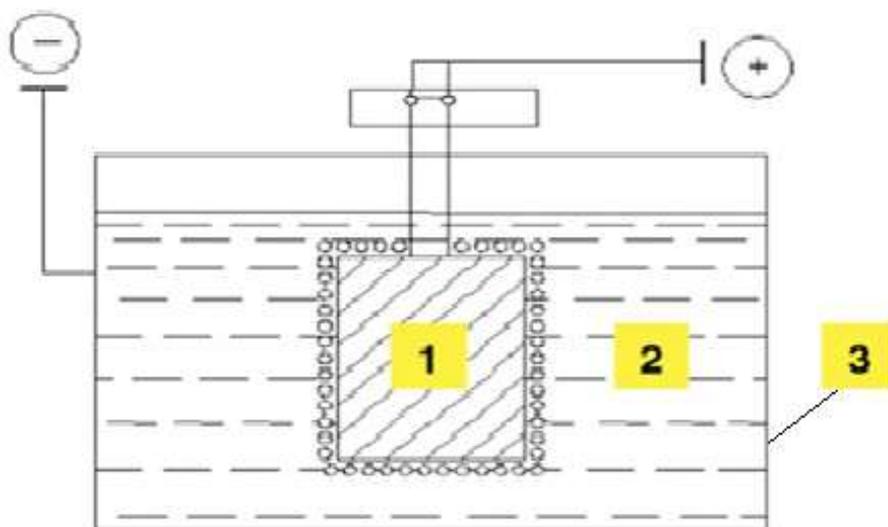
выдержкой на каждом за 20 сек на дифрактометре (ДРОН-4.0); рабочее напряжение составляло 35 кВ, а ток 20 мА. Размер когерентного рассеяния области (L) определяли по полуширине ( $P_1 / 2$ ) дифракционной линии под малыми углами Формула Селякова-Шерера:

$$L = \frac{\lambda}{\left( \frac{P_1}{2 \cos \theta} \right)}, \quad (49)$$

где  $\lambda$  - длина волны используемого излучения.

### 4.3 Влияние состава электролита и плотности тока на микроструктуру, фазовый состав и морфологию оксидированных слоев на основе титана

Целью данного этапа работы является одностадийное формирование на титановых сплавах методом плазменно-электролитического окисления функциональных покрытий  $TiO_2$  металлами триады железа. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: аргументировать состав электролитов для получения оксидных покрытий  $TiO_2$  с металлами триады железа; предложить режим плазменно-электролитического окисления для получения катализаторов на основе оксида титана с переходными металлами; установить связь между составом электролита и содержанием легирующих добавок в оксидных покрытиях; изучить состав, морфологию и свойства полученных металлооксидных систем и режимы формирования nano- и аморфно-кристаллической структуры. Листы из титанового сплава состава, мас. %: Ti - 99,2–99,7 и примеси - 0,3–0,8; подвергались плазменному электролитическому окислению (рисунок 74).



1 - анод (титановая пластина); 2 - электролит; 3 – катод

Рисунок 74 - Принципиальная схема установки для получения nano-КЭП

Процесс предварительной обработки купонов включал механическую шлифовку наждачной бумагой, очистку от загрязнений, а также последующее обезжиривание в 0,2-0,3 М NaOH и декапирование в смеси 0,1–0,3 М HF и 0,3-0,9 М HNO<sub>3</sub>, а также тщательную промывку проточной водой. Обработку образцов ПЭО проводили в растворе дифосфата с добавлением или без добавления сульфатов Co и Mn (таблица 16).

Анодная поляризация образцов проводилась от стабилизированного источника тока постоянным током разной плотности до достижения искрового режима. Обработка длилась 30 мин после выхода на искровой режим до получения однородного оксидного слоя с присадками. Анод из титанового сплава помещался в электрохимическую ячейку (объем 200 мл), форма графитового катода обеспечивала формирование однородного модифицированного слоя с обеих сторон листа. Температуру окисления (293 - 300 К) стабилизировали водяной защитой. Толщина покрытий составляла не менее 15–20 мкм.

Таблица 16 - Состав электролита и режимы получения бинарных наносистем Ti-Co и Ti-Mn

№	Состав электролита, моль · дм <sup>-3</sup>	Плотность тока <i>i</i> , А · дм <sup>-2</sup>	Композиционные добавки
1	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 0.5	2.0	-
2	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 0.5; CoSO <sub>4</sub> – 0.1	2.0	Co
3	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 0.5; MnSO <sub>4</sub> – 0.1	2,5	Mn

Поверхности анодированных образцов анализировались на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S 4200 при увеличении до 10000 с присоединенным анализатором ESEM-50 Philips EDS. Было получено изображение электронов в обратном рассеянии и анализ дисперсии энергии.

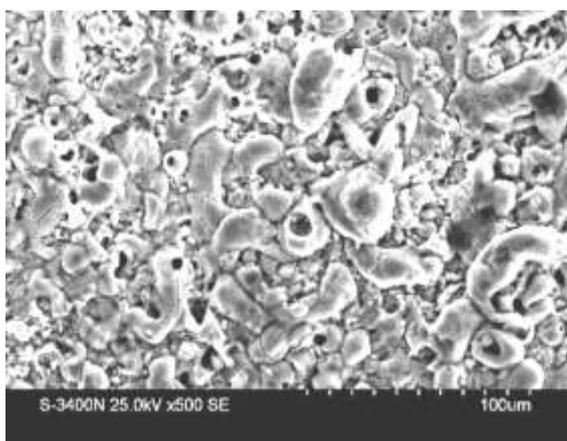
Рентгеновскую дифракцию проводили на дифрактометре Brucker AXS D8 с использованием Cu K $\alpha$ -излучения и Ni-фильтра. Полученные спектры анализировали с использованием базы данных CPDF PDF - 2/2001. Подверженность коррозии проверяли в свободных азрированных 2М растворах NaOH и Рингера (состав, моль · дм<sup>-3</sup>: NaCl - 0,15, KCl - 0,004, CaCl<sub>2</sub> - 0,004) путем сравнения значений потенциалов холостого хода (E<sub>пхх</sub>).

Приведенные потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). Исследования показали, что морфология поверхностных слоев зависит от приложенной плотности тока и состава оксидных покрытий.

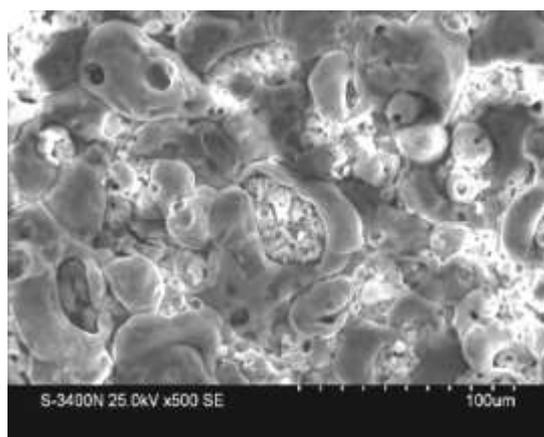
Размер округлых (кольцевидных) зерен, наблюдаемых для титана в дифосфатном электролите (рисунок 75, а), увеличивается для Co или Mn содержащих смешанных покрытий (рисунок 75, б, в), полученных при той же

плотности тока  $i = 2 \text{ А/дм}^2$ , но уменьшается при увеличении  $i$  до  $2,5 \text{ А/дм}^2$  (рисунок 75, г).

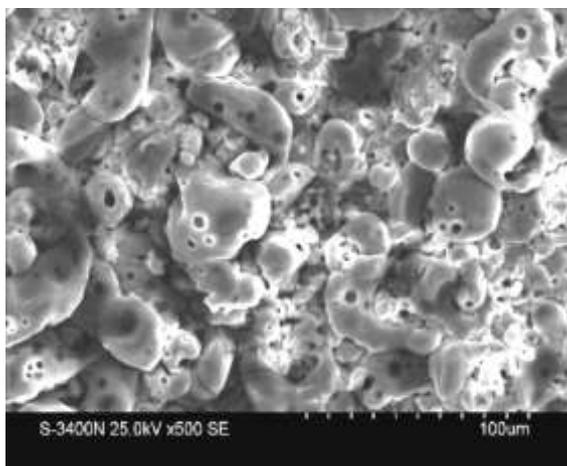
Видны микротрещины кольцевидных и игольчатых зерен (рисунок 75, а). Присутствие ионов Со значительно изменило внешний вид оксидного слоя (рисунок 75, б) из-за залечивания трещин и дефектов при введении легирующей примеси в поверхностные слои. С другой стороны, влияние плотности тока можно увидеть в случае образования слоя в растворе, содержащем Мп (рисунки 75, в и 75, г). Также наблюдалась структура, состоящая из кольцевидных зерен, заполненных мелкими зернами (рисунок 75, б). Размер мелких зерен немного уменьшается с увеличением  $i$  и, следовательно, с увеличением содержания Мп.



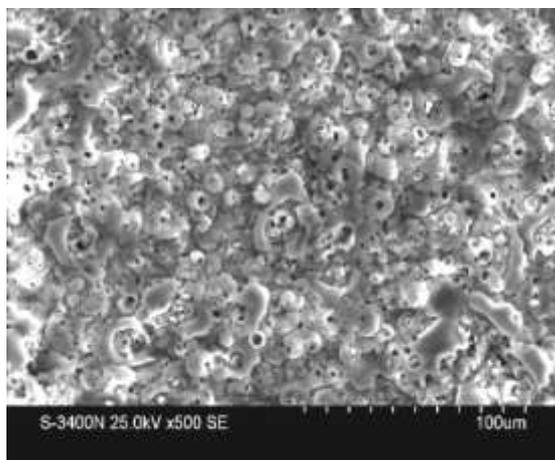
а



б



в

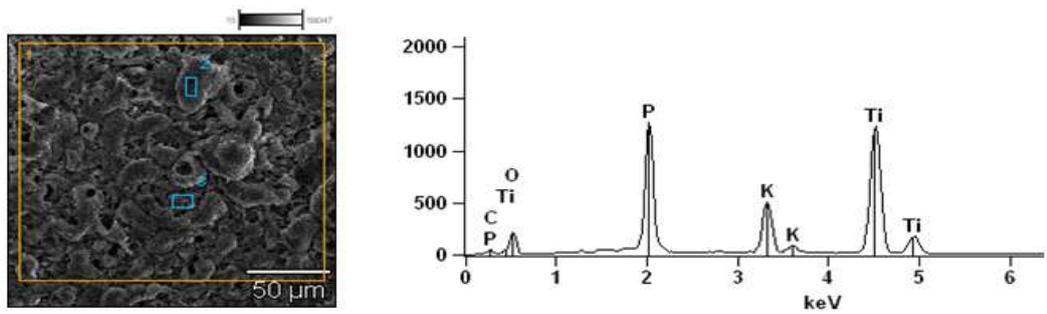


г

а – Со,  $i = 2 \text{ А/дм}^2$ ; б - Со,  $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$ ;  
в – Мп,  $i = 2 \text{ А/дм}^2$ ; г - Мп,  $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$

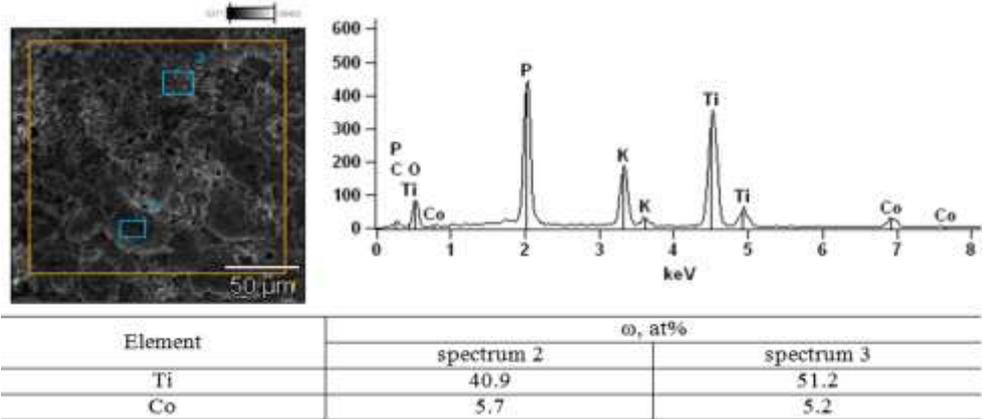
Рисунок 75 - Внешний вид поверхности Тi после обработки ПЭО кобальтом (а,б) и марганцем (в,г) при плотностях тока 2 – 2,5 А/дм<sup>2</sup>

Результаты исследования характеристических ЭДС спектров рентгеновских лучей, снятые с поверхности указывают на присутствие в слое других элементов, помимо Тi и О (рисунок 76).

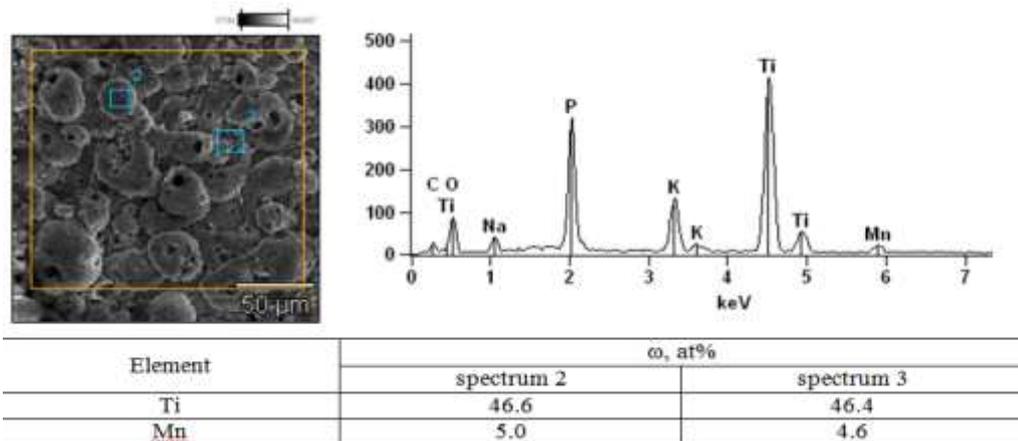


$\omega(\text{Ti})$ , at%: spectrum 2 – 49.5; spectrum 3 – 57.6

а



б

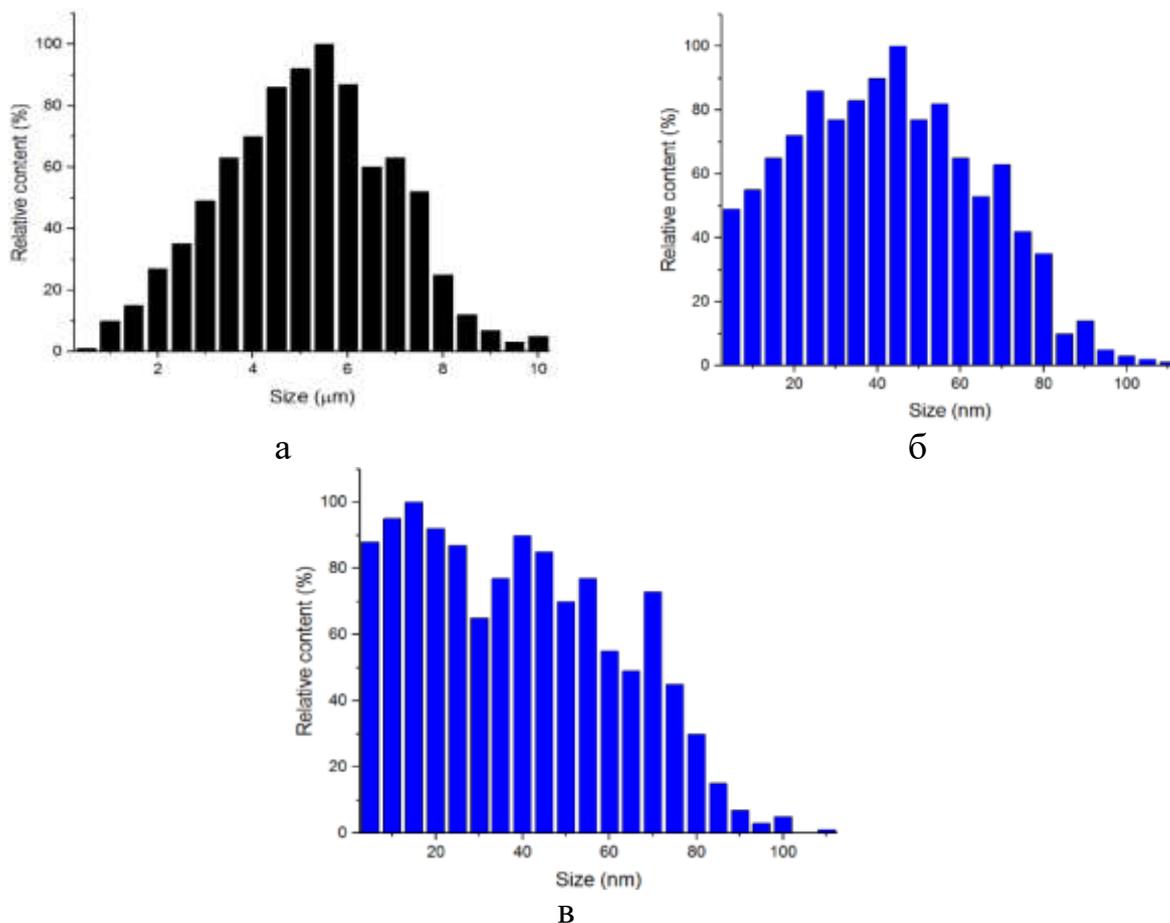


в

Рисунок 76 - Морфология поверхности, рентгеновские спектры, снятые с поверхности, и состав оксидных покрытий на холмах (спектр 2) и долинах (спектр 3)

Концентрация титана в поверхностных долинах образца, а (спектр 3), естественно, выше, чем на пиках (спектр 2) (рисунок 76, а). Для других оксидных систем эта разница не столь заметна, но в то же время содержание легирующих металлов на пиках (спектр 2) рельефа выше, чем во впадинах (спектр 3), как следует из рисунка 76 б, с.

На рисунке 77 представлена диаграмма распределения размеров зерен после ПЭО для титановых металлооксидных композитов.



а – Ti; б – Ti-Co; в – Ti-Mn

Рисунок 77 - Диаграммы распределения размеров зерен после ПЭО для титановых композитов ( $\pm 0,02$  нм)

Анализ результатов исследования размеров зерен показал, что средний размер зерен после ПЭО для титановых металлооксидных композитов в диапазоне 2-8 мкм (рисунок 77а), а для композиционных Ti-Co, Ti-Mn - до 80 нм.

#### 4.4 Проведение коррозионных испытаний в кислой, нейтральной и слабощелочной среде

Изучено коррозионное поведение образцов с покрытием в модельных СМИ разной агрессивности, а именно 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , подкисленный до pH 3 (i), подщелачиваемый до pH 11 (ii) и в 3% NaCl (pH 7). Метод поляризационного сопротивления, основан на анализе Tafel's анодных и катодных участков в диапазоне 200–300 мВ. Оценку коррозионной стойкости и каталитической активности покрытий сплавами проводили в растворах различной кислотности:

0,001 моль / дм<sup>3</sup> NaOH (pH 11), 0,001 моль / дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3) на фоне 1 моль / дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и в трехпроцентном растворе NaCl (pH 7).

Исследование коррозионной стойкости покрытий осуществляли способом поляризационного сопротивления, а также по итогам регистрации анодных и катодных кинетических кривых. Такие параметры, как плотность коррозионного тока  $i_{кор}$  идентифицировали методом экстраполяции в точке пересечения прямолинейных участков парциальных анодных и катодных поляризационных кривых в координатах  $lg i - \Delta E$  возле потенциала коррозии  $E_{кор}$ .

По экспериментально установленным значениям коррозионного тока по соотношению (50) рассчитывали глубинный показатель скорости коррозии  $k_h$ :

$$k_h = \frac{8,36k_e i_{кор}}{\rho}, \quad (50)$$

где  $k_e$  - электрохимический эквивалент металла или сплава, г / Кл;  $i_{кор}$  - плотность тока коррозии, А / м<sup>2</sup>;  $\rho$  - плотность металла или сплава, кг / м<sup>3</sup>.

Верификацию результатов коррозионных тестов осуществляли методом спектроскопии электродного импеданса (ISE) в среде 3% NaCl. ISE регистрировали в двухэлектродной ячейке на электродах площадью 1 см<sup>2</sup>, расположенных планарно на расстоянии 1 см друг от друга. Для измерений использовали электрохимический модуль Autolab-30 модели PGSTAT301N Metrohm Autolab, оснащен модулем FRA-2 (Frequency Response Analyzer) в интервале частот 10<sup>-2</sup> - 10<sup>6</sup> Гц. Управление модулем осуществляли с помощью программы Autolab 4.9 по стандартной процедуре с последующей обработкой массива данных в пакете Zview 2.0. Моделирование строения и состояния границ раздела фаз выполняли методом эквивалентных схем замещения.

Измерение микротвердости  $H_v$  наноструктурных покрытий из двойных и тройных сплавов проводили по общепринятой методике на приборе ПМТ-3М с нагрузкой 0,02-0,2 кг и временем выдержки 10 с.

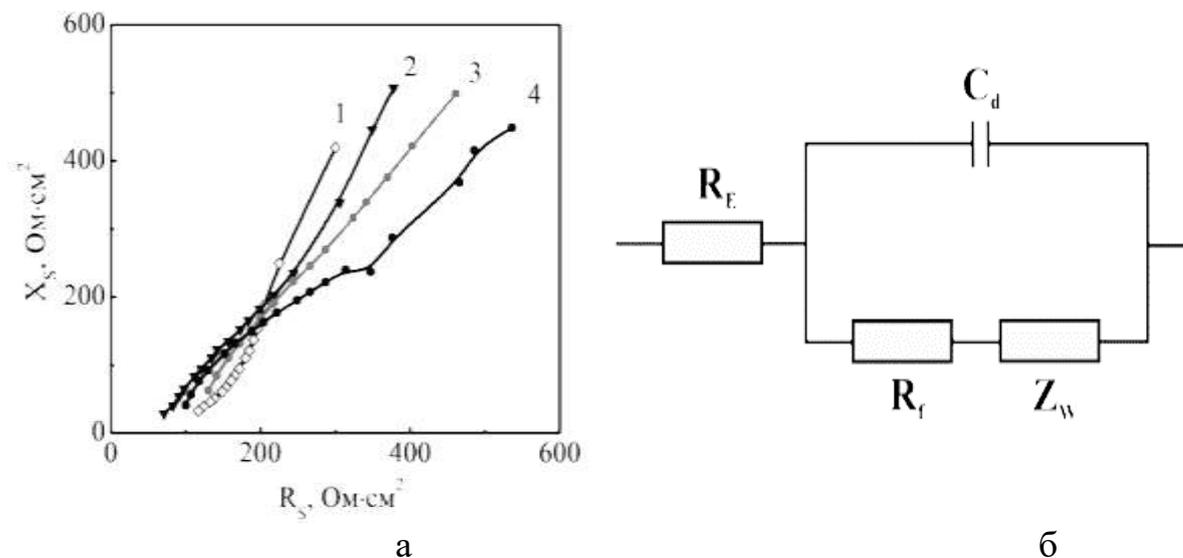
Микротвердость покрытий из бинарных и тернарных сплавов, а также материала образца определяли с помощью метода вдавливания алмазной пирамидки. Для этого использовали микротвердомер ПМТ-3, нагрузку  $P = 0,02-0,2$  кг, длительность выдержки 10 с. Опыт проводили после 24-часового старения нанопокровов при температуре 20°C. Значение определяли по формуле:

$$H_v = \frac{1854P}{d^2}, \quad (51)$$

где  $d$  - диагональ отпечатка пирамиды, мкм. Микротвердость измеряли минимум в 3 точках. Полученные данные усредняли. Рассчитанный доверительный интервал  $\pm 10$  мкм. Толщина наноконпозиционных покрытий 30-70 мкм.

Изучение коррозионного поведения композиционных сплавов титана с оксидными нанопокрововыми проведены с использованием импедансной спектроскопии с помощью автоматического моста Р-5083 в интервале частот

20–1·10<sup>5</sup> Гц. Исследование импеданса оксидных нанопокровтий  $Ti_nO_m M_xO_y$ , которые содержат переходные металлы (марганец, кобальт, никель, железо), проводили в среде 0,1 М NaCl по алгоритму, в котором использовали вспомогательные электродов либо из коаксиально расположенной Pt сетки, либо из коррозионностойкой стали X18H10T. Современные годографы импеданса для исследования смешанных металлооксидных комплексов имеют подобную геометрию: на больших частотах полученные экспериментальные точки представляют собой элементы полуокружности, на малых – возникает линейный участок, угол наклона которого около 45°, соответствующий импедансу Варбурга (рисунок 78 а).



а. 1 -  $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ ; 2 -  $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ ; 3 -  $Ti_nO_m \cdot Ni_xO_y$ ; 4 -  $Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$   
 б. эквивалентная электрическая схема оксидных покрытий

Рисунок 78 – Годографы импеданса и электрическая схема

Такой характер годографов позволяет описать металлооксидные системы эквивалентной схемой замещения (рисунок 78 б), содержащей элементы с конкретным физическим смыслом:  $R_E$  –сопротивление электролита,  $C_d$  на низких частотах соответствует емкости двойного электрического слоя, а параметрические элементы сопротивления  $R_f$  и  $Z_w$  отображают конечную скорость электрохимической реакции и диффузии, а также их взаимообусловленность. Сопротивление  $R_f$  обратно пропорционально токовому показателю коррозии, поэтому может быть использовано для установления коррозионной стойкости материалов. Определенный на основании  $R_f$  глубинный показатель коррозии  $k_h$  (таблица 17), указывает на наивысшую среди исследуемых оксидных систем коррозионную стойкость покрытия  $Ti_nO_m Co_xO_y$ . В то же время покрытия смешанными оксидами  $Ti_nO_m Mn_xO_y$  в ряду исследованных оказались наименее коррозионностойкими [114].

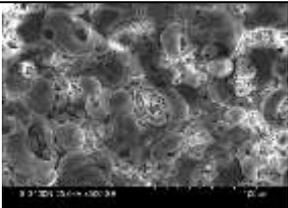
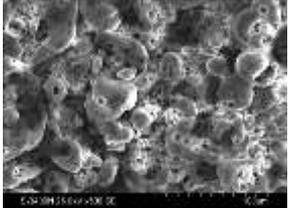
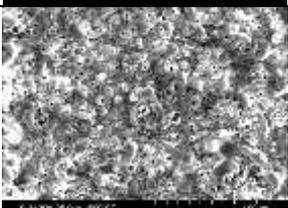
Таблица 17 – Показатели коррозии систем  $Ti_nO_m Mn(Co)_xO_y$  в растворе 0,1M NaCl

Коррозионная среда	Покрытие	Глубинный показатель коррозии $k_h \cdot 10^4$ , мм/год	Потенциал коррозии $E_{кор}$ , В
0,1M NaCl	$Ti_nO_m Mn_xO_y$	2,33	0,5
	$Ti_nO_m Co_xO_y$	0,99	0,159

Полученные результаты вполне закономерны и укладываются в рамки представлений о термодинамической стойкости металло-допантов и их оксидов.

Результаты коррозионных испытаний покрытий  $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$  и  $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$  в растворах Ринджера и 2 М растворе NaOH также свидетельствуют о максимальной коррозионной стойкости кобальтсодержащих систем, поскольку потенциалы коррозии образцов Ti,  $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$  наиболее положительны (таблица 18). Повышение концентрации сульфата марганца в электролите, следовательно, и содержания марганца в покрытиях приводит к снижению коррозионной стойкости таких оксидных систем. Химическое сопротивление покрытий, несомненно, связано со свойствами допанта, однако надо принять во внимание факт повышения их пористости и уменьшения размеров зерен.

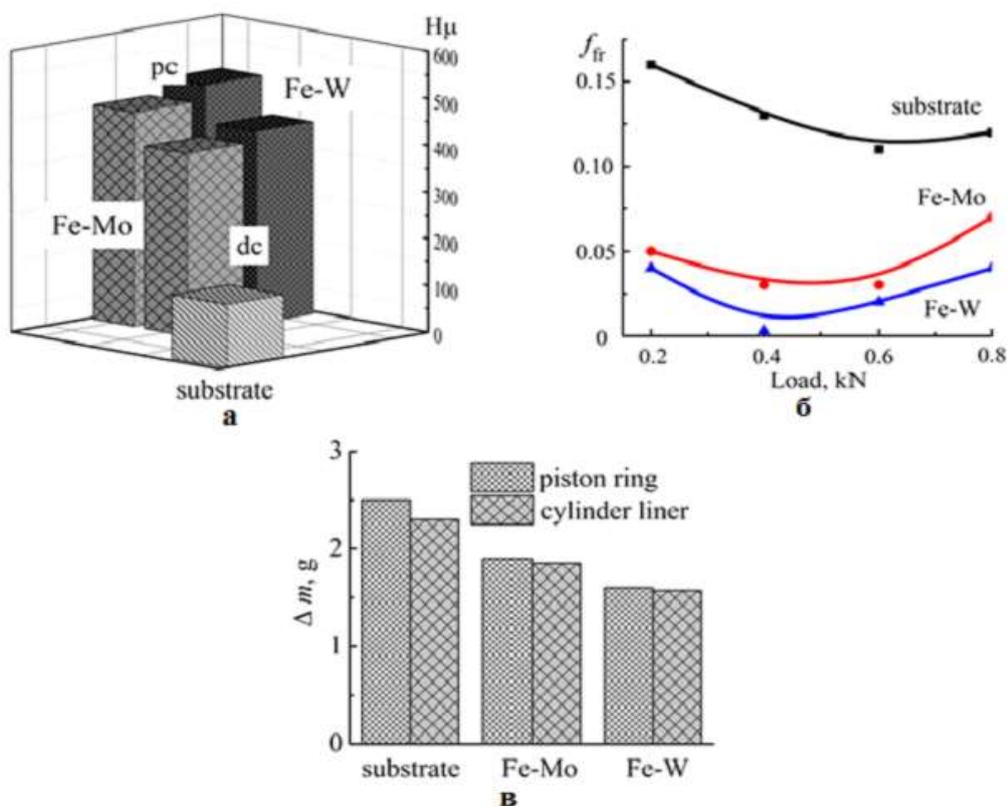
Таблица 18 – Показатели коррозии образцов со смешанными оксидными покрытиями

Оксидная система	Состав электролита формовки, моль/дм <sup>3</sup>	Микрофотографии поверхности $\times 1000$	Потенциал коррозии $E_{кор}$ , В	
			2M NaOH	Раствор Ринджера
$Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$	$K_4P_2O_7 - 1$ $CoSO_4 - 0,1$		0,6	0,9
$Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$	$K_4P_2O_7 - 1$ $MnSO_4 - 0,05$		0,42	0,5
$Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$	$K_4P_2O_7 - 1$ $MnSO_4 - 0,1$		0,4	0,18

Таким образом, коррозионная стойкость, определённая методом переменного тока импеданса, указывает на высокие барьерные свойства покрытий, содержащих оксиды переходных металлов. Годографы импеданса и эквивалентная схема замещения исследуемых металлооксидных систем свидетельствуют, что скорость коррозии контролируется процессами переноса заряда и диффузии.

#### 4.5 Изучение физико-механических и трибологических свойств бинарных и тернарных композиционных систем

Микротвёрдость покрытий электролитическими сплавами Fe-W на малоуглеродистой стали в 3,0-4,0 раза выше, а на чугуна СЧ 18 в 4,5-4,7 раза выше показателей основного металла. Использование электролитов на основе цитрата Fe (III) и электролиз, проводимый при рекомендованных значениях pH и плотности тока, позволяют формировать однородные покрытия, обладающие высокой адгезией к материалу основы с минимальным содержанием нежелательных примесей, которые могут ухудшить показатели твёрдости электролитические сплавы. Микротвёрдость композиционных покрытий Fe-Mo-MoO<sub>2</sub>, нанесенных на постоянном токе, в 4 раза выше, чем у материала подложки (литье из серого чугуна) (рисунок 79 а). Подобные явления можно объяснить составом покрытий и особенностями морфологии, сформировавшимися при электроосаждении. Очевидно, что режим электролиза влияет на микротвёрдость покрытий.



а - микротвёрдость, б - коэффициент трения, в – износостойкость

Рисунок 79 - Механические характеристики композитов на основе Fe-Mo(W)

Установлено, что тернарные Fe-Co-W покрытия, нанесенные в импульсном режиме, характеризуются высокими показателями микротвердости за счет высокого содержания легирующих компонентов, более совершенного рельефа поверхности и меньшего количества адсорбированных примесей. Наименьший коэффициент трения и высокие антифрикционные свойства при всех значениях ступенчатой нагрузки в исследованном интервале имеют тернарные сплавы Fe-Co-W с содержанием вольфрама 20,0 мас.% (в пересчете на металл).

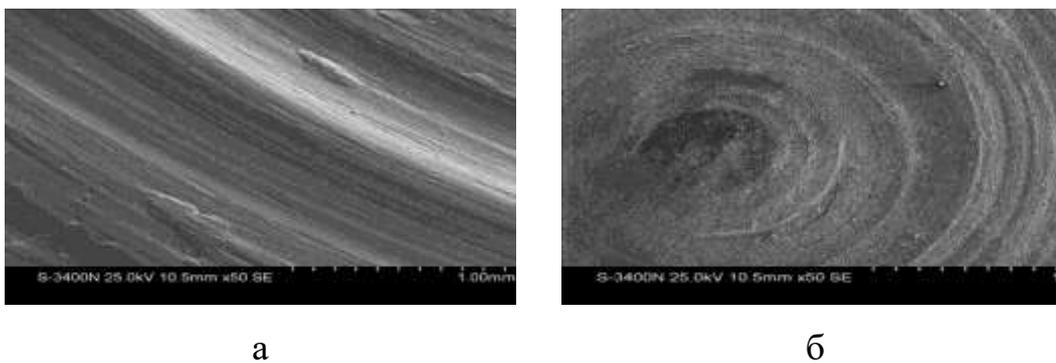
При исследовании сопряженных пар трения "поршневое кольцо - гильза цилиндра" установлено, что покрытия Fe-Co-W имеют характеристики износостойкости, превышающие износостойкость как стали, так и бинарного сплава Fe-W, где  $\Delta m$  - изменение массы образцов во время испытаний. Следовательно, покрытия Fe-Co-W имеют наименьший износ, что согласуется с данными антифрикционных характеристик и показателей микротвердости для многокомпонентных электролитических сплавов железа с молибденом и вольфрамом. Анализ полученных результатов позволяет рекомендовать покрытия многокомпонентными сплавами железа и кобальта с вольфрамом для упрочнения поверхностей из низколегированных сталей и серых чугунов, что позволит существенно повысить их характеристики в условиях эксплуатации.

Таким образом, композиты из сплава железа и молибдена, примененные в режиме импульсного электролиза, характеризуются более высокими показателями микротвердости за счет более высокого содержания легирующих компонентов, более совершенного рельефа поверхности и меньшего количества адсорбированных примесей, как было установлено для подобных покрытий. В то же время композиты Fe-W-WO<sub>2</sub> характеризуются более высокой микротвердостью по сравнению с молибденсодержащими из-за наличия вольфрама, а также более высоким содержанием оксидной фазы упрочнения в покрытиях.

Исследования зависимости коэффициента трения и склонности соответствующих материалов к задирам при ступенчатом нагружении показали, что значение исследуемых покрытий в 3,0-4,0 раза ниже, чем у чугуна и свидетельствует о высоких антифрикционных свойствах формируемых покрытий. Кроме того, особенности морфологии катодных отложений и их пористость являются дополнительными факторами улучшения антифрикционных свойств за счёт дополнительного удержания смазочных материалов в полостях и порах покрытий.

Установлено, что электролитические композиционные покрытия Fe-Mo (W) -WO<sub>2</sub>, полученные в предложенных режимах электролиза, имеют хорошую адгезию с покрываемой поверхностью и сохраняют ее при различных механических и термических воздействиях (нагрев до 150–200 °С).

Результаты экспериментальных исследований методом Callotte тестирования систем Ti, Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub> M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> позволили выдвинуть гипотезу о том, что оксидные нанопокрывания имеют хорошую адгезию, потому что не отслаиваются от поверхности подложки как при воздействии нагрузки с алмазным абразивом (рисунок 80 а), так и на участках сквозного разрушения (рисунок 80 б).

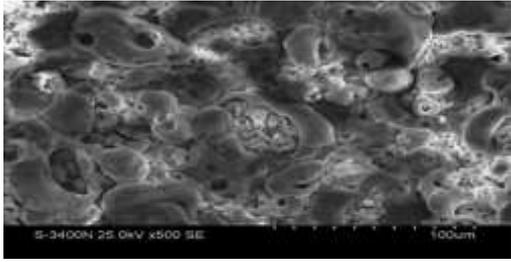


а - в зоне абразивного износа; б - сквозного разрушения покрытия

Рисунок 80 – Микрофотографии поверхности образца  $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$  после тестирования по методу Callotte (x50)

Наиболее показательной является устойчивость к абразивному износу смешанных оксидных систем  $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$  (таблица 17), полученных из дифосфатного электролита в режиме ПЭО. Даже при толщине покрытия 26 мкм достигается снижение скорости истирания шариком с алмазной крошкой благодаря двум обстоятельствам: равномерному распределению кобальта по толщине покрытия, а также глобулярно-трубчатой структуре и сферической форме агломератов зёрен (таблица 17).

Таблица 19 – Характеристики покрытия  $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$

Состав покрытия, масс. %	Микрофотография поверхности x1000	Толщина покрытия, мкм	Скорость абразивного износа, $\Delta l / \Delta t$ , мкм/ч
Ti – 39,02 Co – 2,11 O – 48,22 P – 7,95 остальное – калий		26	0,75

Механические свойства ПЭО-покрытий на сплавах титана зависят от их состава и морфологии поверхности, причём скорость абразивного износа снижается с уменьшением размера зерна.

В свою очередь, изменение состава электролитов и режимов электролиза позволяют управлять содержанием оксидообразующих элементов и структурой сложных металлооксидных систем, а, следовательно, и их функциональными свойствами.

Повышение концентрации лигандов в растворе при фиксированном содержании катионов  $Fe^{3+}$  и / или  $Co^{2+}$  ожидаемо приводит к возрастанию pH электролита. Соответствующее депротонирование лигандов, которое происходит с подщелачиванием раствора, способствует образованию более

прочных комплексов и моно-оксометаллатов, что, в свою очередь, повышает вероятность образования электродноактивных частиц, из которых металлы и сосаждаются в сплав.

Установлено, что на состав и морфологию, а, следовательно, и свойства покрытий влияют не только концентрации сплавообразующих компонентов и их соотношение, но и содержание лигандов в электролите, а именно их недостаток или избыток относительно суммарной концентрации комплексообразователей. С увеличением концентрации лиганда покрытия обогащаются высокотемпературным компонентом, поэтому рациональный выбор концентраций компонентов электролита, их соотношение и рабочих интервалов рН основывается на учете всей совокупности ионных равновесий в водных растворах.

Применение импульсного тока для осаждения сплавов имеет несколько взаимосвязанных факторов влияния: во-первых, повышение плотности тока в импульсе относительно гальваностатического режима создаёт условия для достижения наиболее отрицательных потенциалов восстановления вольфрама. Во-вторых, прерывание поляризации во время паузы создаёт условия для более полного протекания возникающих химических реакций в приповерхностных слоях, стадий диффузии, адсорбции / десорбции электродноактивных частиц и продуктов электрохимических реакций, которые являются составляющими общего катодного процесса. Кроме того, во время паузы, возможно, не только протекание химического восстановления промежуточных оксидов тугоплавкого металла адсорбированными атомами водорода, но и релаксация осадков и поверхностная диффузия зародышей, дислокаций и т.п., обеспечивающих получение качественных катодных осадков [115].

### **Выводы по разделу**

Отработана технология получения нанокристаллических покрытий двойными сплавами Fe-W, Ti-Co и Ti-Mo с повышенными трибологическими, антикоррозионными и каталитическими свойствами с исследованием влияния режимов осаждения (стационарный, импульсный) на размеры нанокристаллов, а также определены их основные кинетические характеристики.

Показано, что бинарные электролитические сплавы представляют собой тонкие нанокристаллические соединения с фазовым составом, который представляет собой твердый раствор вольфрама в  $\alpha$ -Fe. Рентгенограммы тройных сплавов Fe-Co-W отражают аморфно-кристаллическую структуру, содержащую фазы  $\alpha$ -Fe, интерметаллических соединений  $Fe_7W_6$ ,  $Co_7W_6$ .

Совокупность полученных результатов свидетельствует о целесообразности использования электролитических покрытий Fe-W и Fe-Co-W в парах трения, особенно при условии нанесения покрытий на контактные поверхности сопряжённых деталей. Синтезированные тройные композиционные сплавы проявляют повышенную антикоррозионную стойкость в средах и растворах различной кислотности по сравнению с материалом подложки. Экспериментально установленные значения коэффициента коррозии

позволяет рекомендовать их как перспективные материалы для антикоррозионной защиты в агрессивных средах.

Предлагаемые электролитические сплавы превышают микротвердость стальной подложки в 5–6 раз, а увеличение содержания вольфрама обеспечивает увеличение механических характеристик, физико-механические и трибологические свойства электролитических сплавов также растут за счет образования интерметаллических соединений и аморфная структура покрытий. Установлено, что тонкопленочные покрытия из тройных сплавов железа и кобальта-вольфрама могут эффективно использоваться для упрочнения поверхностей стали и чугуна, а также в технологиях ремонта для восстановления изношенных деталей из этих материалов с приданием поверхности с улучшенными физико-механическими и трибологическими свойствами и коррозионной стойкостью.

Оксидные слои, содержащие легирующие элементы, могут быть сформированы на Ti посредством анодной поляризации в режиме искрового разряда (при плотностях тока 2–2,5 А / дм<sup>2</sup>). Химический и фазовый состав, а также рельеф, микроструктура сформированных слоев могут изменяться путем модификации электролитов и изменения плотности приложенного тока. Оценена высокая коррозионная стойкость смешанных оксидных систем в щелочных и в растворах Рингера.

Смешанные оксидные покрытия характеризуются развитой поверхностью и высокой каталитической активностью в реакции превращения оксида углерода (II).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на основе широкого спектра экспериментальных исследований выявлены закономерности и механизмы формирования гетерогенных наносистем в хромовой матрице, бинарных и тернарных электролитических сплавах, смешанных оксидах, изучено влияние температуры, плотности тока, режимов осаждения на структуру, механические и коррозионные свойства нано-КЭП. Основные результаты работы состоят в следующем.

1. Отработана методика осаждения наноструктурированных композиционных покрытий на основе хрома электролитическим методом с использованием в качестве армирующей фазы углерода в виде углерода (11-100 нм) и диоксида кремния (5-50 нм) с контролируемой толщиной, составом и структурой. Показано, что количественным содержанием нанодисперсной фазы в хромовой матрице можно управлять, изменяя температуру и плотность тока: с повышением обоих параметров наблюдается увеличение концентрации нановключений.

2. Разработаны новые электролиты–суспензии оптимального состава, позволяющие формировать наноструктурированные КЭП Cr-SiO<sub>2</sub>-C с улучшенными физико-химическими свойствами. Установлено, что рассеивающая и кроющая способность разработанных электролитов-суспензий хорошо описывается в рамках модели Фарадея-Онзагера, эффективность которой, подтверждена методами оптической металлографии, рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии нанокomпозиционных покрытий Cr-SiO<sub>2</sub>-C.

3. Отработана технология синтеза нанокристаллических покрытий двойными Fe-W(Mo) и тройными Fe-Co-W сплавами, оксидных покрытий Ti-Co(Mo) с повышенными трибологическими, антикоррозионными и каталитическими свойствами с исследованием влияния режимов осаждения (стационарный, импульсный) на размеры нанокристаллов. Установлено, что в нанокристаллических покрытиях из двойных Fe-W(Mo), Ti-Co(Mo) и тройных Fe-Co-Wo сплавов, осажденных электролитическим методом, увеличение плотности тока влияет на уменьшение размеров кристаллов и формирование аморфно-кристаллической структуры.

4. Гравиметрические и потенциостатические исследования коррозионной стойкости полученных нано-КЭП в 3%-ном растворе NaCl показали, что коррозионно-электрохимические характеристики покрытий из двойных и тройных композиционных систем зависят от содержания тугоплавкого компонента и режимов осаждения, а увеличение химической стойкости в кислой среде обусловлено образованием на поверхности кислых оксидов вольфрама. Разработанные покрытия могут эффективно использоваться для упрочнения поверхностей стали и чугуна, а также для восстановления изношенных деталей с приданием поверхности улучшенных физико-механических и трибологических свойств.

К основным достижениям диссертационной работе можно отнести:

Впервые проведено комплексное исследование процессов формирования микроструктуры и физико-химических свойств, композиционных покрытий на основе хрома структурированных наноразмерными частицами (C, SiO<sub>2</sub>), а также нанокристаллических покрытий из двойных Fe-W(Co), Ti-Co(Mn) и тройных Fe-Co-W систем, полученных электрохимическим методом.

Разработан новый подход регулирования размеров кристаллов в бинарных Fe-W(Co), Ti-Co(Mn) и тернарных композитных Fe-Co-W системах основанный на вариации плотности тока и режимов формирования многокомпонентных покрытий.

Впервые установлен механизм совместного осаждения железа с вольфрамом и железа с молибденом в наноструктурный сплав и обосновано влияние состава электролитов и режимов осаждения на содержание компонентов, морфологию, структуру, свойства и эффективность процесса электроосаждения покрытий Cr-SiO<sub>2</sub>-C, Fe-W (Co), Ti-Co(Mn), Fe-Co-W.

На основе количественного анализа экспериментальных данных по кинетике окисления, а также по результатам испытаний физико-механических свойств (микротвердости и трибологии) предложена феноменологическая модель для описания формирования микроструктуры наноконпозиционных покрытий, полученных на подложке из стали Ст3, AISI304 и 17Г1С.

На основе представленных теоретических и экспериментальных исследований предложен состав наноструктурированных композиционных покрытий на основе хрома, а также нанокристаллических покрытий из сплавов железо-вольфрам и железо-кобальт для антикоррозионной защиты поверхностей из углеродистых Ст3 и конструкционных AISI304 и 17Г1С сталей для улучшения функциональных свойств в нейтральных и щелочных средах.

По результатам исследований был разработан новый электролит получен на полезную модель «Электролит для нанесения нанопокровтий сплавом железо-вольфрам» (патент РК № 3440 от 11.11.2019)

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Padgurskas J., Snitka V., Jankauskas V., Andriušis A. Ultrasonic actuators for nanometre positioning // *Wear*. – 2019. Vol. 17, № 7 - P. 260 - 652.
- 2 Алферов Ж.Н., Асеев А.Л., Гапонов С.И. и др Наноматериалы и нанотехнология // *Микросистемная техника*. 2003, №8, С. 3-13.
- 3 Ilie F. Tribotechnical materials science and tribotechnology // *Tribology*. – 2021. Vol. 6 - 39, 774 p.
- 4 Белая книга по нанотехнологиям / под ред. З.А. Мансурова, М.Т. Габдуллина, М.М. Муратова, М. Нажипкызы // Алматы: Қазақ университеті, 2021. - 340 с.
- 5 Vickerman J. C., Gilmore I. S. *Surface Analysis: The Principal Techniques* / Wiley, Chichester, 2019. - P. 423-428.
- 6 Медведев ИМ., Старцев О.В. Исследование сезонной неэквивалентности коррозионной агрессивности атмосферы с использованием микромеханических свойств стали Ст3 // *Коррозия: материалы, защита*. 2020. №5. С. 1-4.
- 7 Курс М.Г., Каримова С.А., Махсидов В.В. Сравнение коррозионной стойкости деформируемых алюминиевых сплавов по результатам натурных и натурно-ускоренных испытаний под навесом // *Вопросы материаловедения*. 2020. Т. - 1. С. 182-190.
- 8 Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мофа Н.Н. Синтез и технологии наноструктурированных материалов. Алматы: Қазақ университеті, 2012 - 316 с.
- 9 Kowalewski P., Portasiak A., Wieleba W., in *Proceedings of the 12th International Conference on Seals and Technology of Sealing Machines and Devices /2010 Wroclaw, Kudowa Zdroj: Politechniki Wroclawskiej*, 78 p.
- 10 Dobrowolska A., Wieleba W. *Tribology of Manufacturing Processes* // *Tribologia*. – 2021. Vol. 14, №13. - 45 p.
- 11 Padgurskas J., Snitka V., Jankauskas V., Andriušis A. The decrease of the coefficient of friction and wear are characteristics of the selective transfer phenomenon // *Wear*. - 2019. Vol. 5, № 7. - P. 153 - 160.
- 12 David L. McDowell. Simulation-assisted materials design for the concurrent design of materials and products // *Journal of The Minerals*, 2021. Vol 59, № 9, - P 21–25.
- 13 Dong X., Oganov A.R., Brazhkin V.V., Wang Q, Zhang J, Davari M, Zhou X.-F., Wu F., and Zhu Q. Boron oxides under pressure: Prediction of the hardest oxides. // 2019. *Phys. Rev. B*. 98, 174 p.
- 14 Yar-Mukhamedova G. N. Sakhnenko, M.Ved', I. Yermolenko Research on the improvement of mixed titania and Co (Mn) oxide nano-composite coatings // *Global Conf. on Polymer and Composite Materials*. Japan: Kitakusu, 2019. - P 69-74.
- 15 Ved M., Sakhnenko N., Yermolenko I., G. Yar-Mukhamedova. Composition and Corrosion Behavior of Iron-Cobalt / *Chemico-Technological Journal*. 2021 - Vol.8, №5 - P 147-160.

16 Yar-Mukhamedova G., Ved M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum / *Applied Surface Science*, 2018 P. 298-307.

17 Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies/ Yar-Mukhamedova G., Sakhnenko N., Ved' M. et. al. // *Applied Surface Science* - 2017- V.421-P.68-76.

18 Мансуров З.А., Захидов А.А., Нажипкызы М., Смагулова Г.Т., Султанов Ф.Р. Углеродные наноматериалы. Алматы: Қазақ университеті, 2017. - 306 с.

19 Drozdov P., Eremets M. I., Troyan I. A., Ksenofontov V., Shylin S. I., Conventional superconductivity at 203 kelvins at high pressures in the sulfur hydride system. 2020 *Nature* 525, P. 73–76.

20 Le Guyadec F., Génin X., Bayle J. P., Dugne O., Duhart-Barone A., Ablitzer C. Pyrophoric behaviour of uranium hydride and uranium powders // *Nucl. Mater.* - 2020. – Vol 6, № 8. -P. 294 – 302.

21 R. Orr, H. Godfrey, C. Broan, D. Goddard, G. Woodhouse, P. Durham, A. Diggle, J. Bradshaw. Kinetics of the reaction between water and uranium hydride prepared under conditions relevant to uranium storage // *Alloys Compd.* - 2020. – Vol 3, № 15. -P. 856 – 901.

22 Bilić, A., Gale, J. D., Gibson, M. A., Wilson, N., & McGregor, K. Prediction of novel alloy phases of Al with Sc or Ta. // *Scientific Reports.* - 2019. – Vol 2, № 2. -P. 56 – 71.

23 David L. McDowell. Simulation-Assisted Materials Design for the Concurrent Design of Materials and Products // *Symposium JJ – Combinatorial and Artificial Intelligence Methods in Materials Science.* – 2019. - Vol. 804. - P. 21-28.

24 Le Ferrand H. Multi-material 3D printing produces expandable microlattices // *Data-Centric Science for Materials Innovation.* - 2018. - Vol. 43. № 9, – P. 649-650

25 Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению пер. с англ. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. - 438 с.

26 Технологические процессы в техническом сервисе машин и оборудования: учебное пособие / И.Н. Кравченко, А.Ф. Пузряков, В.М. Корнеев [и др.]. — Москва: ИНФРА-М, 2017. — 346 с.

27 Rajagopalan A., Xiang Li, Krishna R. The application of Principal Component Analysis to materials science data // *Applied Catalysis A: General.* - 2019.- Vol. 4. №1, p. 103.

28 Ward, L., Aykol, M., Blaiszik, B., Foster, I., Meredig, B., Saal, J., & Suram, S. Strategies for accelerating the adoption of materials informatics. // *Electrochem.* – - 2018. - Vol. 43. № 19, -P. 683 - 689.

29 Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E.J. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals // *Electrochem.* – 2021. -Vol. 8. № 1, P. 491 - 520.

30 Сарсенбинов Ш.Ш., Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш. «Физические основы формирования структуры композиционных материалов с заданными свойствами». // Монография. КазНУ им аль-Фараби, Алматы, 2006 . 404 стр. 7.

31 León E.J., Koleva D.A., Jonkers H.M., Mol J.M.C., Terryn H. Electrochemical behavior of low-carbon steel within MIC-induced corrosion //EUROCORR 2018. - Vol. 7. № 16, P 91 - 93.

32 Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Coupled, simultaneous displacement and dealloying reactions into Fe–Ni–Co nanowires for thinning nanowire segments // Wear. 2019 - Vol. 5. № 10, P 917 - 923.

33 Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2019. №1 (34). С. 3-33.

34 Falcón J.M., Sawczen T., Aoki I.V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for active anticorrosion coatings //EUROCORR. 2019 - Improving materials durability: from cultural heritage to industrial applications. 2019. - P. 901–906.

35 Yar-Mukhamedova G., Ved M., Sakhnenko N. Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies // Applied Surface Science – 2017. – Vol. 6. № 1, P. 68–76.

36 Firouzi A., Bianco A., Montesperelli G. Self healing organic coatings on aluminium alloy //EUROCORR - Improving materials durability: from cultural heritage to industrial applications. 2020 - Vol. 7. № 6, P. 51–56.

37 Vastra M., Salvin P., Roos C. MIC on bridge-building carbon steel in a tropical/Amazonian environment // EUROCORR - Improving materials durability: from cultural heritage to industrial applications. 2020. 2014 - 368 p.

38 Азаренков, Н.А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения. Особенности современного наноструктурного / под ред. Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Изд. 1-е, перер. и доп. - М.: КД Либроком, 2019. - 258с.

39 Мансуров З.А., Приходько Н.Г., Савельев А.В.. Образование ПЦАУ, фуллеренов, углеродных нанотрубок и сажи – Алматы: Қазақ университеті, 2012. – 383 с.

40 Волков, Г.М. Объемные наноматериалы: учебное пособие для вузов / под ред. Г.М. Волкова. – Изд. 4-е, перер. и доп. - М.: КноРус, 2019. - 168 с.

41 Волков, Г.М. Объемные наноматериалы: учебное пособие для вузов / под ред Г.М. Волков. - М.: КноРус, 2019. - 352 с.

42 Воронов, В.К. Свойства и применение наноматериалов: Учебное пособие для вузов / под ред. В.К. Воронов, Д. Ким, А.С. Янющкин. - Изд. 4-е, перер. и доп. – М.: ТНТ, 2019. - 220 с.

43 Годымчук, А.Ю. Экология наноматериалов: Учебное пособие для вузов / под ред. А.Ю. Годымчук, Г.Г. Савельев, А.П. Зыкова. – Изд. 2-е, перер. и доп. – М.: Бином, 2021. - 272 с.

44 Мансуров З.А., Смагулова Г.Т. Синтез наноматериалов методом горения растворов. Глава 9 коллективной монографии «Технологическое горение», Москва 2019. – 611 с.

45 Годымчук, А.Ю. Экология наноматериалов: Учебное пособие для вузов / под ред. А.Ю. Годымчук. . – Изд. 5-е, перер. и доп. - М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2020. - 272 с.

46 Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии: Учебное пособие для вузов / под ред. А.И. Гусев. . – Изд. 2-е, перер. и доп. - М.: Физматлит, 2021. - 416 с.

47 Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии: Учебное пособие для вузов / под ред. А.И. Гусев. – Изд. 3-е, перер. и доп. - М.: Физматлит, 2018. - 416 с.

48 Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы: Учебное пособие для вузов / под ред. А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. . – Изд. 7-е, перер. и доп. – М.: Инфра-Инженерия, 2019. - 456 с.

49 Колмаков, А.Г. Основы технологий и применение наноматериалов: Учебное пособие для вузов / под ред. А.Г. Колмаков, С.М. Баринов, М.И. Алымов. – Изд. 1-е, перер. и доп. - М.: Физматлит, 2021. - 208 с.

50 Криворучко, С.В. Объемные наноматериалы: Учебное пособие для вузов / под ред. С.В. Криворучко. . – Изд. 2-е, перер. и доп. - М.: КноРус, 2021. - 168 с.

51 Мальцев, П.П. Наноматериалы. Мировые достижения: Учебное пособие для вузов / под ред. П.П. Мальцев. – Изд. 5-е, перер. и доп. - М.: Техносфера, 2020. - 432 с.

52 Bonaccorsi L., Calabrese L., Capri A., Gulli G., Proverbio E. Assessment of corrosion performances of cerium based silane-zeolite coatings on AA6061 substrate //EUROCORR 2022 - Improving materials durability: from cultural heritage to industrial applications. 2022. - 767 p.

53 Раков, Э.Г. Неорганические наноматериалы: Учебное пособие для вузов / под ред. Э.Г. Раков. – Изд. 6-е, перер. и доп. – Изд. 3-е, перер. и доп. - М.: БИНОМ. ЛЗ, 2021. - 477 с.

54 Раков, Э.Г. Неорганические наноматериалы: Учебное пособие для вузов / под ред. Э.Г. Раков. – Изд. 2-е, перер. и доп. - М.: Бином, 2020. - 300 с.

55 Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах: Учебное пособие для вузов / под ред. Э. Родунер. – Изд. 1-е, перер. и доп. - М.: Техносфера, 2021. - 352 с.

56 Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах: Учебное пособие для вузов / под ред. Э. Родунер. – Изд. 1-е, перер. и доп. - М.: Техносфера, 2020. - 367 с.

57 Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: Учебное пособие для вузов / под ред. Д.И. Рыжонков. . – Изд. 3-е, перер. и доп. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2018. - 149 с.

58 Рыжонков, Д.И. Наноматериалы. Учебное пособие для вузов / под ред. Д.И. Рыжонков. – Изд. 2-е, перер. и доп. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2021. - 63 с.

59 Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: Учебное пособие для вузов / под ред. Д.И. Рыжонков, В.В. Левина. – Изд. 1-е, перер. и доп. - М.: Бином, 2021. - 256 с.

60 Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: Учебное пособие для вузов / под ред. Д.И. Рыжонков и др. – Изд. 3-е, перер. и доп. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2021. - 365 с.

61 Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: Учебное пособие для вузов / под ред. Д.И. Рыжонков, В.В. Левина. – Изд. 2-е, перер. и доп. – Изд. 2-е, перер. и доп. - М.: Бином, 2020. - 365 с.

62 Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: Учебное пособие для вузов / под ред. Д.И. Рыжонков, В.В. Левина. – Изд. 1-е, перер. и доп. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2020. - 365 с.

63 Суздаев, И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов: Учебное пособие для вузов / под ред. И.П. Суздаев. – Изд. 3-е, перер. и доп. – Изд. 2-е, перер. и доп. - М.: КД Либроком, 2019. - 592 с.

64 Мансуров З.А., Дмитриев Т.П., Алиев Е.Т., Даулбаев Ч.Б. Аддитивные технологии (3D принтинг): моногр. Қазақ университеті. — ISBN: 978-601-04-3092-1. — 2017. — 192 с.

65 Суздаев, И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов: Учебное пособие для вузов / под ред. И.П. Суздаев. – Изд. 2-е, перер. и доп. - М.: КД Либроком, 2021. - 489 с.

66 Цао, Гочжун Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / Цао Гочжун, Ин Ван; Пер. с англ. А.И. Ефимова, С.И. Каргов , англ. - М.: Научный мир, 2021. - 520 с.

67 Нарівський О. Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.14 / Нарівський Олексій Едуардович. – Львів, 2019. – 209 с.

68 Narivs'kyi O.E. Micromechanism of corrosion fracture of the plates of heat exchangers // Materials Science. - 2018. – Vol. 43. № 1, – P. 124-132.

69 Narivs'kyi O.E. Corrosion fracture of platelike heat exchangers // Materials Science. – 2019. - Vol. 41. № 1, – P. 122-128.

70 Podlaha E.J., Landolt D. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals // Electrochem. - Vol. 1. № 5, P. 1672–1680.

71 Pistorius P. C. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate // Corrosion Science. – 1992. – Vol. 33. № 12, – P. 1885-1897.

72 Pistorius P. C. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel // Corrosion Science. – 1992. – Vol. 36. № 3, – P. 525-538

73 Moretti G. Pitting corrosion behaviour of superferritic stainless steel in waters containing chloride // Materials and Corrosion. – 2021. – Vol. 44. № 1, – P. 24-30.

74 Dutta R. S. The sensitization and stress corrosion cracking of nitrogen-containing stainless steels // Corrosion Science. – 2021. - Vol. 34, № 1, –P. 51-60.

75 Gehrke J. Qualification of stress and test methods for use in combined fatigue algorithms for riveted joints //EUROCORR 2019 - Improving materials durability: from cultural heritage to industrial applications. – 2019. – P. 135-140.

76 Jargelius-Pettersson R.F. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 41. № 8, – P. 1639-1664.

77 Schmuki P. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion // Corrosion Science. – 2020. – № 47. – P. 1239-1250.

78 Web E. G. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel. II. Detection of local pH, sulfide and thiosulfide // Journal of Electrochemical Society. – 2020. – № 149. – P. 280-285.

79 Хабибуллина, З. В. Основные функциональные свойства внутренних слоев ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т / З. В. Хабибуллина, Чан Ван Туан, А. Г. Ракоч // Инновационные материалы и технологии - 2022: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 23-24 марта 2022 г. - Минск: БГТУ, 2022. – С. 401-403.

80 Pardo A. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steel-combining effects of Mn and Mo additions // Corrosion Science. – 2018. – № 50. – P. 1796-1806.

81 Narivskyi A.E. Determination of pitting resistance steel AISI304 became in chloride-containing environment which are in work of type heat exchangers // Physicochemical mechanics of materials. – 2019. - 50 – P. 136-140.

82 Narivskyi O.E. Influence of the heterogeneity AISI321 on its pitting in chloride-containing media // Materials Science. – 2020. – Vol. 43, Issue 2. – P. 256-264.

83 Нарівський О. Е. Оцінка стійкості сплаву 06ХН28МДТ до пітингової та щільної корозії в хлоридовмісних середовищах // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2020. – № 2. – С. 45-53.

84 Narivskyi O. E. Criteria of estimation of pitting resistance of non-rusting steels AISI304, 08X18N10 which use for the production of type heat exchangers // Физко-химическая механика материалов. Специальный выпуск. – 2019. – № 6. – P. 172-177.

85 Narivskyi O. E. Pitting resistance of 06KH28MDT alloy in chloride-containing media // Materials Science. – 2019. – Vol. 44, Issue 4. – P. 573–580.

86 Беліков С. Б. Кінетика корозійних процесів сталей AISI 321 та 12X18N10T у нейтральних хлоридовмісних розчинах та швидкість їх корозії // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2021. – № 1. – С. 36-44.

87 Нарівський О. Е. Вплив хімічних елементів і структурної гетерогенності сталі AISI 321 на корозійне розчинення Cr, Ni та Fe у хлоридовмісних розчинах // Науковий вісник НЛТУ України. – 2019. – Вип. 24.2. – С. 164-172.

88 Нарівський О. Е. Кінетика корозійних процесів та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у слабокислих хлоридовмісних середовищах // Наукові нотатки. – 2021. – Вип. 31. – С. 214-220.

89 Нарівський О. Е. Закономірності корозійного розчинення та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у нейтральних хлоридовмісних розчинах // Наукові нотатки. – 2021. – Вип. 32. – С. 255-261.

90 Наривский А.Э. Коррозионные процессы и скорость роста питтингов сталей AISI 304 и 08X18H10T в модельных оборотных водах // Вісник Приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки. – 2021. – № 2. – С. 87–97.

91 Наривский А. Э. Характерные особенности селективного растворения питтингов на поверхности стали AISI 321 в модельных оборотных водах // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2019. – № 1. – С. 24-31.

92 Фрейман Л. И. Определение критического размера питтинга на нержавеющей стали // Защита металлов. – 1988. – Т. 24. № 4, – С. 614–617.

93 Белолипецкий В.М., Пискажова Т.В. Математическое моделирование процесса электролитического получения алюминия для решения задач управления технологией // Известия вузов. Цветная металлургия. - № 4. - 2013. с 59-63.

94 Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях //Авиационные материалы и технологии. 2019. - Т. 24. № 2. С. 68-73.

95 Nocedal J. Numerical Optimization – New York: Springer-Verlag, 2018. – р. 664.

96 Наривский А. Э. Влияние структуры сплава 06ХН28МДТ на его коррозионное поведение в окислительных средах // Коррозия. – 2021. – №2. – С. 33–40.

97 Наривский А. Э. Стойкость сплава 06ХН28МДТ к межкристаллитной коррозии в зависимости от его химического состава // Коррозия: материалы, защита. – 2020. – № 11. –С. 15–20.

98 Нарівський О.Е. Особливості селективного розчинення металів у пітінгах на поверхні сталі AISI304 // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2019. – № 11 Спеціальний випуск "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів". – С. 50–55.

99 Gutierrez de Sainz-Solabarria S. Estudio de la susceptibilidad de un acero inoxidable austenitico estabilizado con niobio al danado por tensocorrosion en medioH2S (SSC) y corrosion intergranular en otros medios agresivos // Deformación metálica. – 2018. – Vol. 226. № 6, P. 77–83.

100 Olefjord I. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels /I. Olefjord, L. Wegrelius // Corrosion Science. – 1996. – Vol. 38, № 7, P. 1203-1220.

101 Ved', M., Sakhnenko, N., Yermolenko, I., Yar-Mukhamedova, G., Atchibayev R / Composition and corrosion behavior of iron-cobalt-tungsten/ Eurasian Chemico-Technological Journal Issue 20 (2), 2018, P. 145-152.

102 Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Каракуркчи А.В., Яр-Мухамедова Г.Ш., Атчибаев Р. А., /Антикоррозионные свойства наноконпозиционных покрытий в аминных средах/ Вестник КазННТУ №3 (127) Алматы, Казахстан 2018 г., С 589 – 593.

103 Наривский А.Э., Субботин С.А., Беликов С.Б., Яр-Мухамедова Г.Ш., Атчибаев Р. А., / Влияние параметров оборотных вод, химического состава и структурной гетерогенности стали AISI304 на ее питтинговость/ Вестник КазННТУ №1 (131) Алматы, Казахстан 2019 г., С. 240 – 250.

104 Яр-Мухамедова Г.Ш., Атчибаев Р. А. Исследование морфологии и микротвердости антикоррозионных наноконпозиционных электролитических покрытий Cr-C-SiO<sub>2</sub>// Вестник КазННТУ № 5 (141) Алматы, Казахстан 2020 г., С. 340 – 348.

105 Кызырова А., Атчибаев Р. А. Исследование коррозионной стойкости наноконпозиционных электролитических покрытий на основе хрома// Сборник трудов III конференции студентов и молодых ученых «Химическая физика и наноматериалы» посвященной памяти Мансурова Б. З. Алматы, Казахстан. 2018.- с. 76

106 Яр-Мухамедова Г. Ш., Атчибаев Р. А. Исследование наноконпозиционных электролитических покрытий Cr-C-SiO<sub>2</sub> методом низковакуумного сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX // Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элeмi». – 2020. - Алматы, Казахстан. С. 189- 193.

107 Yar-Mukhamedova, G., Ved, M., Karakurkchi, A., Sakhnenko, N., Atchibayev R. Research on the improvement of mixed titania and Co (Mn) oxide nano-composite coatings // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. - Vol. 369, № 1, P. 120 - 131.

108 Яр-Мухамедова Г.Ш., Мукашев К. М., Мурадов А. Д., Атчибаев Р. А., /Модифицированный электролит для получения наноконпозиционных покрытий с улучшенными антикоррозионными свойствами / Intern. Conf. «Advanced technologies in research and education». Severodonetsk, Ukraine. 2018.- P. 24-25.

109 Ved', M., Sakhnenko, N., Yermolenko, I., Yar-Mukhamedova, G. Atchibayev R. Nano composition Ti-Co (Mn) coatings investigation / 18th International Sc. GeoConf. SGEM 2018. Vol. 19 (6.1). 2018.- P.307-315.

110 Atchibayev R., Mukashev K., Muradov A., Kyzyrova A., Aitbayev Z. Anti-corrosion properties of nanocomposite coatings in amine environments/18th International Sc. GeoConf. SGEM 2018. Vol. 19 (6.1). 2018.- P.39-47.

111 Яр-Мухамедова Г.Ш., Мукашев К. М., Мурадов А. Д., Атчибаев Р. А. Разработка рекомендаций по применению коррозионностойких нано-КЭП для защиты насосов воды ТЭЦ / International conference «Problems of corrosion protection of materials». Lvov, Ukraine. 2018. - P. 249-252.

112 Atchibayev R. Temirgaliyeva E. et al. Effect of deposition temperature on corrosion resistance of nano-CEC / 19th International Sc. GeoConf. SGEM 2019. Vol. 19 (6.1). 2019.- P.167-173.

113 Yar-Mukhamedov Y., Atchibayev R. Baisholanova K., Myrzakul S. «Computer simulation of composition coatings with set properties» / 19th International Sc. GeoConf. SGEM 2019. Vol. 19 (6.1). 2019.- P. 125-130.

114 Narivskiy A., Yar-Mukhamedov Y., Mukashev K., Muradov A. Investigation of electrochemical properties in chloride-containing commercial waters / 18th International Sc. GeoConf. SGEM 2018. Vol. 18 (6.1). 2018.- P. 267-275.

115 Sakhnenko, N., Yermolenko, I., Yar-Mukhamedova, G. Atchibayev R. A nano-coatings protective property in aminum environments / 18th International Sc. GeoConf. SGEM 2018. Vol. 18 (6.1). 2018.- P. 297-303.

"УТВЕРЖДАЮ"

  
 Директор НИИЭТФ  
 О.А. Лавришчен  
 \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

АКТ

«О результатах испытания электролитов для нанесения nano-КЭП железо-кобальт-вольфрам»

Мы, нижеподписавшиеся, представители ДГП на ПХВ «Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики» главный научный сотрудник д.ф.-м.н. Яр-Мухамедова Г.Ш., ведущий научный сотрудник, к.ф.-м.н. Мурадов А.Д., младший научный сотрудник Атчибаев Р.А. с одной стороны и представители ТОО «Интерком» директор Федорук И. В., начальник КЦ Бурмистрова В.Б., зам. начальника ЭЦ Федорук В.И. с другой стороны, составили настоящий акт о нижеследующем.

Сотрудники НИИЭТФ разработали электролит для нанесения нанокристаллического композиционного электролитического покрытий (нано—КЭП) железо-кобальт-вольфрам, который был использован для нанесения на комплектующие электрооборудования. Состав электролита указан в таблице.

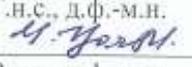
Таблица - Электролиты для нанесения покрытий

Компоненты электролита, mol/dm <sup>3</sup>	Соотношение $c(Fe^{3+}) : c(Co^{2+}) : c(WO_4^{2-}) : c(Cit^{3-})$	
	1 : 1.3 : 0.6 : 2.7	1 : 1.3 : 0.6 : 3.3
Сульфат железа (III)	0.075	0.075
Сульфат кобальта	0.2	0.2
Вольфрамат натрия	0.06	0.06
Цитрат натрия	0.4	0.5
Сульфат натрия	0.15	0.15
Борная кислота	0.1	0.1
pH	4.3	4.55

Выводы:

- Результаты испытаний электролита для нанесения nano-КЭП железо-кобальт-вольфрам признаны положительными.
- Визуальный осмотр и микроструктурные исследования полученных nano-КЭП показали, что покрытия, полученные при температуре 25–35 °C 2–7 A/dm<sup>2</sup> являются оптимальными для комплектующих электрооборудования.

ТОО «Интерком»  
 Директор  
 Федорук И.В.  
 начальник КЦ  
 Бурмистрова В.Б.,  
 зам. начальника ЭЦ  
 Федорук В.И.

НИИЭТФ  
 Г.н.с., д.ф.-м.н.  
 Яр-Мухамедова Г.Ш.  
 В.н.с., к.ф.-м.н.  
 Мурадов А.Д.  
 М.н.с.  
 Атчибаев Р.А.





"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ИНИЭТФ  
О.А. Лаврищев

"03 03 2019г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы «Процессы формирования микроструктуры и физико-химические свойства наноконпозиционных покрытий» Атчибаева Р.А. в производство

Мы, нижеподписавшиеся, представители ДГП на ПХВ «Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики» главный научный сотрудник д.ф.-м.н. Яр-Мухамедова Г.Ш., ведущий научный сотрудник, к.ф.-м.н. Муратов А.Д., младший научный сотрудник докторант PhD Атчибаев Р.А. с одной стороны и представители ТОО «Интерком» директор Федорук И. В., начальник КЦ Бурмистрова В.Б., зам. начальника ЭЦ Федорук В.И. с другой стороны, составили настоящий акт о нижеследующем.

Разработанный электролит для нанесения нанопокровтий сплавом железо-вольфрам, который был составлен в соответствии с патентом РК на полезную модель № 3440 был использован для нанесения на рабочие поверхности электродов заземления. Оптимальный состав и режимы осаждения представлены в таблице.

Таблица - Электролиты и режимы для нанесения покрытий Fe-W

Компоненты электролита	Концентрация в электролите, г/дм <sup>3</sup>
сульфат железа(III)	40-60
вольфрамат натрия	15-28
сульфат натрия	15-30
кислота борная	6
цитрат натрия	80-120
pH	3,0-4,0
Пulsирующей режим $t_{on}/t_{off}$ , ms	5/20

Выводы:

- Результаты испытаний технологии для нанесения нано-КЭП железо-кобальт-вольфрам признаны положительными.
- Для внедрения в производство были выбраны нано-КЭП, полученные при температуре 25-35 °С и плотности тока 2-7 А/дм<sup>2</sup>, пульсирующем режиме 5/20 ms.

ТОО «Интерком»

Директор

И. В. Федорук Федорук И.В.

начальник КЦ

В. Б. Бурмистрова Бурмистрова В.Б.

зам. начальника ЭЦ

В. И. Федорук Федорук В.И.

ИНИЭТФ

Г.н.с., д.ф.-м.н.

Г. Ш. Яр-Мухамедова Яр-Мухамедова Г.Ш.

В.н.с., к.ф.-м.н.

А. Д. Муратов Муратов А.Д.

М.н.с.

Р. А. Атчибаев Атчибаев Р.А.