

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

РОМАНОВА ОЛЬГА АЛЕКСЕЕВНА

**ЛАКОКРАСОЧНЫЕ НИКЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ,
ПОЛУЧАЕМЫЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ НА КАТОДЕ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

диссертация на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук

Квасников Михаил Юрьевич

Москва – 2015

Введение.....	4
1 Литературный обзор	7
1.1 Металлополимеры и способы их получения	7
1.2 Покрытия, получаемые электроосаждением лакокрасочных систем на основе полиэлектролитов	13
1.3 Физико-химические процессы, при формировании композиционных металлополимерных покрытий методом электроосаждения	18
1.4 Выводы из литературного обзора и задачи диссертационной работы ...	31
2 Экспериментальная часть.....	32
2.1 Объекты исследования	32
2.2 Методики проведения экспериментов.....	34
2.2.1 Приготовление рабочих растворов.....	34
2.2.2 Подготовка металлической поверхности.....	38
2.2.3 Получение покрытий катодным электроосаждением.....	38
2.2.7 Кинетика процесса отверждения покрытий	40
2.2.8 Определения густоты сетки покрытий.....	40
2.2.9 Влияние технологических параметров на получаемые покрытия ..	41
2.3 Физико-химические методы исследования покрытий.....	41
2.3.1 Химический состав, полученных осадков	41
2.3.2 Исследование морфологии покрытий	41
2.3.3 Удельное объемное сопротивление покрытия	42
2.3.4 Определение фазового состава покрытия.....	42
2.3.5 Определение микротвердости покрытий.....	42
2.3.6 Измерение теплопроводности покрытий	42
2.3.7 Исследования ДСК.....	44
2.3.8 Температуры фазовых переходов	44
2.4 Физико-механические испытания свойств покрытий.....	44
2.4.1 Прочность при ударе	44
2.4.2 Эластичность по ШГ-1	44

2.4.3 Адгезия методом решетчатого надреза	45
2.4.4 Твердость по карандашу KOH-I-NOOR	45
2.4.5 Оценка защитных свойств покрытий	45
2.4.6. Износостойкость покрытий	45
2.5 Рабочие параметры ванны определялись по методикам катодфореза.	45
3 Результаты и их обсуждение.....	49
3.1 Выбор оптимального состава никель-полимерной композиции и режима нанесения из нее покрытий на катоде.....	49
3.2 Определение оптимальных параметров композиции.....	59
3.3 Исследование свойств композиционных никель-полимерных покрытий.	61
3.4 Исследование послойного состава никель-полимерных покрытий	69
4 Разработка лакокрасочной композиции на основе никель-полимерного связующего	84
4.1 Определение оптимального времени процесса электроосаждения.....	86
4.2 Параметры оптимальной композиции и свойства	87
Выводы	91
Список сокращений и условных обозначений.....	93
Список использованных источников	94
Приложение	104

Введение

Вопросы экономии металлов, борьбы с коррозией и износом деталей машин и механизмов приобретают в настоящее время все большую актуальность. Традиционные конструкционные материалы в условиях увеличения рабочих скоростей и нагрузок, воздействия агрессивных сред и температур не обеспечивают надежности и долговечности оборудования [1].

Решение этих вопросов связано с изменением свойств поверхностных слоев изделий. Для защиты от коррозии и придания изделиям специальных свойств с целью увеличения их долговечности и работоспособности используются покрытия, изменяющие свойства их поверхности. В настоящее время более 80% всех поверхностей защищается лакокрасочными полимерными покрытиями [2,3].

Широкое распространение имеет также гальванический метод получения металлических покрытий за счёт электролитического восстановления металлов на катоде из водных растворов их солей. Недостатком таких систем являются хрупкость и неравномерность слоя [5].

Лакокрасочные покрытия получают путем нанесения на поверхности деталей или изделий пленки лака или краски. Лакокрасочные покрытия могут либо механически изолировать поверхность металла от вредного действия внешней среды, либо могут содержать активные пигменты — пассиваторы, затормаживающие процесс коррозии.

Модифицирование позволяет качественно повысить необходимые свойства покрытий. Композиционные материалы независимо от их происхождения являются результатом объемного сочетания разнородных компонентов, один из которых образует матрицу (связующее), а другой (наполнитель) обладает высокой прочностью и/или определенными функциональными свойствами; при этом, композиционные материалы имеют свойства, которыми не обладают их отдельные компоненты.

В последние годы для защиты металлов от коррозионно-механических разрушений получают распространение металл-полимерные покрытия, принципиальное отличие которых от полимерных, наполненных металлическими порошками, заключается в том, что частицы металла не вносятся в полимер в готовом виде, а формируются непосредственно в среде полимера [6]. Коллоидные частицы металла, имеющие в момент образования активные центры на поверхности, хемосорбционно взаимодействуют с полярными группами полимера. При этом формируются двухфазные агрегативно устойчивые системы с максимально равномерным распределением высокодисперсных частиц металла в объеме полимера.

Водные лакокрасочные композиции на основе аминоксодержащих полиэлектролитов способны к электроосаждению на катоде. В связи с этим возникла идея о возможности совмещения в одном процессе электроосаждения их на катоде с электролитическим осаждением металлов с целью получения металл-полимерных покрытий, которая и была реализована в настоящей диссертационной работе.

Как известно, металл-полимеры – это гетерогенные системы на основе полимеров и адсорбционно-связанных с ними высокодисперсных (наноразмерных) металлических частиц, которые обладают преимуществами как полимеров (эластичность, прочность, низкая плотность), так и металлов (твёрдость, электро- и теплопроводность, магнитные свойства) [7].

До настоящего времени металл-полимерные покрытия получали, главным образом, сочетанием электролитического восстановления металлов из растворов их солей с электрофоретическим осаждением полимерных дисперсий, стабилизированных катион-активными ПАВ [8]. Однако этот метод, несмотря на хорошие свойства получаемых покрытий, не нашёл широкого промышленного применения, хотя исследования в этом направлении развиваются более 40-лет. Это связано с недостаточной стабильностью ионно-стабилизированных систем лиофобных коллоидных полимерных частиц в электрическом поле, трудностями корректировки

ванны и образованием недостаточно равномерных по толщине покрытий на изделиях сложной конфигурации, свойственных электрофоретическому методу получения покрытий. Следует ожидать, что сочетание электроосаждения полиэлектrolитов-плёнокообразователей одновременно с электролитическим восстановлением металлов должно быть свободно от этих недостатков.

При всех, казалось бы, различиях, при детальном рассмотрении этих методов нанесения – в них есть и общее: оба процесса гетерогенные и протекают на границе раздела фаз металл – раствор полиэлектrolита. Несмотря на различную природу исходных объектов, влияние факторов технологического процесса вызывает интенсификацию, замедление как одного, так и другого процесса. Следовательно, появляется возможность управления обоими процессами, а значит, имеются предпосылки для одновременного их сочетания в одном процессе.

Таким образом, при совместном электроосаждении полиэлектrolита и металла в приэлектродном слое создаются условия (*in situ*) для выделения и стабилизации полиэлектrolитным компонентом наноразмерных металлических частиц.

Актуальность поставленной задачи обусловлена перспективами практического применения технологии совместного электроосаждения металла и полимера на катоде, создающей возможность получения (*in situ*) лакокрасочных композиционных металл-полимерных покрытий с новыми ценными характеристиками.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» (проект № 2013-1.3-14-513-0064) и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (проект № 2014-14-576-0050-79).

Целью настоящей работы является разработка композиции, наносимой методом совместного электроосаждения на катоде аминоксодержащего олигомерного электролита и ацетата никеля, изучение закономерностей формирования получаемого никель-полимерного покрытия, его состава, структуры и свойств.

Для достижения цели было необходимо решить следующие задачи:

- Найти оптимальный состав водной композиции на основе полиэлектролита и ацетата никеля, а также оптимальные условия их совместного электроосаждения, соответствующие получению покрытий достаточно хорошего качества.
- Исследовать процесс и механизм формирования покрытий, их состав, морфологию и структуру, а также свойства.
- Получить наполненный пигментом металл-полимерный плёнокообразователь и, испытать свойства полученных совместным электроосаждением покрытий.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Металлополимеры и способы их получения

Металл-полимеры – это гетерогенные системы на основе полимеров и адсорбционно связанных с ними высокодисперсных металлических частиц, сочетающие преимущества, присущие полимерам (эластичность, низкая плотность, прочность) с антифрикционными качествами, электропроводностью, твердостью и другими свойствами, характерными для металлов [1,2]. Если вопросам получения и исследования полимерных композитов, содержащих различные минеральные наполнители, посвящено огромное количество работ, то значительно меньшее число публикаций касаются методов получения и исследования свойств металл-полимеров, несмотря на их несомненную востребованность. Металл-полимеры могут быть получены различными методами при соблюдении основного условия их образования – формирования высокодисперсных частиц металлов в

присутствии полимеров в условиях возникновения хемосорбционной связи между ними [9]. Наиболее известны следующие методы: термический, механический, полимеризационный, электрохимический. Известны также металл-полимерные композиционные материалы, полученные путем термомеханического воздействия в экструдерах [10]. Однако, как показала практика, долговременная эксплуатация полученных этим способом изделий приводила к растрескиванию подобных композиций.

Особый интерес представляет электрохимический метод, как непосредственно касающийся проблем, затрагиваемых в данном исследовании. Преимущества этого метода состоят в том, что катодные осадки металлов, полученные в присутствии ПАВ или полимеров при диспергировании образуют устойчивые наноразмерные композиции [11].

Полимерная среда играет роль стабилизатора частиц, ограничителя их размера. Известно, что при уменьшении размеров частиц полимеров и металлов существенно изменяются практически все физические и химические свойства как исходных компонентов, так и композита в целом. Это находит распространение, в том числе в трибологии при создании износостойких материалов.

До настоящего времени металл-полимерные покрытия получались электрофорезо-электрохимическим методом в результате одновременного электрофоретического осаждения дисперсий полимеров и электролитического выделения на катоде коллоидных металлов из водных растворов электролитов [7-9]. Взаимодействие выделяющихся частиц полимеров и металлов осуществляется непосредственно на электроде. Эффективность использования этого метода зависит от обеспечения устойчивости систем в условиях протекания электрохимических реакций при осаждении полимера и выделении металла. Комплекс этих взаимосвязанных факторов определяет механизм их совместного осаждения, формирования материала, его структуру и свойства.

В основе электрофорезо-электрохимического метода получения металл-полимерных покрытий лежат одновременно протекающие процессы электрофоретического осаждения полимера из дисперсий и электрохимического выделения металла на катоде. Получение таких покрытий включает в себя следующие стадии:

- приготовление устойчивых полимерных дисперсий, стабилизированных катион-активным ПАВ, придающим частицам положительный заряд, и раствора электролита;
- совместное электроосаждение полимера и металла и образования металлополимерного осадка на катоде;
- термоотверждение покрытия.

Процесс зависит от многих коллоидно-химических и электрохимических факторов: от концентрации и дисперсности полимера, природы и концентрации электролита и ПАВ, режима электроосаждения. Широкие возможности регулирования состава, а, следовательно, свойств металл-полимерных покрытий позволяют их использовать в качестве антикоррозионных [12], антимикробных, теплопроводящих и электропроводящих покрытий [13].

В качестве полимерных компонентов композиций, особенно для получения износостойких металл-полимерных покрытий, чаще всего используются фторопласты, отличающиеся высокой химической и термической стойкостью, низким коэффициентом трения. По поводу химической устойчивости следует отметить, что в ряде случаев она даже превышает химическую стойкость чисто фторопластового покрытия. Это может быть связано с появлением новой составляющей в суммарной величине катодной поляризации процесса - торможение выделения металла из раствора за счёт экранирования полимером катодной поверхности [14,15]. Структура металлического осадка становится тоньше, осадок строится из мельчайших микрокристаллов, поэтому он становится прочным и беспористым. Возможно, это связано также с тем, что полимер изолирует

защищённую поверхность от контактов с окружающей средой, а металл служит протектором [16,17].

Полимерные композиции, содержащие металл, делятся на металл-наполненные композиции и металл-полимеры. Полимеры, наполненные металлическими порошками и (или) волокнами [5,18], обладают не только повышенными электро- и теплопроводностью, но и имеют высокие показатели физико-механических, антифрикционных и других полезных свойств. Порошки металлов в полимерах играют роль также структурообразователей и вулканизирующих добавок. Свойства таких композитов определяются природой полимера и наполнителя, степенью наполнения и характером распределения наполнителей. Они нашли свое применение в такой продукции, как электропроводящие клеи, вкладыши подшипников, токосъёмников, экранов для защиты от электромагнитных полей и др. Например, материал АЛОР (алюмоорганопластик), разработанный российскими учеными и предназначенный для изготовления элементов конструкции летательных аппаратов, представляет собой сочетание чередующихся адгезионно соединенных слоев органопластика и алюминиевого сплава. АЛОР имеет механические свойства на уровне алюминиевого сплава, однако за счет более низкой плотности имеет выигрыш по массе. Кроме того, скорость роста усталостной трещины в АЛОРе по сравнению с алюминиевым сплавом значительно ниже [19].

Способы получения металл-наполненных полимерных композитов:

- механическое перемешивание металлического наполнителя или его суспензии с порошками, расплавами, суспензиями или растворами полимеров;
- термическое или электролитическое восстановление металлов из их соединений, предварительно диспергированных в жидких смолах, растворах или расплавах полимеров;
- пропитка металлических жгутов, тканей или пористых металлов растворами или расплавами полимеров.

Изделия из таких композиций формируют прессованием, литьём под давлением и экструзией. Полимерное связующее в этих материалах обеспечивает повышение однородности материала за счет высокой адгезии к металлу, равномерность распределения нагрузок и защиту от воздействия внешней среды.

Наполненные металлическими порошками лакокрасочные покрытия являются декоративными или имеют техническое назначение как подслои для электрохимической металлизации [20].

Анализ литературы свидетельствует, что к настоящему времени весьма ограничен круг металлов, способных формировать металл-фторопластовое покрытие электрофорезо-электролитическим способом. При этом в качестве электролитов, как правило, используются стандартные растворы, применяемые в классической гальванотехнике. Никель наиболее часто служит матрицей для таких композиционных покрытий [21,22]. Покрытия на основе никеля характеризуются высокими физико-механическими свойствами: повышенной твердостью и прочностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью в щелочах, слабокислых растворах и атмосфере [23]. Кроме того, в качестве металлической составляющей используются также медь и свинец [24,15]. Наиболее широкое распространение получили никель-фторопластовые покрытия [11,26-30]. Чаще всего при этом применяется электролит Уоттса [25] и сульфатный электролит [27,31,32]. Отмечается, что в первом случае максимальное содержание фторопласта в покрытии – 10% по объему. В случае же сульфатного электролита – от 35-40% (объема). Согласно работе [6], соответствующим подбором компонентов дисперсии можно варьировать количество введенного в композиции полимера от 0 до 50% (объема). Состав и структура металлополимерного осадка зависит от соотношения скоростей электроосаждения полимерных частиц и разряда металлических ионов. Они же зависят от концентрации полимера, электролита, режима электроосаждения. Тормозящее действие полимера на протекание электродных реакций приводит к тому, что с

увеличением концентрации полимера размеры металлических частиц в покрытии уменьшаются от 2-3 до 0,2-0,1 мкм [33].

В работах [34-36] рассматриваются перспективы применения покрытий никель-политетрафторэтилен (никель-ПТФЭ). Введение частиц ПТФЭ в композиционное покрытие позволяет повысить его износостойкость, плотность, электропроводность, твердость. Приводятся некоторые данные для никель-ПТФЭ покрытия, где содержание никеля 50% (объема): краевой угол смачивания (H_2O) – 100%, коэффициент трения 0,2...0,3; твердость 100...150 NV. Отмечается, что никель-ПТФЭ – поверхности, содержащие 10% фторопласта, отличаются крайне малым износом по сравнению хромовым и блестящим никелевым покрытием. Если принять абразивный износ никель-ПТФЭ покрытия за единицу, то для промышленного хромового покрытия – это 2,6; для химического никелевого – 2,7; а для блестящего никелевого – 5,3. Судя по приведенным в этих работах данным, покрытие с 35% (объема) фторопласта по свойствам ближе к полностью фторопластовым.

К механическим повреждениям композиционные покрытия менее чувствительны, чем чистый фторопласт. Металл-фторопластовые покрытия обладают большей химстойкостью, чем покрытия без фторопласта при одновременном сохранении электропроводности. Последнее обстоятельство обеспечивает возможность нанесения электроосаждением 2-го слоя.

Несмотря на указанные достоинства, электрофорезо-электрохимические покрытия, учитывая значительный стаж их разработки (более 30 лет), до настоящего времени не нашли широкого применения. Это связано с двумя их технологическими недостатками: недостаточная агрегатная и кинетическая устойчивость смешанного электролита и трудность корректировки ванны. Электролит приходится постоянно заменять. Это покрытия «одноразового получения».

1.2 Покрытия, получаемые электроосаждением лакокрасочных систем на основе полиэлектролитов

Около 50 лет широко используется в промышленности метод окраски электроосаждением водоразбавляемых лакокрасочных материалов, основанных на плёнообразователях – полиэлектролитах [37,38]. В России работает более 100 крупных линий окраски электроосаждением в автомобильной, сельхозмашиностроении, промышленности электробытовых машин и приборов, точной механики для получения однослойных и грунтовочных покрытий.

Технологически этот процесс состоит в обработке окрашиваемого изделия в поле постоянного электрического тока в ванне с водоразбавляемым лакокрасочным материалом. Окрашиваемое изделие является электродом и связано с одним из полюсов источника постоянного тока. Противоположным электродом служит металлический корпус ванны или погруженные в нее металлические пластины. В первую очередь окрашиваются места изделия, где плотность тока больше. По мере роста толщины покрытия в этих местах и соответствующего возрастания изоляции происходит перераспределение силовых линий поля в пользу скрытых сечений. В конечном счете, на изделии любой сложной конфигурации автоматически образуется равномерный по толщине слой покрытия, что является одним из главных достоинств этого метода окраски. Лакокрасочный материал, который остался на покрытии за счет сопутствующего процесса окунаения, смывают водой в следующих технологических стадиях, электроосажденное покрытие при этом не затрагивается. Благодаря использованию ультрафильтрации процесс работает в замкнутом, практически безотходном, автоматическом цикле.

Основным электрохимическим процессом, протекающим при электроосаждении в этих условиях, является электролиз воды, в результате которого приэлектродный слой около анода подкисляется ($\text{pH} > 0$), а прикатодное пространство подщелачивается ($\text{pH} > 14$). Метод основан на

способности полиэлектролитов менять свою растворимость с изменением pH. Для анодного электроосаждения используются пленкообразователи, представляющие собой соли органических аминов и поликислот типа RCOO-A^+ , где A^+ - аминный катион или NH_4^+ . При взаимодействии с ионами H^+ в прианодном слое выделяющийся на электроде электродный осадок представляет собой поликислоту, а также соль поликислоты с ионами металла анода, поступающими в анодное пространство при анодном растворении окрашиваемого металла. Кроме того, протекают другие побочные реакции, как, например, окисление пленкообразователя[39].

В случае катодного электроосаждения пленкообразователь должен содержать аминогруппы, чтобы быть водорастворимым при добавлении кислоты. В результате образуется соединение типа RX^+Z^- , где RX^+ - поли катион, Z^- - анион соответствующей кислоты, чаще всего муравьиной или уксусной. В щелочной среде прикатодного слоя пленкообразователь становится водонерастворимым при взаимодействии с ионами OH^- , в результате чего образуется электродный осадок типа R_3N [40].

Достоинством катодного электроосаждения является отсутствие анодного растворения металла и ингибирующее действие аминогрупп в покрытии на протекание коррозионных процессов. Поэтому защитные свойства катодных покрытий существенно выше, чем анодных покрытий. Они превосходят в случае некоторых пленкообразователей гальванические металлические покрытия. Тем не менее, долгие годы метод развивался по пути анодного электроосаждения, как более дешёвого по стоимости оборудования и материалов. Однако в последние 15 лет стало активно использоваться катодное электроосаждение [3,4].

Пигменты и наполнители, входящие в состав лакокрасочных систем, связаны адсорбционно с пленкообразователем- электролитом, обладающим поверхностно -активными свойствами, в результате чего они приобретают

соответствующий заряд и электроосаждаются на электродах по механизму электрофоретического осаждения [37,39]. Скорость этого процесса меньше фазового превращения пленкообразователя на электроде. Поэтому вблизи защищаемой поверхности всегда находится полиэлектrolитный компонент, а наружные слои обогащены дисперсной фазой [41,42]. Это открывает возможности по аналогии с пигментами и наполнителями вводить в систему модифицирующие добавки для придания покрытиям специальных свойств [43,44]. При этом используются принципы коллоидно-химической модификации, включающей методы сочетания дисперсий с водными растворами полимеров и олигомеров [45-47]. Так были созданы композиции для анодного и катодного электроосаждения на основе высокодисперсных полимеров (фторопласта, полиамида, полиэтилена, полистирола) для анодного процесса [48,50], существенно улучшающие свойства покрытий. Подобные покрытия получены также для катодного электроосаждения с применением фторопласта [51,52] и износостойкого полифениленсульфида [53]. Образующиеся покрытия, в зависимости от состава, обладают улучшенными антикоррозионными свойствами, повышенной гидрофобностью, увеличенной рассеивающей способностью, а также повышенной износостойкостью. Разработанные покрытия для катодного электроосаждения с использованием фторопластовых добавок нашли применение в промышленности [54]

Растворимость полимеров и олигомеров в воде достигается введением в их состав гидрофильных групп (карбоксильных, гидроксильных, аминных, аммониевых и т.п.). При получении покрытий на основе таких плёнкообразователей необходимо снижение их гидрофильности, иначе покрытие не будет удовлетворять требованию защиты металлов от коррозии. Осуществляется это образованием трёхмерного полимера с максимальным превращением функциональных групп за счёт реакций сшивания. Разработаны синтетические пути, как введения гидрофильных групп в

олигомер, так и совмещения их в одной молекуле с функциональными группами, обеспечивающими образование трёхмерной системы, и в настоящее время практически все классы плёнокообразователей могут быть переведены в водорастворимое состояние с последующей возможностью отверждения[55].

В большинстве случаев пленкообразователи, которые могут быть использованы для электроосаждения, в водном растворе(при оптимальных значениях концентрации и pH) находятся в виде устойчивых мицеллярных дисперсий с гидрофильными ионогенными группами, обеспечивающими коллоидную стабилизацию. Однако дисперсии с неионной стерической стабилизацией могут быть также нанесены электроосаждением, если обеспечить их стабилизацию полиэлектролитом. В этом случае такие комплексные плёнокообразователи могут быть использованы для электроосаждения. Такими сокомпонентами полиэлектролиту могут служить отвердители[56].

Для катодного электроосаждения наибольшее применение нашли эпоксиаминные аддукты различной модификации. Взаимодействием эпоксидных смол с аминами, аминоспиртами или с четвертичными солями аммония получают аддукты с концевыми вторичными, третичными аминными или четвертичными аммониевыми группами. Хотя получить такие продукты нелегко, однако были разработаны соответствующие методы. Они включают взаимодействие избытка первичных диаминов с эпоксидной смолой или же первоначальное блокирование первичных аминогрупп кетонами и затем проводят реакцию с эпоксидами за счёт других функциональных групп. Эпоксиаминные аддукты для катодного электроосаждения хорошо отверждаются изоцианатами, которые деблокируются при термоотверждении. Сами они не способны электроосаждаться, но хорошо совмещаются в водном растворе с ними за счёт стабилизации их, и таким образом достигается их совместное

электроосаждение. Из полиизоцианатов используют ТДИ-, МДИ-аддукты, блокированные высшими спиртами и моноэфирами этиленгликоля. Разблокирование их происходит в процессе высокотемпературного отверждения покрытия [57].

В России в настоящее время для катодного электроосаждения используются плёнкообразователи на основе эпоксиаминных аддуктов, отверждаемых изоцианатами (патент принадлежит фирме PPG) , либо ненасыщенным полиэфиром на основе диметилмалоната неопентилгликоля (патент принадлежит фирме Du Pont) [58].

Сочетание таких композиций с электролитическим осаждением металлов может дать новый эффект от положительного влияния образующегося при этом металлополимерного композиционного лакокрасочного покрытия. Такие водные композиции будут агрегативно и кинетически устойчивы и будут наноситься автоматическим, взрывобезопасным и пожаробезопасным, безотходным методом катодного электроосаждения. Также, исходя из [59] ,получаемые покрытия должны обладать наноразмерной структурой [60,61].

Полиэлектролиты обладают поверхностной активностью, поэтому они являются стабилизаторами и зарядчиками частиц твердой дисперсной фазы, вносимой в систему. Поскольку концентрация пленкообразователя в растворе велика, помимо электростатического фактора устойчивости таких систем, важная роль принадлежит также неэлектростатической, структурно-механической их стабилизации. Поэтому система агрегативно и кинетически устойчива. Помимо пигментов и наполнителей, созданы композиции полиэлектролитов с высокодисперсными полимерами, устойчивыми к различным воздействиям. Имеются такие системы как для анодного электроосаждения, так и для катодного.

Водные растворы полиэлектролитов (олигомерных полиэлектролитов) являются термодинамически однофазными устойчивыми системами. Поэтому не возникает вопроса об их кинетической и агрегативной устойчивости в среде солевого электролита в случае аминоксодержащих электролитов, применяемых в катодном электроосаждении. С появлением водных аминоксодержащих полиэлектролитов для катодного электроосаждения, естественно, возникает вопрос о возможности сочетания электролитического осаждения металлов с процессом электроосаждения полиэлектролитов на катоде. Поскольку аминоксодержащие полиэлектролиты фактически являются катионактивными ПАВами, они должны способствовать образованию наноразмерных частиц металла при электроосаждении на катоде и фактически являются их стабилизатором [62-64]. Структура покрытий, получаемых электроосаждением полиэлектролитов, также носит наноразмерный характер [65,66]. Известно (67,68), что характеристики прочности и твердости наноматериалов выше таковых для обычных материалов в 4-6 раз, в то же время по параметрам пластичности ниже. Это влечет увеличение износостойкости в антифрикционных изделиях [60-71].

1.3 Физико-химические процессы, при формировании композиционных металлополимерных покрытий методом электроосаждения

Применение электрических полей для формирования различных покрытий непрерывно возрастает, причем все большее применение находят процессы, в которых используется воздействие электрического поля на диспергированные электрически заряженные материалы, в частности, электрофоретическое осаждение с целью получения полимерных и неорганических покрытий из водных и органических сред [72].

Таким образом, при получении покрытий с применением электрического поля имеют место три случая:

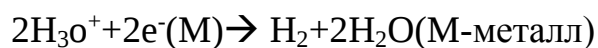
- гальванический процесс на основе электролитического осаждения металлов из водных растворов их солей;
- электрофоретическое осаждение ионно-стабилизированных дисперсий;
- электроосаждение полиэлектролитов

Для понимания сущности процессов, имеющих место при формировании металлополимерных покрытий сочетанием электроосаждения полиэлектролитного пленкообразователя на катоде с электролитическим осаждением металлов, следует рассмотреть физико-химический механизм каждого из этих процессов.

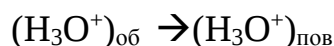
Получение гальванических металлических покрытий основано на электролизе растворов их солей и электрохимическом восстановлении металла под действием постоянного электрического тока [73-75]. Наиболее распространенные процессы: цинкование, никелирование, меднение, кадмирование и хромирование. Цинкование используется, в основном, для защиты от коррозии черных металлов [76]. Никелирование применяется для придания поверхности антикоррозионных и декоративных свойств [77,78]. Кадмирование - для защиты изделий в средах, содержащих хлориды (например в морской воде) [79]. Меднение применяется, главным образом, для получения промежуточного подслоя перед хромированием, обеспечивающим покрытие высокую твердость и жаропрочность, а также для получения блестящих никелевых покрытий [80-82].

Получение гальванических металлических покрытий (гальваностегия) основано на электролизе растворов солей под действием постоянного электрического тока.

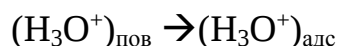
Важной особенностью электродных процессов является их стадийный характер. Это можно рассмотреть на примере реакции электролиза воды. Процесс на катоде:



В стадии массопереноса ионы H_3O^+ из объема раствора переходят к поверхности металла (М):



Затем следует стадия вхождения ионов H_3O^+ в двойной электрический слой (их адсорбция на электроде):



После этого имеет место собственно электрохимическая стадия разряда-ионизации:



Удаление адсорбированного водорода с поверхности электрода может осуществляться по трем параллельным путям:

- $2\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow (\text{H}_2)_{\text{пов}}$
- $\text{H}_{\text{адс}} + e^-(\text{М}) + (\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{адс}} \rightarrow (\text{H}_2)_{\text{пов}} + (\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}}$
- $\text{H}_{\text{адс}} + e^-(\text{М}) + (\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$

Таким образом, в результате катодное пространство подщелачивается, и выделяется водород.

Каждый из этих процессов протекает с определенной скоростью, которая зависит от условий электролиза (температуры, плотности тока, перемешивания), природы осаждаемого металла и наличия примесей в электролите.

Электроосаждение металла происходит при более отрицательном электродном потенциале, чем его равновесный потенциал в данном растворе за счет поляризации. Выделение Ag, Pb, Cd из водных растворов простых солей происходит при небольших значениях поляризации электрода. Co, Ni, Fe выделяются при высокой поляризации электрода. Для Cu, Bi, Zn поляризация имеет промежуточное значение. Подвод разряжающихся ионов к поверхности катода осуществляется путем диффузии, конвекции, миграции [83].

Введение в электролит стабилизаторов, в частности ПАВ, приводит к образованию в приэлектродном слое металлических наноразмерных частиц. Молекулы ПАВ экранируют активные места на поверхности, препятствуя, тем самым, выделению осадка металла и способствуют уменьшению размера электрокристаллитов. Идея этого метода использована при получении наноразмерных частиц золота в водных растворах, а также наночастиц серебра [84].

При электролизе имеет место совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих при прохождении электричества через раствор электролита с погруженными в него электродами. На катоде катионы восстанавливаются до ионов с более низкой степенью окисления или нейтральных атомов [85,86]. На аноде окисляются. Происходят два процесса: миграция реагирующих частиц к электроду и переход заряда с частицы на электрод или электрода на частицу. Процесс переноса нескольких электрических зарядов осуществляется в виде последовательности одноэлектродных реакций, то есть постадийно с образованием промежуточных частиц, которые существуют некоторое время на электроде в адсорбированном состоянии. В электрохимической реакции обязательно участвуют электроны и ионы. Энергия таких частиц зависит от электрического поля, создаваемого на границе электрод/электролит, то есть от потенциала на границе раздела фаз различной проводимости. Таким образом, скорость электрохимических реакций является функцией потенциала, чем они отличаются от обычных химических реакций (энергией активации).

Электродные потенциалы различных металлов, измеренные относительно стандартного электрода сравнения (водородный электрод, принимаемый равным нулю) называются стандартными. При пропускании электрического тока наблюдается обычно значительное отклонение электродного потенциала от их табличных значений. Это отклонение

называется поляризацией. Ее причиной служит малая скорость одной или нескольких стадий суммарного электродного процесса. Если лимитирующей стадией является подвод реагирующего вещества к поверхности электрода, поляризация обусловлена тем, что из-за протекания тока концентрация вещества у поверхности отличается от объемной концентрации (концентрационная поляризация). Если лимитирующей стадией электродного процесса является перенос электронов через границу электрод/раствор, то есть собственно электрохимическая стадия, поляризация называется электрохимической или перенапряжением. В простейших случаях величина поляризации подчиняется уравнениям Тафеля [87,88]. При зарождении новой фазы на поверхности электрода возникновение поляризации связано со стадиями образования зародышей, поверхностной диффузии адсорбированных атомов или ионов.

Выделение металлов на катоде рассматривается как процесс кристаллизации. Она протекает в две стадии: образование центра кристаллизации (зародышей) и рост образующихся центров кристаллизации. Каждый из этих процессов протекает с определенной скоростью, которая зависит от условий электролиза (температуры, плотности тока, перемешивания), природы осаждаемого металла и наличия примесей в электролите.

Электрокристаллизация металлов является фазовым переходом первого рода. Электроосаждение металла происходит при более отрицательном электродном потенциале, чем его равновесный потенциал в данном растворе за счет поляризации [89]. Согласно закону Фарадея, количество выделяющегося металла на единице площади за единицу времени пропорционально плотности тока. Мерой скорости электродной реакции служит плотность тока. Для выделения одного грамм-эквивалента вещества на электроде необходимо 26,8 А/ч количества электричества. Доля тока (%),

идущая на образование продукта реакции, называется выходом данного продукта по току.

Металлический осадок, образующийся на катоде в результате электрокристаллизации, в морфологическом отношении может быть, как рыхлым порошком, так и плотным слоем из множества микрокристаллов. На текстуру осадка влияют многие факторы: природа металла и растворителя, природа и концентрация ионов (целевого металла и посторонних примесей), адгезионные свойства осаждаемых частиц, температура, электропотенциал, определяющий плотность тока, условия диффузии и другие.

Одновременное электроосаждение металлов и полиэлектролитов - это сочетание двух физико-химических явлений: электронеутрализации осаждающегося полимера в приэлектродном слое и электрохимического выделения коллоидного металла из его соли.

В последнее время стали появляться работы в этом направлении. Так, в [90] рассмотрена структура и термомеханические свойства тройной системы: полиэлектролит (полиэтиленполиамин) и соли, содержащие катионы никеля и меди. Получаемый на катоде металлополимер содержит частицы меди с размером 8 нм и никеля с размером 6 нм. В [91] получены металлополимерные покрытия на основе N-метилпираллидона и солей меди и никеля из их общего электролита. Полученные покрытия обладают улучшенным комплексом свойств.

Сами металл-полимеры, успешно используемые в блочных полимерных композициях, обладают плохой адгезией (чем выше когезия, тем ниже адгезия), особенно к таким высокоэнергетическим подложкам, которыми являются металлы, а это в настоящее время пока наиболее распространенный конструкционный материал. Выход должен быть найден, используя композиционный принцип формирования покрытий с послойно-неоднородной структурой.

Вопросы формирования послойно-неоднородных структур композиционных покрытий для обеспечения адгезионного взаимодействия

покрытий с подложкой на примере фторсодержащих лакокрасочных композиций подробно исследованы в [92]. В этом случае формирование послойно-неоднородных по толщине покрытий обусловлено энергетическими взаимодействиями в системе покрытие/подложка и покрытие/воздух. На границе с неполярной средой (воздух, пластик) всегда концентрируется низкоэнергетический фторсодержащий компонент. На высокоэнергетических подложках (сталь, стекло) всегда находится олигомерный пленкообразователь с полярными фрагментами макроцепей, обеспечивающими хорошую адгезию покрытия. Формирование послойно-неоднородной структуры металл-полимерного покрытия может обеспечить необходимую адгезию такого покрытия.

Применение электрического поля для получения металл-полимерных покрытий наряду с созданием наноразмерной их структуры может обеспечить требуемую послойную неоднородность формирующегося покрытия. Но природа ее формирования будет другой.

Наиболее близким к задачам данной работы является получение металл-полимерных покрытий сочетанием гальванического процесса электролитического осаждения металла с электрофоретическим осаждением полимеров (электрофорезо-электрохимический метод). В этом случае подслоем является металлический слой, образующийся за счет электролитического осаждения металла, на который осаждается электрофоретически дисперсия полимера. Образование послойно-неоднородной структуры покрытия в этом случае происходит из-за различия скоростей фазового превращения при электроосаждении металла и последующего электрофоретического осаждения полимера из его дисперсии в растворе электролита металла. В результате последующего термоотверждения формируется композиционное металл-полимерное покрытие, имеющее металлический подслой [93,94]. Хорошие свойства образующихся покрытий, (износостойкость, антикоррозионная защита, твердость, электрические и магнитные свойства), к сожалению, сочетаются с

технологическими трудностями и проблемами агрегативной и кинетической устойчивости сложного электролита. Поэтому этот метод широкого промышленного применения не нашел.

Термодинамически однофазные водные растворы полиэлектролитов обычно сочетаются с различными дисперсными наполнителями (компонентами лакокрасочной системы). При этом необходимо создание прочного адсорбционного взаимодействия таких наполнителей с олигомерным полиэлектролитом. Подобные водные растворы отличаются от ионно-стабилизированных систем лиофобных коллоидов, обычно используемых при электрофоретическом получении покрытий, тем, что концентрация стабилизатора-электролита, составляющего с дисперсионной средой единую фазу, весьма значительна. Важная роль в их устойчивости принадлежит неэлектростатическому структурно-механическому фактору. Тем не менее, электрофоретический перенос дисперсных частиц к электроду при электроосаждении таких систем играет существенную роль. Поэтому скорость их электроосаждения меньше фазового превращения полиэлектролита в приэлектродном слое [95]. Это приводит к послойной неоднородности образующегося покрытия, всегда имеющего подслой на основе полиэлектролита, ответственный за его адгезию.

Электрохимический синтез металлических наноразмерных частиц-новая, быстро развивающаяся область. Его основными достоинствами являются экспериментальная доступность и возможность контроля и управления процессом получения металлических наночастиц. Так как полиэлектролиты обладают поверхностно-активными свойствами, они могут проявлять себя при совместном электроосаждении на катоде аналогично ПАВам, способствуя формированию наноразмерной структуры композиционного покрытия.

Электрофорез - это явление перемещения частичек дисперсной фазы в дисперсионной среде под воздействием внешнего электрического поля. Скорость электрофореза прямо пропорциональна градиенту электрического

напряжения. При электрофорезе, как и при электролизе, могут происходить оседание и разряжение частичек дисперсной фазы на электроде. Явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (пористые диафрагмы, слои мелких частичек), под воздействием внешнего электрического поля называется электроосмосом. Количество перенесенной через пористую диафрагму жидкости прямо пропорционально силе тока в системе. Электрофорез и электроосмос относятся к электрокинетическим явлениям. Все они связаны с существованием на границе раздела фаз двойного электрического слоя. Граница, относительно которой дисперсная фаза и дисперсионная среда смещаются друг относительно друга, находится в диффузионном слое противоионов и называется плоскостью скольжения. Потенциал плоскости скольжения называется электрокинетическим потенциалом, ζ (дзета-потенциал). Его физический смысл определяется как работа, которую необходимо затратить для переноса единичного заряда из точки в объеме раствора с потенциалом равным 0, в плоскость скольжения с потенциалом равным ζ .

Для электрофоретической скорости существует формула Смолуховского [96] :

$$V = \frac{\zeta \varepsilon E}{4\pi \eta}, \text{ где}$$

V- электрофоретическая подвижность (-скорость движения частицы при единичной напряженности поля), м/с; ζ - электрокинетический потенциал, В; η - вязкость среды, для водных растворов 0,001 Н* с/м; ε - диэлектрическая проницаемость среды; l – расстояние между электродами, м; E – напряженность электрического поля ($E = U/l$), В/см.

Основой получения электрофоретических покрытий являются потеря агрегативной устойчивости системы и структурообразование в электрическом поле. Одной из основных стадий является процесс коагуляции в приэлектродной зоне. Существуют три основных механизма коагуляции при формировании электрофоретических осадков: аккумулятивный,

электрохимический, электрокоагуляционный, которым сопутствует эффект электроосмотического уплотнения [97].

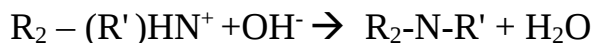
В случае сочетания процесса образования металлического покрытия с электроосаждением полиэлектролитов на катоде имеют место в обоих случаях фазовые превращения, в основе которых лежат электрохимические явления: разряд на катоде металлических ионов и электролиз воды, приводящий к подщелачиванию приэлектродного слоя, за счёт чего полиэлектролит теряет растворимость. Конкуренция этих процессов, зависящая от величины потенциала их протекания, осложнённая поляризацией, будет определять послойно-неоднородную структуру электродного осадка[98].

Полиэлектролиты, используемые в качестве связующих лакокрасочных материалов для катодного электроосаждения, представляют собой водорастворимые олигомерные электролиты. Растворение связующего происходит в кислой среде при добавлении кислоты (например, уксусной):



Механизм процесса осаждения заключается в том, что поликатион взаимодействует в прикатодной области с образующимися в диффузионном слое у электрода OH^- ионами, в результате чего происходит их осаждение на катоде. Повышенная концентрация гидроксильных ионов в прикатодном пространстве обусловлено протеканием реакции электролиза воды.

Осаждение полимера на катоде, или потеря растворимости, осуществляется по реакции:



В качестве связующих материалов для электроосаждения на катоде используются эпоксидные, полиуретановые, полиэфирные и другие олигомеры содержащие аминогруппы или четвертичные аммониевые группы [98,99].

Поскольку в основе электроосаждения полиэлектролитов на катоде лежит нейтрализационный механизм потери ими растворимости при

взаимодействии с OH^- ионами в приэлектродном слое, процесс их электроосаждения так же, как и электрофоретическое осаждение дисперсий имеет период задержки. Однако металлический подслои в случае совместного электроосаждения полиэлектролита с металлами может и не образоваться. Все зависит от величины стандартного электродного потенциала металла и перенапряжения водорода на этом металле. В этом случае возможна структура электродного осадка, имеющая полимерный подслои или смешанную коллоидную структуру.

Матрица покрытия может быть полимерной, а может быть металлической. Каждый из компонентов может быть наполнителем другого. Если процесс электроосаждения будет проводиться с использованием разбавленного электролита металлического компонента, будет реализован первый вариант. В этом случае процесс следует проводить в режиме постоянного напряжения, как это имеет место при электроосаждении полиэлектролитов. Если процесс будет проводиться с преобладанием металлического компонента, то режим должен быть приближен к гальваническому процессу и проводиться в режиме постоянного тока. В обоих случаях должно образоваться наноструктурное покрытие по изложенным в литературном обзоре причинам. Между металлом и полимером из-за высокой реакционной способности металла в момент выделения могут протекать химические реакции между поверхностью металла и функциональными группами полимера. На поверхности высокодисперсных частиц металла образуется адсорбционный слой полимера. В любом случае будет иметь место значительное улучшение эксплуатационных характеристик покрытия и прежде всего твердости и износостойкости [99].

Особенностью соосаждения полиэлектролитов и с металлами является необходимость совмещения нескольких электрохимических процессов, в том числе разряда ионов Me^{+n} , кристаллизации осадка металла, электрохимического разложения воды с повышением концентрации OH^-

групп в диффузионном слое и нейтрализации полиэлектролита, приводящей, к его осаждению. Каждая из этих реакций весьма специфическая и требует соблюдения определенных условий (рН, плотность и напряжение тока, концентрация и соотношения компонентов в электролите). Одновременное электроосаждение металлов и полиэлектролитов - это сочетание двух физико-химических явлений: нейтрализации осаждающегося полимера и электрохимического выделения коллоидного металла из его соли [91,93]. При совместном соосаждении металла и полимера состав образующихся на электроде металлополимерных покрытий определяется соотношением скоростей выделения компонентов. В связи с наличием критического времени (t^*) при электроосаждении полимера, связанного с достижением определенных значений рН в приэлектродном слое, в начальный момент скорость выделения металла должна превышать скорость осаждения полимера. Поэтому первые слои, прилегающие к электроду, должны быть обогащены металлом. Однако, по мере протекания процесса ситуация должна измениться. Осаждение и адсорбция полимера на поляризованном электроде приводит к тому, что поверхность электрода покрывается полимером, а электрокристаллизация металла происходит лишь на свободных участках. По мере накопления полимера в диффузном слое формирование металлополимерного осадка на катоде должно замедляться, а по достижении определенной толщины покрытия прекращаться.

С ростом увеличения содержания полимера в катодном осадке должны уменьшаться размеры частиц металла, что обеспечит формирование мелкокристаллического металлического покрытия. Поскольку за счет электроосаждения каждой структурной единицы раствора полиэлектролита полимерный осадок также обладает наноразмерной структурой, создаются условия для образования наноструктурного металлополимерного покрытия[100]. Изменяя скорости этих процессов, можно регулировать состав и структуру покрытия. Характер диффузионных процессов, и механизм формирования металлополимерных осадков определяется вкладом

электрохимического осаждения металла и нейтрализационным механизмом осаждения полиэлектролита. Регулируя эти процессы, путем изменения концентрации и соотношения компонентов в электролите, можно переходить от металлополимерных покрытий к полимерно-металлическим покрытиям с высоким содержанием металла. В первом случае происходит преимущественное осаждение полимера. Это соответствует режиму электроосаждения из разбавленных растворов металлических солей. Матрица покрытия будет состоять из полимера с распределенными в ней частицами металла. Если скорость осаждения металла будет превышать скорость осаждения полиэлектролита, получим покрытие, состоящее из металлической матрицы с распределенными в ней частицами полимера. Различия этих двух процессов: один из них определяется нейтрализационной, а второй электрохимической кинетикой. Оба типа покрытия должны найти свое практическое применение.

Образование металлополимерного осадка должно сопровождаться хемосорбционным взаимодействием полимера с выделяющимися частицами металла. Этот процесс завершится при термообработке электроосажденного осадка. Специфика металлополимеров: их свойства зависят не только от соотношения количества металла и полимера, но и от характера их взаимодействия. Возможна химическая реакция между функциональными группами полимера и поверхностью металла, протекание которой обусловлено высокой реакционной способностью металла в момент выделения. Такое взаимодействие может привести к образованию на поверхности высокодисперсных частиц адсорбционного слоя полимера, отличающегося по структуре от остальной полимерной матрицы. Взаимодействия между полимером и металлом, протекающие как по одному, так и по другому механизму, должны привести к значительному изменению эксплуатационных характеристик покрытия[101].

Электропроводность металлополимерных покрытий может изменяться в широких пределах: от электропроводности металла до полной

непроводимости полимера. При достижении определенной электропроводности металлополимерного покрытия может найти применение технология получения второго слоя, который будет наноситься методом электроосаждения. Причем второй слой может быть как металлическим, так и полимерным. Таким способом можно будет получить металлополимерные/полимерные покрытия или металлополимерные/металлические покрытия. Это позволит значительно повысить антикоррозионную защиту и придать такому комплексному покрытию ряд ценных свойств [102].

1.4 Выводы из литературного обзора и задачи диссертационной работы

1. Метод окраски электроосаждением водоразбавляемых лакокрасочных материалов на основе плёнообразователей-электролитов – автоматический, практически безотходный взрыво- и пожаробезопасный способ получения лакокрасочных покрытий, равномерных по толщине на изделиях сложной конфигурации, широко распространённый в промышленности для получения грунтовочных и однослойных покрытий на металлической поверхности. Метод основан на способности полиэлектролитов изменять свою растворимость в зависимости от pH. За счёт сопутствующего процессу электролиза воды прианодный слой подкисляется, а прикатодный подщелачивается. Соответственно карбоксилсодержащие связующие лакокрасочных материалов, переводимые в водорастворимое состояние в щелочной среде, теряют свою растворимость и электроосаждаются на аноде. Процесс сопровождается анодным растворением металла и окислением связующего. При катодном электроосаждении используются аминоксодержащие полиэлектролиты, обладающие водорастворимостью в кислой среде. Поэтому они электроосаждаются на катоде и формируют покрытия с лучшими защитными свойствами, чем при анодном процессе.

2. Отличие покрытий, получаемых совместным электроосаждением- в схожести влиянии технологических факторов на получаемое покрытие, некоторых методах по технологии от общеизвестных покрытий, например хим. осаждению и гальванических покрытий. Однако, при совмещении этих процессов при электроосаждении на катоде можно получить металлополимерные покрытия, обладающие преимуществами, как металлов, (твёрдость, электро- и теплопроводность, магнитные свойства), так и полимеров. (эластичность, прочность, низкая плотность). При этом в приэлектродном слое создаются условия для выделения металлических частиц (*in situ*) в полимерной композиции, создающие возможность получения безотходным автоматическим способом лакокрасочных композиционных металлополимерных покрытий с новыми ценными характеристиками.
3. В России наибольшее применение нашли лакокрасочные материалы для катодного электроосаждения на основе эпоксиаминных аддуктов, модифицированных частично блокированным (этилгексанолам) изоцианатом. Водорастворимость таких материалов достигается нейтрализацией уксусной кислотой. Поэтому металлический компонент в композиции должен быть в виде ацетата. Так как никель устойчив в кислых и щелочных средах и может электроосаждаться из кислой среды, в качестве объекта исследования был выбран ацетат никеля.

Таким образом, целью настоящей работы является получение лакокрасочных никель-полимерных покрытий на основе одновременного совместного электроосаждения на катоде аминоксодержащего олигомерного электролита и электролитического никеля из ацетата никеля; исследование состава, структуры и свойств полученных покрытий.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

Для получения металл-полимерного покрытия сочетанием методов электроосаждения на катоде полиэлектrolитного плёнообразователя и металла из водного раствора его соли, была разработана композиция лакокрасочного материала на основе полиэлектrolитного связующего для электроосаждения на катоде и ацетата никеля.

Ацетат никеля является неорганической солью металла никеля и уксусной кислоты с формулой $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Ацетат никеля(II) образует зелёные кристаллы. Растворяется в воде, не растворяется в этаноле. Для получения раствора ацетата никеля для последующего введения в композицию использовали кристаллогидрат состава $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

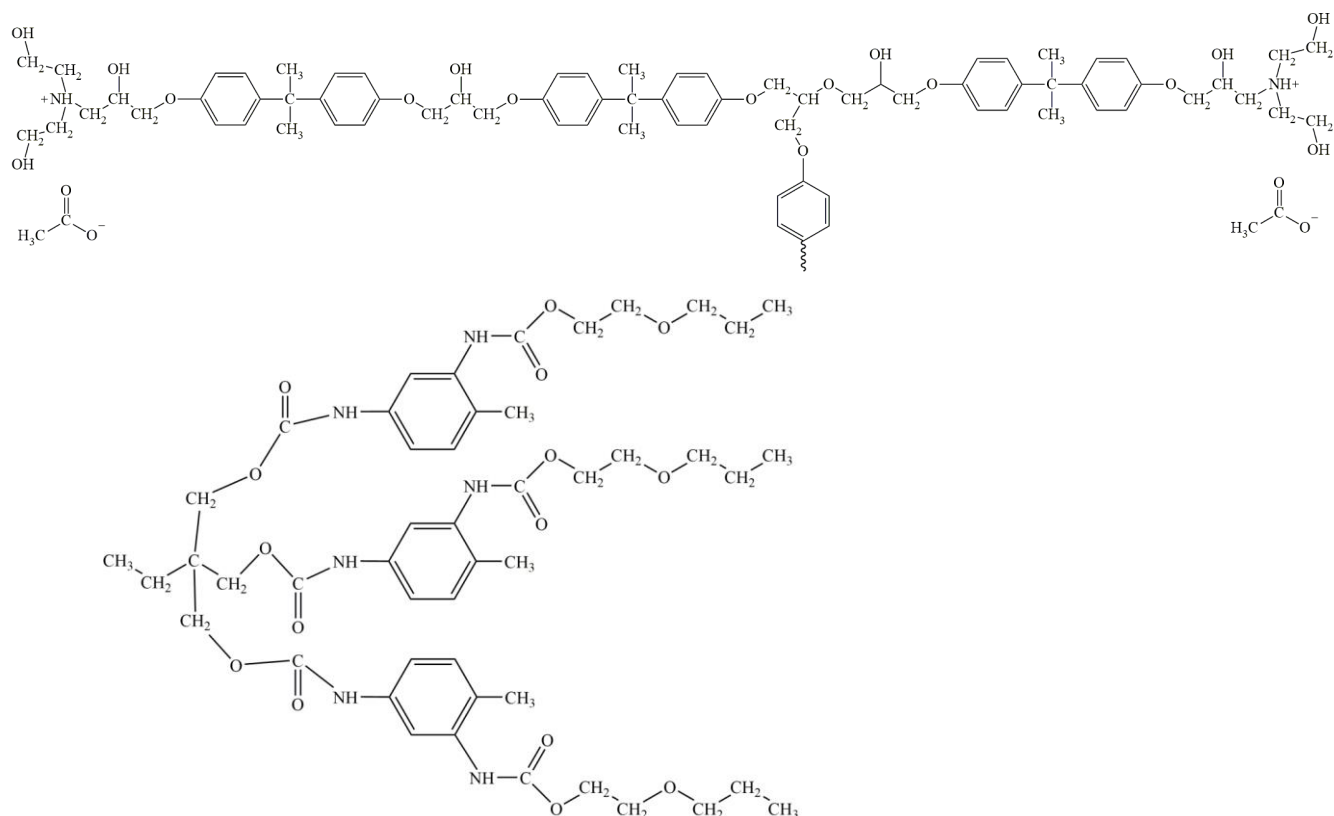
Параметры рабочего раствора:

С.О. 8 масс. %

pH 4,50

Удельная электропроводность 19850 мкСм/см

Основа композиции – связующее лакокрасочного материала для катодного электроосаждения CathoGuard 570/580, используемого в России [103]. Поставка материала осуществляется в виде 2-х компонентов: эмульсия связующего (35-39 % по С.О.) и пигментная паста (53-56 % по С.О.). Связующее представляет собой олигомерный эпоксиаминный аддукт (эпоксид+дипропилентриамин), первичные группы блокированы кетонами. Отвердителем является блокированный 2-этилгексано́л изоцианат. При 180°C происходит его частичная разблокировка с выделением 2-этилгексанола и взаимодействие с гидроксильными группами аддукта. Добавление уксусной кислоты обеспечивает водорастворимость. Ориентировочная формула пленкообразователя:



Физические и химические свойства

Эмульсия находится в жидком состоянии, молочно-белого цвета, имеет специфический запах; температура вспышки выше 67°C (ISO 3679), плотность 1,043 г/см³ при 20°C; растворимость - смешивается с водой.

Вязкость - > 30Па* сек. при 20°C (ISO 2431)

Изоцианатное число- свободных групп нет.

Гидроксильное число 78 мэкв.

Аминное число 55 мэкв.

Кислотное число 28 мэкв.

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Приготовление рабочих растворов

Приготовление рабочего раствора плёнкообразователя: Эпоксиаминный аддукт для катодного электроосаждения в необходимом количестве (250 г) помещали в стеклянный стакан 1л, затем при перемешивании 300-500 об/мин постепенно добавляли деминерализованную воду 750 г (соотношение

пленкообразователь/вода равно 1/4). Полученный раствор интенсивно перемешивали в течение 30 минут, а далее при 150 об/мин перемешивали еще 2 часа. При рН выше 5,50 раствор нейтрализуется уксусной кислотой.

Параметры, полученного раствора:

С.О. 10,0 масс. %

рН = 5,50 при $t = 21,8\text{ }^{\circ}\text{C}$

Удельная электропроводность 1207 мСм/см

Приготовление рабочего раствора ацетата никеля: Ацетат никеля в концентрации 162 г/л растворяли в 1 л деминерализованной воды при нагревании до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивании, затем фильтровали через бумажный складчатый фильтр.

Параметры, полученного раствора:

С.О. 8,3 масс. %

рН = 4,50 при $t = 26,0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Удельная электропроводность 19800 мСм/см

Приготовление композиции никель-полимер: Смешивали 10 частей раствора пленкообразователя и 1 часть раствора ацетата никеля и интенсивно перемешивали в течение 30 минут. При рН выше 5,50 раствор нейтрализуется уксусной кислотой.

Параметры, полученного раствора:

С.О. 9,25 масс. %

рН = 5,50 при $t = 21,8\text{ }^{\circ}\text{C}$

Удельная электропроводность 4500 мСм/см

Приготовление пигментированных композиций: Пигментированные модельные системы, готовили по трем рецептурам, отличающихся

различным соотношением пигмент/связующее и способом введения ацетата никеля в рабочую композицию.

Пигментированная система №1

Рецептура:

200 мл рабочего раствора эмульсии;

40 г раствора ацетата никеля;

50 г пигментной пасты.

Пигмент и эмульсия взяты в соотношении наиболее часто используемом в технологии приготовления ванн для электроосаждения и равно 1:4.

Приготовление ванны осуществлялось согласно порядку в рецептуре: в воду при перемешивании добавлялся раствор эмульсии и ацетата никеля, а затем при включенной мешалке, медленно вводилась пигментная паста. Проводилась проба по стеклу, с помощью которой было установлено, что коагуляции не происходит. Приготовленную ванну перемешивают еще не менее 4 часов, после чего определяют параметры композиции :

Параметры рабочего пигментированного раствора №1:

pH=5,78; $t^{\circ}=20,0^{\circ}\text{C}$;

Удельная электропроводимость =3880 мкСм/см; $t^{\circ}=19,7^{\circ}\text{C}$.

С.О. 16,8 масс. %

При варианте № 1а, параметры такие же, кроме С.О. 15 масс. %

Пигментированная система №2

Рецептура:

200 мл рабочего раствора

40 мл ацетата никеля

40 г пигментной пасты

Приготовление ванны осуществлялось согласно порядку в рецептуре: в раствор эмульсии при перемешивании добавлялась вода, потом ацетат

никеля, а затем так же при перемешивании медленно вводилась пигментная паста.

Параметры раствора:

pH=5,76; t=17,5 °C;

Удельная электропроводимость= 4300 мкСм/см; t = 17,8 °C.

С.О. 17,1 масс. %

соотношения пигмент/связующее 0,329.

Соответственно пигментная часть в композиции по варианту 2 завышена.

Пигментированная система №3

Рецептура:

200 мл рабочего раствора эмульсии

50 г пигментной пасты;

40 мл ацетата никеля;

Приготовление ванны осуществлялось согласно порядку в рецептуре: в раствор эмульсии при перемешивании медленно вводили пигментную пасту и добавлялся ацетат никеля композиция разбавлялась водой.

Параметры композиции:

С.О. 13,2 масс. %.

pH=6,10; t°=19,1 °C;

Удельная электропроводность = 1512 мкСм/см; t° = 19,2 °C.

соотношения пигмент/связующее 0,1594.

Приготовление ванны сравнения- не модифицированной (без добавки никеля):

300 г дистиллированная вода;

200 г связующее;

50 г пигментная паста.

Приготовление ванны осуществлялось согласно порядку в рецептуре: в воду при перемешивании добавлялся раствор эмульсии, а затем не выключая мешалку медленно вводили пигментную составляющую.

2.2.2 Подготовка поверхности

Окрашиваемое изделие (стальная пластинка) перед катодным электроосаждением тщательно протирали чистой тканью, смоченной уайт-спиритом, а затем ацетоном для полного обезжиривания окрашиваемой поверхности, в соответствии с ГОСТ 9.402-2004.

2.2.3 Получение покрытий электроосаждением

Нанесение покрытий методом электроосаждения проводилось на лабораторной установке, которая изображена на рисунке 1, в режиме постоянного напряжения и режиме постоянного тока. Лабораторная установка представляет собой футерованную ванну объемом 0,5-1 л, снабженную мешалкой и соединенную с термостатом. Анодом служит пластинка из нержавеющей стали, катодом окрашиваемое изделие.

Окраска производилась при температуре 27-35°C в течение 60-120 секунд в режиме постоянного напряжения. Пластинки с полученным покрытием промывались технической водой, затем деминерализованной водой, выдерживались на воздухе 20 минут и отверждались в сушильном шкафу конвективного типа при 180°C в течение 20 минут.



Рисунок 1 – Принципиальная схема установки электроосаждения

2.2.4 Оптимальный режим электроосаждения определяли экспериментально по внешнему виду и толщине покрытий. Нанесение при разной концентрации полимерного компонента проводилось в режиме постоянного тока 1 А/дм^2 и времени осаждения в течении 120-180 секунд. В другом случае при постоянном напряжении 200 В и времени осаждения 60-120 секунд. Толщину покрытий измеряли с помощью магнитного толщиномера ГОСТ Р 51694-2000.

2.2.5 Кинетика процесса электроосаждения исследовалась как при постоянном напряжении нанесения, так и при постоянной плотности тока. Осаждение проводилось в интервале напряжений от 40 до 240 В, с шагом в 20 В и времени осаждения 60 секунд. В другом случае варьировалась плотность тока $0,5-3,0 \text{ А/дм}^2$. Зависимость массы осадка от продолжительности электроосаждения определялась гравиметрически.

2.2.6 Структура сформированных осадков, отличающихся временем электроосаждения (от 5 до 120 секунд), изучалась гравиметрически после экстракции неотвержденного осадка ацетоном в аппарате Сокслета. Для

определения послойной неоднородности покрытия, полученного методом катодного электроосаждения на основе никель-полимерной композиции с соотношением никелевой и олигомерной части 1:10 и концентрацией олигомера в исходном растворе 10%, проводилась окраска 45 образцов в 8 временных режимах (5с, 10с, 20с, 30с, 45с, 60с, 90с, 120с). Затем проводилась экстракция олигомерной части ацетоном.

2.2.7 Кинетика процесса отверждения при температуре 180 градусов изучалась по содержанию гель-фракции в покрытии при продолжительности отверждения 20 минут. На пластины наносили покрытие при оптимальных условиях- при постоянном напряжении 200 В и времени осаждения 60 секунд из полимерного компонента и никель-полимерной композиции. Образцы с отвержденным покрытием помещались в аппарат Сокслета. Экстракция проводилась 6 часов ацетоном, после чего образцы взвешивались. В расчете учитывали среднее значение для 5 образцов. Плотность сшивки рассчитывали по следующей формуле:

$$A = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100\%$$

2.2.8 Методика определения густоты сетки покрытий методом равновесного набухания по Флори-Ренеру

Метод расчета структурных параметров полимерных сеток основан на методе набухания Флори-Ренера сетчатой структуры полимера. Прямоугольные образцы 56×1×10 мм помещали в эксикатор в пары растворителя, затем взвешивали на аналитических весах каждые 24 часа, до равновесного состояния. За результат принимают среднее показание для двух образцов. Метод расчета применим для определения плотности сшивания трехмерного полимера адгезии на подложке.

Подбор термодинамически активного растворителя, проводился с помощью метода равновесного набухания в различных растворителях с

известной степенью когезии. Лучшим считается такой растворитель, в котором степень набухания максимальна при условии отсутствия теплового эффекта смешения и изменения объема системы. Определение густоты сетки основано на степени набухания их до равновесного состояния в парах растворителей. На основании данных по набуханию при разных температурах (-10, +50 °C) производится расчет параметров взаимодействия полимер-растворитель Ψ константа Хаггинса. Рассчитывается средний молекулярный вес отрезка цепи, заключенный между узлами сшивки, характеризующий степень сшивки.

2.2.9 Исследовано влияние технологических параметров на процесс электроосаждения: а) соотношение площадей анод/катод; б) кинетика падения тока в процессе электроосаждения исследовалась при напряжении 200 В. Токвые кривые регистрировались с помощью вольтамперметра марки М2044.

2.3 Физико-химические методы исследования покрытий

2.3.1 Химический состав, полученных осадков и отверженных покрытий, полученных из композиции смешанного электролита при оптимальных параметрах рабочего раствора при постоянном напряжении 200 В и времени осаждения 60 секунд, термоотверждение покрытий производилось при 180 °C 20 минут, определяли методом ИКС на приборе ИК-Фурье-спектрометре PerkinElmer 2000 в режиме диффузионного отражения в диапазоне частот 400-3200 см⁻¹.

2.3.2 Исследование морфологии покрытий ГОСТ Р 8.635-2007 , а также определение их локального химического состава проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа Adviserscap «Brucker» в контактном режиме с использованием зонда NSG-10 с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Quanta 650с модулем EDAX по ГОСТ Р ИСО 22309-2015 с дисперсией по энергиям. Определение

локального химического состава полученных покрытий проводили методом микрорентгеноспектрального анализа с точностью $\pm(2\div5)\%$. Глубина сканирования составляла $\approx 0,1$ мкм. Данные о химическом составе покрытия собирались с участка поверхности радиусом $\cong 1$ мкм, что и определяло степень локальности использовавшегося метода.

2.3.3 Удельное объемное сопротивление покрытия измерялось соответственно ГОСТ Р 50499-93.

2.3.4 Для определения фазового состава покрытия использовался рентгеноструктурный анализ на порошковом дифрактометре ДРОН-2 со специальной коллимацией первичного и дифрагированного пучков в режиме «на отражение» в угловом диапазоне $2\theta=40-90^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0,154$ нм, Ni-фильтр). Спектры записывали со скоростью 5 градусов/мин, шагом 0,03 и временем накопления сигнала 3 с. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием электронной картотеки JCPDS.

2.3.5 Определение микротвердости покрытий ГОСТ 9450-76.

2.3.6 Измерение теплопроводности покрытий

Одна из методик была разработана в ИФХЭ РАН им. Фрумкина, она и была применена к нашим образцам - определение теплофизических характеристик покрытий осуществлялся импульсным методом в условиях нестационарного температурного поля. Сущность метода – мгновенный плоский источник тепла располагается в нижней части эталона. Образец находится между одинаковыми эталонными калориметрами, имеющих форму прямоугольных параллелепипедов. Метод удовлетворяет дополнительным требованиям, предъявляемых к методике определения теплофизических характеристик тонких пленок и покрытий. Датчик температуры располагается в эталоне, что значительно повышает точность измерений.

Температуропроводность рассчитывается по формуле .

$$\alpha_{\text{э.}} = \frac{x^2}{2 * \tau_{\text{max}}},$$

где x- расстояние от электронагревателя до термопары [м], τ_{max} - время достижения максимальной температуры [час];

$$\lambda_{\text{э.}} = \frac{0,121 * Q * x}{F_{\text{н}} * \Delta t_{\text{max}} * \tau_{\text{max}}},$$

где Q- количество тепла, выделяемого электронагревателем [ккал];

$$Q = \frac{0,24 * U^2 * T}{1000 * R_{\text{н}}}$$

где U- падение напряжения на электронагревателе [В];

$$U = i * R_{\text{н}}$$

где $R_{\text{н}}$ - сопротивление электронагревателя [ом], T- время действия электрического импульса [сек], $F_{\text{н}}$ - площадь электронагревателя [м²], ΔT_{max} – разность температур [°C].

Методика приготовления образцов заключается в следующем: покрытия размером 50*50 мм получали на металлической подложке, исследуемый образец заключался между эталонными параллелепипедами, нагреватель располагался на расстоянии 3,5 мм от исследуемого материала. Импульс подавался с помощью плоского электрического нагревателя, измерение температуры осуществлялось хромель- копелевой термопарой с диаметром электродов 0,2 мм. Термопара присоединялась к потенциометру, тепловой импульс подавался с помощью включения электронагрева. Отсчет времени с точностью до 0,01 сек, мощность теплового импульса 9 Ватт.

Коэффициент температуропроводности рассчитывается по формуле:

$$\alpha_p = \frac{\alpha_3 * c_3^2}{\left[\sqrt{2 * \alpha_3 * \tau_{\max}} - (x - c_3) \right]^2},$$

(где c_3 - толщина эталона [м], x - расстояние от электронагревателя до термопары [м], α_3 - коэффициент температуропроводности эталона [м²/час], $\tau_{\max}$ - время достижения максимальной температуры [час];

Коэффициент теплопроводности рассчитывается по формуле:

$$\lambda = \left(\frac{Q}{F_n * \Delta t_{\max} \sqrt{\pi * \ln \tau_{\max}}} - \frac{\lambda_3}{\sqrt{\alpha_3}} \right) * \sqrt{\alpha_3}, \text{ где}$$

λ_3 - коэф. теплопроводности эталона [ккал/м*час*град].

2.3.7 Оценку теплового эффекта и наличия химического взаимодействия компонентов в процессе формирования покрытия производилась методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Q-100 при скорости нагрева образца 5 град/мин в атмосфере аргона в диапазоне температур 60-220⁰С в режимах «1 нагревание – охлаждение – 2 нагревание» по ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009).

2.3.8 Температуры фазовых переходов были определены с помощью прибора Q400 ЕМ фирмы Intertech Corporation (США). При скорости нагрева 5 град/мин в атмосфере сухого воздуха в диапазоне температур 20-200⁰С по ГОСТ 32618.2-2014.

2.4 Физико-механические испытания свойств покрытий

Испытания физико-механических свойств покрытий проводились, согласно стандартам, используемых в технологии лакокрасочных покрытий:

2.4.1 Прочность при ударе на приборе У-1 по ГОСТ 4765-73;

2.4.2 Эластичность по ШГ-1 ГОСТ Р 52740-2007 ;

2.4.3 Адгезия методом решетчатого надреза ГОСТ 15140-78;

2.4.4 Твердость по карандашу КОН-I-NOOR ГОСТ Р 54586-2011;

2.4.5 Оценку защитных свойств (солестойкость) покрытий производилась методом погружения в 3-й % раствор хлорида натрия, по ГОСТ 9.403-80 метод А (ГОСТ Р 51691—2008)

Водостойкость определялась методом статического воздействия дистиллированной воды по ГОСТ 9.403-80 метод А (ГОСТ Р 51691—2008)

2.4.6. Износостойкость покрытий определялась по ГОСТ 20811-75

Метод А- определение прочности покрытия к истиранию кварцевым песком. Метод Б – определение прочности покрытия к истиранию шлифовальной шкуркой.

2.5 Рабочие параметры ванны определялись по методикам катодфореза.

Определение содержания нелетучих веществ (сухой остаток)

Процентное содержание нелетучих веществ в исходных компонентах и рабочем растворе грунтовки определяется по сухому остатку после удаления растворителей посредством тепловой обработки.

Взвесить пустой контейнер (металлическую крышку или чашку Петри) на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Отобрать пробу исследуемого образца в количестве 1 – 2 г в контейнер и взвесить его. Выдержать контейнер с навеской в сушильном шкафу при 120°C в течение 1 часа или при режиме 180 °C в течение 30 минут. Остудить в эксикаторе и взвесить до постоянного веса. Сухой остаток рассчитывается по формуле:

$$C.O. = \frac{C - A}{B - A} \times 100\% , \text{ где}$$

А – вес пустого контейнера, г

В – вес контейнера с пробой, г

С – вес контейнера с сухим остатком, г.

Определение проводят на трех параллельных пробах, результаты которых усредняются при сходимости.

Определение pH среды водных растворов

Измерение pH среды водных растворов осуществляется pH – метром лабораторным или портативным, снабженным цифровым или аналоговым индикатором значений pH с точностью до 0,01, ручкой компенсации температуры образца и ручкой калибровки.

Измеряемая разность потенциалов между электродом сравнения и измерительным электродом, погруженных в раствор образца, пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе и, следовательно, pH его среды. Измерения производятся согласно инструкции на прибор.

Определение удельной электропроводности водных растворов

Измерение удельной электропроводности производится кондуктометром электродным лабораторным или портативным согласно инструкции на прибор. Диапазон измерений от 0 до 20000 мкСм/см.

Измеряется сопротивление раствора или водной дисперсии, в которую погружены два электрода известной площади, при прохождении переменного тока.

Определение «пробы по стеклу»

Из рабочего раствора пипеткой берется проба и наносится капля на предметное стекло. Визуально под ярким светом рассматривается жидкость на наличие твердых частиц в растворе грунтовке, вследствие недостаточной нейтрализации или загрязнения ее посторонними включениями.

Определение оптимального (рабочего) напряжения электроосаждения

Экспериментально устанавливается напряжение нанесения, обеспечивающее получение покрытий оптимальной толщины и хорошего качества.

На лабораторной установке окраски электроосаждением проводят накраску образцов – свидетелей при различном напряжении, начиная с нижнего предела с интервалом в 20 В до напряжения переосаждения. После окраски образцы промыть и высушить. Затем оценить внешний вид покрытий и измерить толщину с помощью толщиномера. За оптимальное принимается напряжение, при котором формируется ровная, гладкая, без кратеров и пузырей пленка толщиной 15 – 20 мкм.

Определение проникающей способности ЛКМ по ГОСТ Р 9.413-2007

Определяется способность лакокрасочного материала проникать в труднодоступные места окрашиваемого изделия под действием электрического тока по методу фирмы «Фиат».

На дно мерного стеклянного цилиндра укладывается диск из нержавеющей стали диаметром 30 – 35 мм (анод), имеющий вывод над горловиной цилиндра. Металлическая линейка (катод) размером 35 x 12 мм и толщиной 0,8 – 1 мм вставляется по диагонали в профиль квадратного сечения из нержавеющей стали со стороной 30 x 10 мм. Нижний конец катода не выходит за кромку профиля. Катод опускается в цилиндр на расстояние 20 мм от анода. Electrodes подключаются к источнику постоянного тока. Окраска производится без перемешивания при напряжении на 20 В ниже предельного в течение 3 минут. Окрашенная линейка извлекается из раствора и промывается водопроводной водой от пены и остатков рабочего раствора.

Проникающая способность оценивается по длине окрашенной части линейки и измеряется в см.

Определение эквивалента осаждения

Эквивалент осаждения- это величина, показывающая, сколько смешанного электролита осаждается на катоде при протекании единицы количества электричества или, наоборот, какое количество электричества необходимо для образования единицы веса электроосажденной пленки. Эквивалент осаждения выражается в мг/Кл или Кл/мг. Эквивалент осаждения определяют при получении покрытий на образцах в режиме постоянной плотности тока при условии, что в конце процесса напряжение не превышает оптимальных значений, установленных ранее. Как правило, плотность тока на катоде составляет 10-30 А/м².

Расчет эквивалента осаждения (Эк.Ос) проводится по формуле:

$$Эк.Ос = \frac{P}{Q \times T}, \text{ где}$$

Q – ток осаждения, А

T – время осаждения, с

P- масса образовавшегося осадка, мг

Определение соотношения» пигмент:связующее»

Соотношение пигмент:связующее определяется гравиметрически.Его определение необходимо для поддержания постоянного соотношения пигмента и связующего в рабочем растворе ЛКМ.

1. Выдержать тигель в сушильном шкафу при 120 °С до постоянного веса.
2. Остудить и взвесить тигель.
3. Взвесить тигель с навеской ЛКМ (1,8-2 г).
4. Выдержать тигель в сушильном шкафу при 120 °С 60 мин.
5. Остудить и взвесить .
6. Поместить тигель в муфельную печь при 600 °С на 60 мин.
7. Остудить и взвесить.

Расчет вести по формулам:

Определение содержания нелетучей части, Р(г);

$P = P_1 - P_0$; где P_0 - вес тигля, г. P_1 – вес тигля с навеской после сушки, г.

Определение содержания пигмента, Π (г) $\Pi = P_2 - P_0$; где P_2 –вес тигля с навеской после прокаливании,г

Содержание связующего, $C_{\text{в}}(\text{г})$; $C_{\text{в}} = P_1 - \Pi$

Соотношение «пигмент:связующее»= $\Pi / C_{\text{в}}$

Глава 3 Результаты и их обсуждение

3.1 Выбор оптимального состава никель-полимерной композиции и режима нанесения из нее покрытий на катоде

Электроосаждение никеля из раствора ацетата никеля осуществлялось на стальные пластины для использования полученных данных в качестве системы сравнения. Процесс проводили при постоянной плотности тока, в диапазоне $I = 1-2 \text{ А/дм}^2$, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость массы покрытия от времени процесса при различной плотности тока

№	Время проц., сек	Вес покрытия, г при $I = 1 \text{ А/дм}^2$	Вес покрытия, г при $I = 1,5 \text{ А/дм}^2$	Вес покрытия, г при $I = 2 \text{ А/дм}^2$
1	60	0,0031	0,0062	0,0069
2	60	0,0025	0,0065	0,0080
3	120	0,0047	0,0115	0,0145
4	120	0,0053	0,0117	0,0137
5	180	0,0061	0,0169	0,0216
6	180	0,0067	0,0167	0,0221
7	300	0,0112	0,0277	0,0355
8	300	0,0109	0,0275	0,0348

При осаждении покрытий из раствора ацетата никеля, при постоянной плотности тока в $1,0 \text{ А/ дм}^2$ покрытия получились ровные с металлическим блеском, после сушки покрытия приобрели желтоватый оттенок.

При нанесении при плотности тока $I = 1,5 \text{ А/дм}^2$ покрытия получались ровные с металлическим блеском с небольшими дефектами по кромке пластины.

При нанесении при плотности тока $I = 2,0 \text{ А/дм}^2$ образующиеся покрытия ровные с металлическим блеском, покрытия по кромке с дефектом, внизу наблюдаются наплывы.

Поэтому исходя из внешнего вида покрытий и бездефектных, оптимальным режимом для нанесения из модельной системы ацетата никеля является плотность тока $1,0 \text{ А/дм}^2$.

Исследования композиционных покрытий проводили в 2-х направлениях:

1. Матрицей металлополимерного покрытий является металл, а полимерная фаза рассматривается, как модифицирующая добавка
2. Матрицей металлополимерного покрытия является полимер, а металлическая фаза стабилизирована в среде полимера.

Для исследования по направлению № 1 были приготовлены системы на основе никелевого электролита с добавкой полимерного компонента с концентрацией 0,12%; 0,24%; 0,4%; 0,8% при пересчете на массовый % полимерного компонента, представленный на рисунке 2.

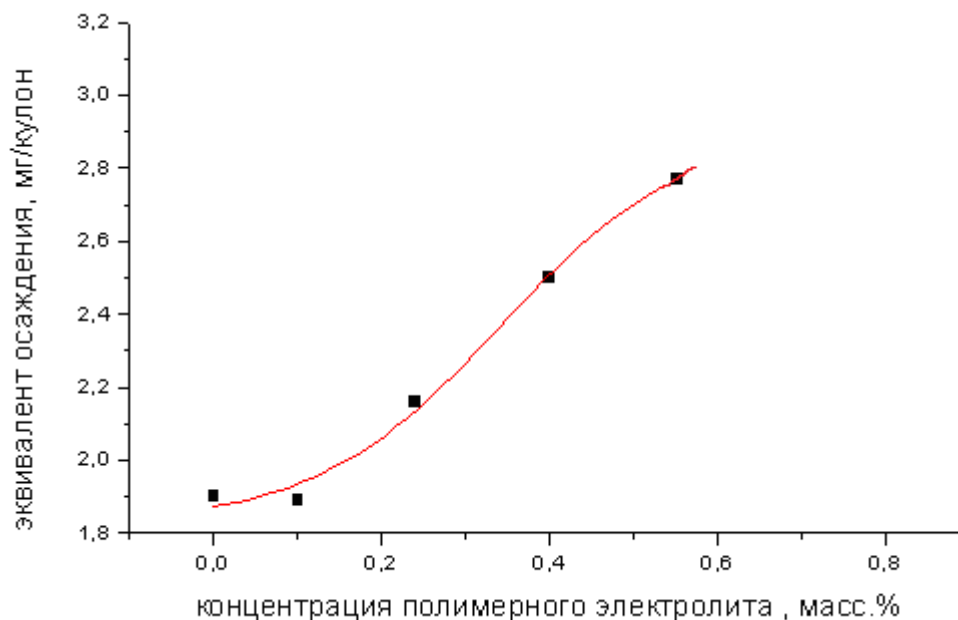


Рисунок 2 – Зависимость эквивалента электроосаждения полимер-никелевого покрытия от количества полимерного компонента в никелевом электролите.

Из данных рис. 2 видно, что с увеличением содержания полимера в смешанном электролите эквивалент электроосаждения металлополимерного покрытия возрастает за счет обогащения покрытия полимерным компонентом. При этом содержание никеля в таком покрытие снижается.

Также было установлено, что свыше содержания 0,25 масс. % полимерной добавки в растворе соли никеля удовлетворительных по внешнему виду покрытий получить не удалось. Покрытия становились очень жесткими, по краям плохо адгезированными. Пленка была стянута к середине, с различными оттенками цветов побежалости. При микроскопическом исследовании было видно уменьшение величины кристаллитов в покрытии по мере увеличения количества полимерного компонента.

С целью определения содержанию никеля в покрытии была исследована зависимость изменения массы покрытия и количества никеля в покрытии от продолжительности электроосаждения. Количество никеля в покрытии определялось весовым методом после прокаливании пластинки с покрытием, а также дополнительно калориметрическим методом после растворения электроосажденного осадка в азотной кислоте.

На рисунке 3 представлено изменение количества никеля в металлополимерном покрытии в зависимости от количества полиэлектролита в растворе при постоянной плотности тока 1А/дм^2 , и продолжительности 180сек.

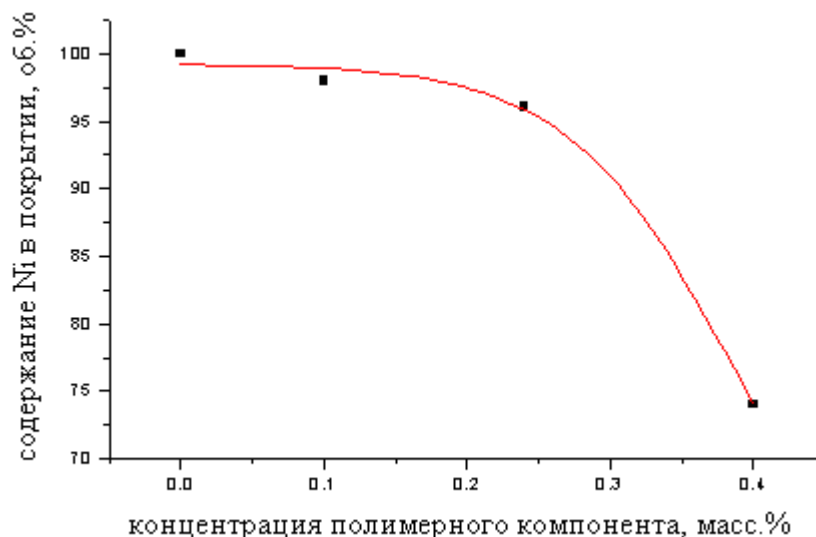


Рисунок 3 – Зависимость содержания никеля в покрытии от концентрации полимерного компонента в никелевом электролите.

Из графика, представленного на рис.3 следует, что в присутствии полимерного компонента происходит торможение скорости электролитического выделения металла, за счет повышения объемного электрического сопротивления покрытия при осаждении полимера.

При увеличении концентрации полимерного компонента, наблюдается увеличение газовыделения и ухудшение качества покрытий. При увеличении продолжительности процесса рабочий раствор закипает, наблюдаются скачки тока. При повышенном газовыделении, покрытие получается пористым, возможно из-за конкурентного осаждения металла и полимера. В дальнейших экспериментах сделан переход на разбавленный раствор смолы для катодного электроосаждения, с целью уменьшения выделения водорода. Оптимальной считается концентрация полимера в диапазоне 5-10 масс.%.

С целью определения оптимальной добавки полимерного компонента в никелевый электролит были приготовлены три модельные системы с различным содержанием полимерного компонента в диапазоне 0,1-0,4 масс. % таблица 2. При этом контролировалась масса образующегося покрытия.

Таблица 2 – Зависимость массы покрытия от концентрации олигомерной добавки

№	Вес покрытия при добавке 0,1 % олигомера, г	Вес покрытия при добавке 0,24 % олигомера, г	Вес покрытия при добавке 0,4 % олигомера, г
1	0,0216	0,0207	0,0198
2	0,0214	0,0209	0,0202
3	0,0224	0,0215	0,0208
4	0,0220	0,0219	0,0205

В результате получались ровные блестящие покрытия с серебристым блеском, по кромке наблюдались небольшие сколы. При увеличении концентрации добавки масса покрытия уменьшается.

Покрытия с концентрацией добавки олигомера в диапазоне 0,24-0,4 масс. % характеризуются цветами побежалости, что, возможно, свидетельствует о формировании слоя наночастиц.

В таблице 3 представлено сравнительное описание полученных покрытий и размер кристаллитов методом микроскопии.

Таблица 3 – Сравнительное описание полимерно-никелевых покрытий

№	Состав электролита	Вид покрытия	Размер кристаллитов, по данным микроскопии
1	Ацетат Ni, 0,5 моль/л	Сплошное покрытие серебристого цвета	200-300 мкм
2	Ацетат Ni 0,5 моль/л + 0,1 масс. % полимера	Сплошное жесткое покрытие серебристого цвета	20-50 мкм
3	Ацетат Ni 0,5 моль/л + 0,24 масс. % полимера	Сплошное плотное покрытие с цветами побежалости фиолетового цвета	Размер не определяется. По цвету побежалости [9,10] можно считать размер в пределах 100-300 нм
4	Ацетат Ni 0,5 моль/л + 0,4 масс. % полимера	Сплошное покрытие с синими цветами побежалости, очень жесткое, стянутое по краям	Размер не определяется (50-100 нм)

Таким образом, из сравнительного описания таблицы 5, по внешнему виду оптимальным можно считать покрытие, получаемое из никелевого электролита, содержащего 0,24 масс.% полимерного компонента.

Для оценки скоростей электроосаждения в различных модельных системах, была исследована зависимость изменения массы покрытия от продолжительности процесса электроосаждения.

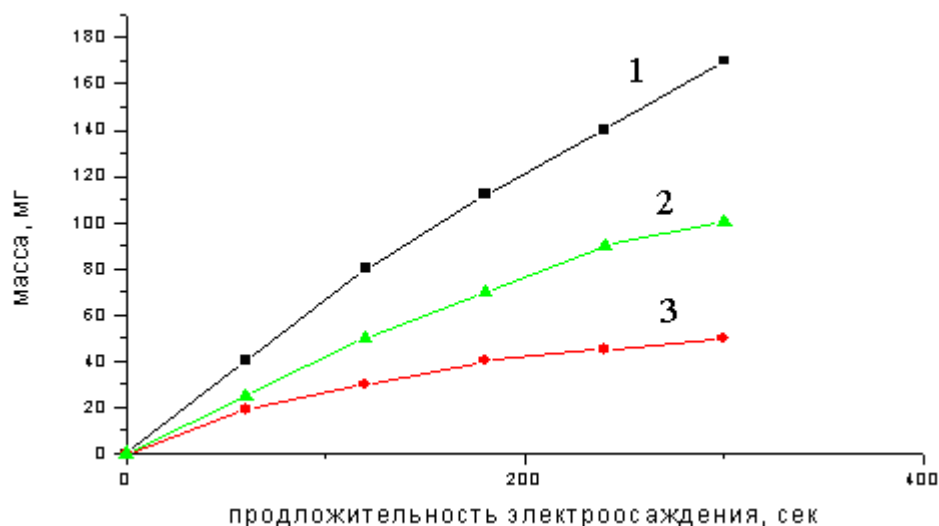


Рисунок 4 – Зависимость прироста массы покрытий от продолжительности электроосаждения при плотности тока 1 А/дм²,
1- полимерное, 2- никель-полимерное, 3- никелевое покрытие.

На рисунке 4 представлены полученные данные прироста массы полимер-никелевого покрытия от продолжительности электроосаждения рабочего раствора никелевого электролита, содержащего 0,24 масс.% полимерного компонента в сравнении с модельными системами полимерного и никелевого покрытий. Кривая металлополимерного покрытия занимает промежуточное положение между никелевым и полимерным покрытиями. По углу наклона кривой можно судить о сравнительной скорости осаждения в этих системах.

Также была, сделана попытка получить двухслойные покрытия, нанести на полимер-никелевое покрытие и покрытия из модельных систем: полимера и ацетата никеля (таблица 4).

Таблица 4 – Зависимость массы двухслойных покрытий от времени нанесения

№	Вес покрытия полимер-никель, г	Время нанесения слоев 1-й - 2й, сек		Вес покрытия двухслойного, г	Толщина покрытия, мм
1	0,0030	180	120	0,0525	16-17
2	0,0030	180	120	0,0578	16-17
3	0,0027	180	120	0,0141	-
4	0,0025	180	120	0,0114	-

На образцы № 1 и 2 наносился второй слой из смолы для катодного электроосаждения с параметрами: pH= 5,52; удельная электропроводимость 1931 мкСм/см; С.О. 16,6 %. Полученные покрытия ровные, виден след на кромке от первого нанесения, но это не сказывается на качестве покрытия.

На образцы № 3 и 4 наносился второй слой из ацетата никеля с параметрами: pH=4,50; удельная электропроводимость 19850 мкСм/см; С.О. 8,3 %. Полученные покрытия имеют пятна и ложатся не равномерно, их промежуточные физико-механические испытания, представлены в таблице 7.

Таблица 5 – Физико-механические испытания покрытий различного состава

Вид покрытия	Адгезия, балл	Сопротивлению удару, см/ кг*с	Эластичность по ШГ-1, мм
Никелевое	4	30	6
Полимер-никелевое	2	70	4
2-х слойное: Полимер- никель и полимер	1	70	2
Полимерное	1	90	1

По результатам испытаний установлено, что при введении полимерной добавки в никелевый электролит, наблюдаются улучшение адгезии к металлической подложке и увеличении эластичности покрытий в сравнении с модельной системой из ацетата никеля. При введении полимерной добавки в никелевый электролит, возможно получить покрытия, но по физико-механическим показателям они не превосходят полимерные покрытия.

При исследовании по 2-ому направлению матрица металлополимерного покрытия формируется на основе полимерного компонента, а никель является добавкой.

Известно, что эквивалент электроосаждения полимерного компонента существенно выше, чем у никеля, и также он пропорционален концентрации в диапазоне 5-20 масс.% по сухому остатку, где наблюдается линейная зависимость между эквивалентом осаждения полимера и его концентрацией. Для совместного электроосаждения надо стремиться к уменьшению скорости осаждения полимерного компонента по причине большой разницы в скоростях осаждения никеля и полимера. Стандартной концентрацией рабочего раствора полимера является 15-17 масс.%, при нанесении покрытий из раствора с концентрацией 16 масс.% с добавкой никелевого компонента наблюдалось сильное газовыделение и получить качественного покрытия не удалось. При концентрации полимера 5 масс.% наблюдается низкая электропроводность, что неблагоприятно сказывается на скорости и качестве получаемых композиционных покрытий.

Таким образом, был сделан вывод, что оптимальной концентрацией для совместного электроосаждения является использование раствора олигомерного электролита с 10 масс.% концентрацией. Для совместного электроосаждения использовали указанный раствор полимера с различной концентрацией ацетата никеля, составившей при пересчете на массовые проценты следующие значения: 0,1%, 0,3%, 0,5%, 1,0%.

На рисунке 5 представлена зависимость эквивалента осаждения металлополимерного покрытия от концентрации никелевого компонента в рабочем растворе композиции (смешанный электролит).

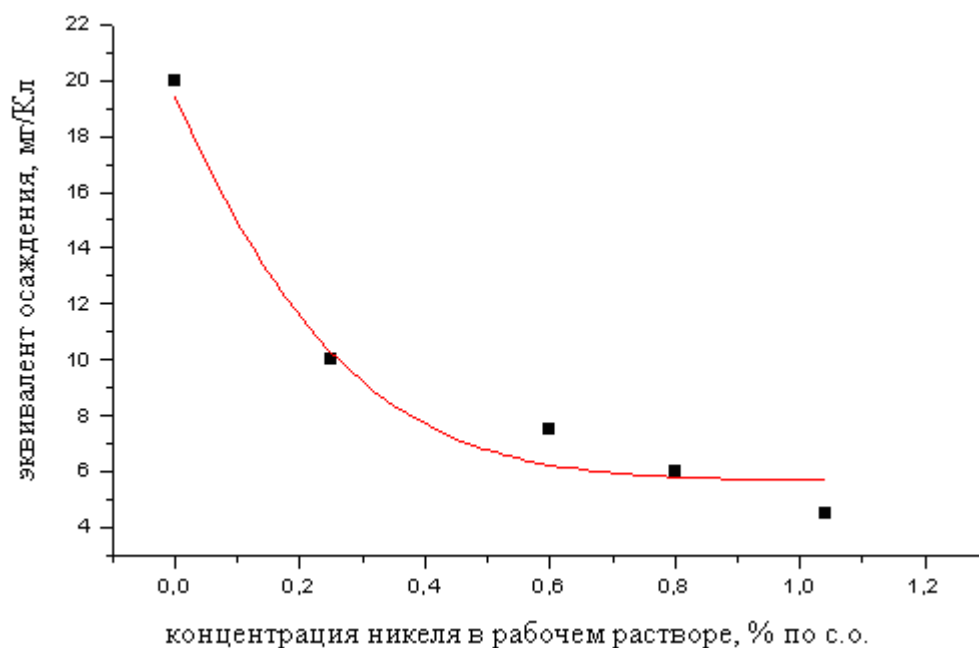


Рисунок 5 – Зависимость эквивалента осаждения металлополимерного покрытия от концентрации никелевого компонента в рабочем растворе

Введение раствора никелевой соли в раствор полимера ведет к значительному увеличению электропроводности. По этой причине в режиме постоянного тока при электроосаждении в течение более 30 сек провести процесс невозможно, т.к. напряжение поднимается до очень высоких значений. В режиме постоянного напряжения возможно увеличить продолжительность процесса до 120 сек, т.к. при этом изоляция электрода осажденным покрытием происходит постепенно.

С целью определения оптимальных параметров нанесения была изучена зависимость изменения массы покрытия от времени осаждения при различных концентрациях никелевого электролита в композиции в режиме постоянного напряжения 200В, представленная на рисунке 6.

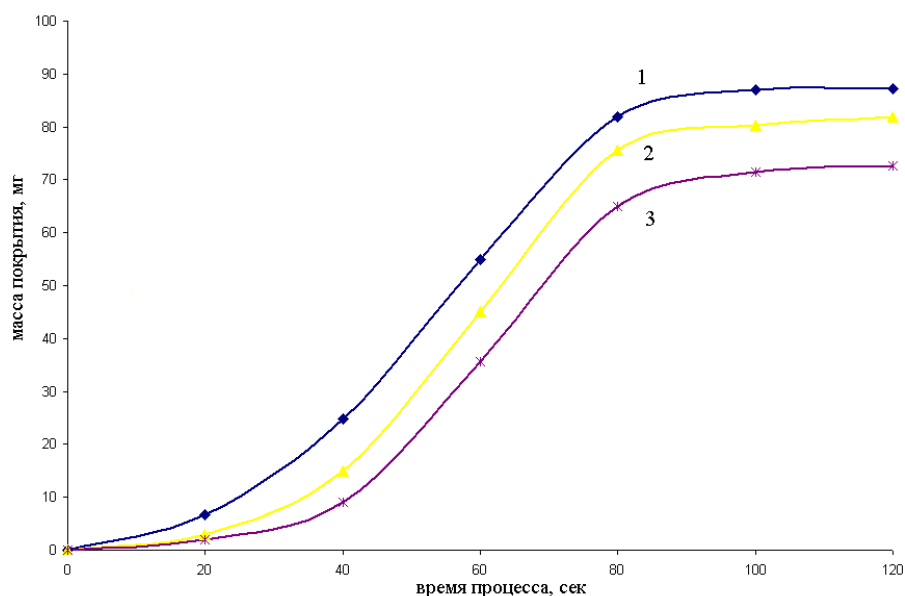


Рисунок 6 – Зависимость массы металлополимерного покрытия от продолжительности электроосаждения при различной концентрации ацетата никеля в рабочем растворе, 1- 0,1 масс. %, 2- 0,5 масс. %, 3- 1,0 масс. %

Видно, что в начале полученной кривой имеется “ступенька”, очевидно, связанная с осаждением никеля на катоде в первоначальный момент времени. Электродный потенциал, при котором происходит реакция восстановления ионов Ni^{+2} составляет -0,25В, а электродный потенциал выделения H^+ на катоде составляет -0,41В. Поэтому, вероятно, первоначальным процессом при электроосаждении смешанного никель-полимерного электролита является осаждение никеля на катоде.

Возможно, что формирующееся в этом случае металлополимерное покрытие может иметь послойно-неоднородный характер с никелевым подслоем и внешними слоями, образуемыми по преимуществу полимерным компонентом. В таблице 6 представлены результаты визуальной оценки качества получаемых покрытий.

Таблица 6 – Сравнительное описание полученных никель-полимерных покрытий

№	Состав электролита	Описание покрытий
1	10 % по С.О. раствор полиэлектролита	Сплошное, лаковое, блестящее покрытие хорошего качества
2	10 % по С.О. раствор полиэлектролита +0,1 масс. %	Сплошное, лаковое с видимыми металлическими включениями

	ацетата никеля	
3	10 % по С.О. раствор полиэлектролита +0,5 масс. % ацетата никеля	Сплошное, твердое, матовое покрытие хорошего качества
4	10 % по С.О. раствор полиэлектролита +1,0 масс. % ацетата никеля	Сплошное, твердое, жесткое с мозаичным рисунком

3.2 Определение оптимальных параметров композиции

Для композиции никель-полимер при оптимальном составе определяли рассеивающую способность, которая характеризует способность формирования сплошного покрытия в скрытых сечениях. Определенная величина рассеивающей способности составляет 9 см, по сравнению с полимерной, величина которой 15 см. Снижение рассеивающей свидетельствует о включении никеля в объем покрытия.

Поскольку присутствие никеля в системе, при образовании покрытия сопровождается сильным газовыделением (образование водорода), что усложняет получение бездефектных покрытий, следовало подобрать такое соотношение анода/катода, при котором газовыделение минимально (табл. 7). Однако, сохраняется способность осаждения покрытия из оптимальной композиции.

Таблица 7 – Соотношение анод/ катод для систем с образцами 210 см²:

Площадь анода	большой 140 см ²	средний 57 см ²	малый 34 см
Соотношение анод / катод	1/1,5	1/3,5	1/6*

*соотношение, которое рекомендовано технологическими условиями для электроосаждения и используется при окраске электроосаждением на промышленных установках.

Была проведена окраска образцов с различным напряжением в диапазоне 150-220 В и разной площадью анодов. Результаты представлены на рисунке 7.

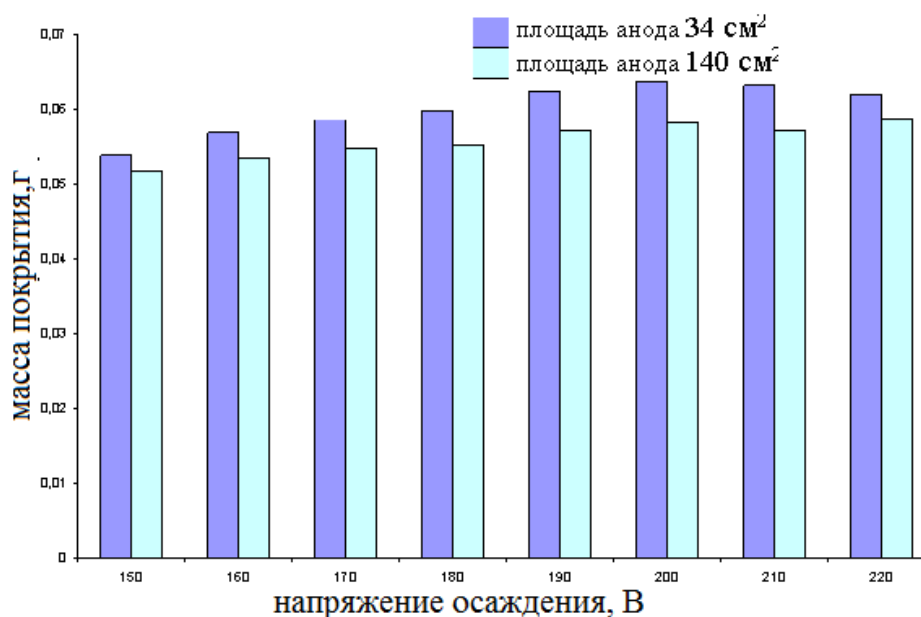


Рисунок 7 – Зависимость массы покрытия от напряжения при различной площади анода

При окраске образцов с различной площадью анода, наблюдалась тенденция улучшения качества покрытий при уменьшении площади анода, следовательно, оптимальным соотношением анод / катод является для композиции никель-полимер 1/6.

Также изучалось влияние времени подъема напряжения на внешний вид и качество, получаемых покрытий. За критерий оценки качества получающихся покрытий выбраны толщина и внешний вид покрытий, результаты представлены на рисунке 8. Выяснено, что на качество покрытий при нанесении оказывает время подъема напряжения, чем быстрее подъем напряжения, тем лучше качество получаемого покрытия.

Таким образом, впервые установлена принципиальная возможность получения в одном технологическом процессе металл-полимерных покрытий сочетанием двух механизмов: электролитического осаждения металлов и катодного электроосаждения полиэлектролитов, а также выбраны оптимальные композиции и условия формирования равномерных бездефектных покрытий.

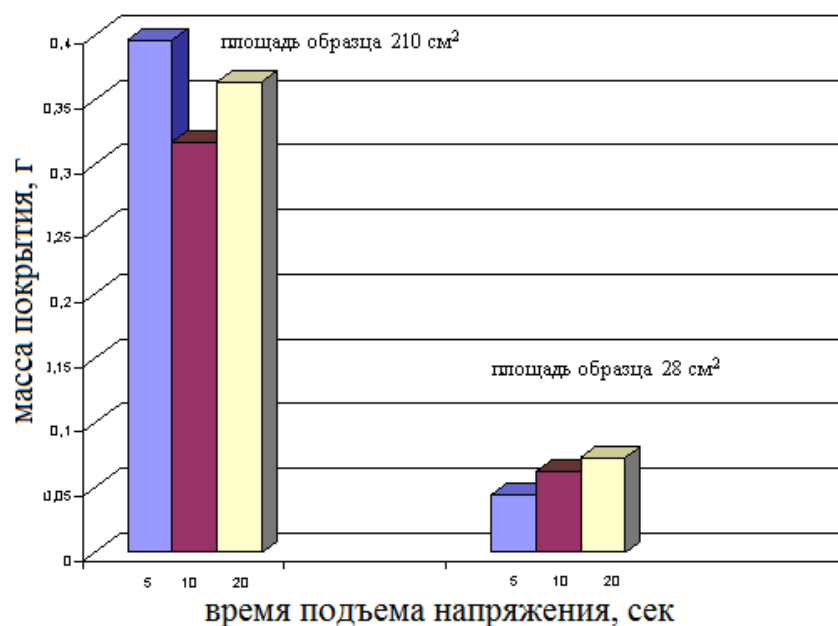


Рисунок 8 – Зависимость массы покрытия от времени подъема напряжения при различной площади катода.

3.3 Исследование свойств композиционных никель-полимерных покрытий

Для изучения свойств использовались покрытия удовлетворяющие требованиям ГОСТ 8832 (ISO 1514). Все покрытия были бездефектные, толщиной 17-25мкм. Испытания проводились на композициях следующих составов, представленных в таблице 8.

Таблица 8 – Состав композиции

№ Покрытия	Наименование	Содержание ацетата никеля	Содержание олигомерного компонента (масс.%)
№1 образец сравнения	Никелевое покрытие	0,5 моль/л	0
№2	Полимерно-никелевое	0,5 моль/л	0,1% по С.О.
№3	Полимерно-никелевое	0,5 моль/л	0,24% по С.О.
№4 образец сравнения	Полимерное покрытие	0	10-й р-р% по С.О. раствор

№5	Никель- полимерное	0,25% ацетата никеля	10-й р-р % по С.О. раствор
№6	Никель- полимерное	1,0% ацетата никеля	10-й р-р % по С.О.

В таблице 9 представлены физико-механические свойства покрытий, из которой следует, что полимер-никелевое покрытие по сравнению с никелевым покрытием имеет лучшие физико-механические свойства, но их защитные свойства значительно хуже, чем у полимерных покрытий. Также испытания показали хорошие свойства никель-полимерного покрытия. При отличной адгезии полученные покрытия обладают чрезвычайно большой твердостью. Металл-полимерные покрытия имеют отличную эластичность, причем даже большую, чем у чисто полимерного покрытия.

Таблица 9 – Свойства покрытия

Свойства/номер образца	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Толщина, мкм (ГОСТ Р 51694-2000)	15-17	15-17	15-17	23-25	23-25	23-25
Адгезия, балл (ГОСТ 15140-78)	4	1	2	1	1	1
Твердость по КОН-I-NORR (ГОСТ Р 54586-2011)	7Н	8Н	8Н	НВ	8Н	9Н
Эластичность по ШГ-1, мм (ГОСТ Р 52740-2007)	6	4	4	2	1	1
Сопротивление удару, см/ кг*с (ГОСТ Р 53007-2008)	50	80	90	70	90	90
Износостойкость, г/мкм (ГОСТ 29811-85) метод А (абразив)	5,452	4,87	4,54	1,71	2,3	2,5

В таблице 10 представлены результаты коррозионных испытаний, полученных на вышеуказанных композициях. Как можно видеть, у никель-полимерного покрытия наблюдается резкое увеличение коррозионных свойств по сравнению с полимерным.

Таблица 10 – Коррозионные испытания

Свойства/номер образца	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Водостойкость, часы ГОСТ 9.403-80 (ГОСТ Р 51691-2008)	480	528	600	1032	1440	1850
Солестойкость, часы (ГОСТ Р 51691-2008)	240	648	672	720	1100	1850

На рисунке 9 приведена фотография образцов после выдерживания в растворе 3 % -го NaCl в течение 1850 часов.



Рисунок 9 – Фотографии образцов после испытания на солестойкость методом погружения.

Сравнительные испытания показали, что металлополимерные покрытия, полученные при оптимальных параметрах электроосаждения, выдерживают без изменения в течении 1850 часов (образец 78 на рисунке 9), в отличие от сравнительных образцов, полученных из полимера (образец 10 на рисунке 9).

Дополнительно, для подтверждения полученных результатов по твердости металлополимерных покрытий, были проведены испытания по сравнению микротвердости металлополимерных покрытий с электроосажденным никелевым покрытием и покрытием на основе полимерного электролита. Данные представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Микротвердость покрытий по Виккерсу

№	Вид покрытия	Микротвердость, HV
1	Никелевое	115
2	Полимер-никелевое	137
3	Полимер-никелевое	142
4	Полимерное	20
5	Никель-полимерное	78
6	Никель-полимерное	85

Из таблицы 11 видно, что никель-полимерное покрытие обладает более высокой твердостью по сравнению с полимерным. Для изучения морфологии и структуры покрытий были проведены физико-химические исследования. Из кривых ТМА приведенных на рисунке 10 видно, что, если у полимерного покрытия фазовый переход 2 рода наблюдается при 85°С, то у металл-полимерного покрытия при 145°С. Это является очень существенным увеличением, и может свидетельствовать о наличии взаимодействия компонентов в покрытии, приводящее к увеличению физико-механических и защитных свойств покрытия.

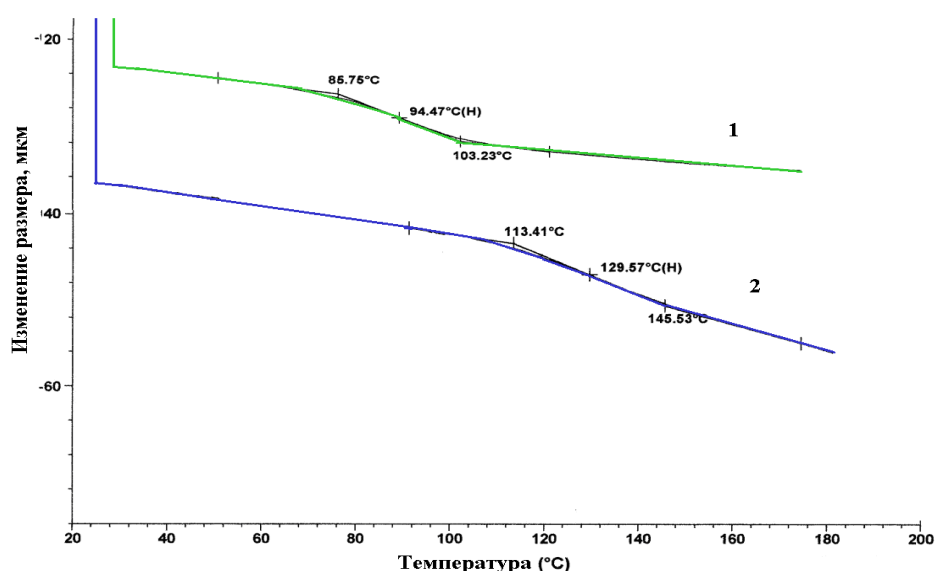


Рисунок 10 – Результаты термомеханического анализа (ТМА) для покрытий из полимерного компонента (1) и никель-полимерного покрытия (2)

Дополнительно о наличии химического взаимодействия между полимером и поверхностью никеля судили на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). На рисунке 11 представлены кривые ДСК для покрытий, полученных из полимерного компонента (верхняя кривая) и из смешанной никель-полимерной композиции (нижняя кривая).

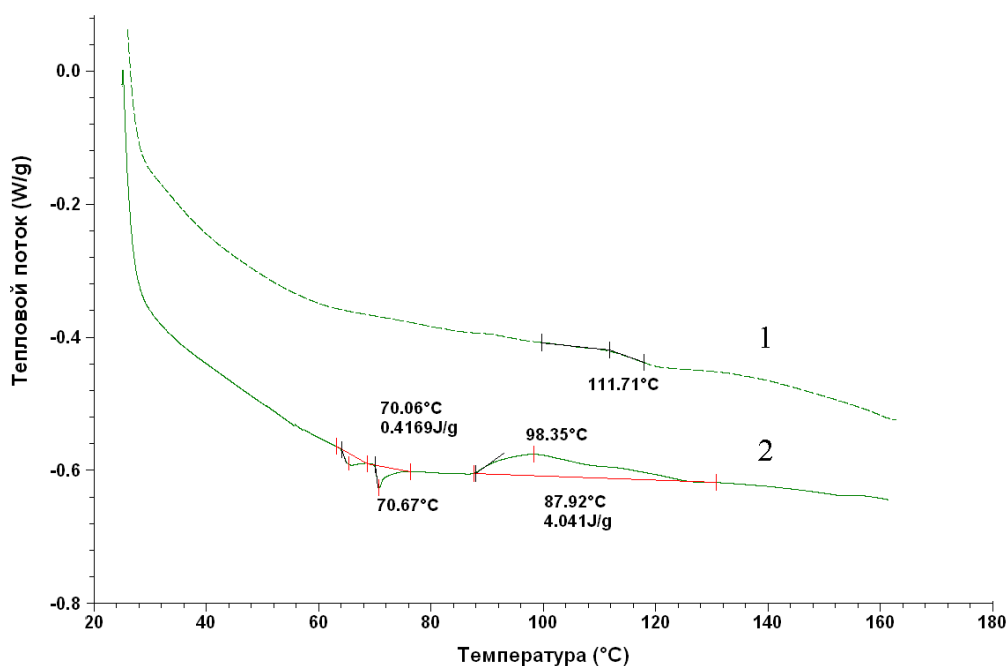


Рисунок 11 – Результаты ДСК для покрытий, для полимерного (1), для никель-полимерного (2)

Видно, что в случае металл-полимерного покрытия на термограмме имеется небольшой эндотермический пик в области температур 65-70°C и выраженный экзотермический пик при 98-120°C. Это указывает на протекание химических реакций в системе, которые могут иметь место при взаимодействии функциональных групп полимера с поверхностью металлического никеля в покрытии. Протекание химической реакции обусловлено высокой реакционной способностью металла в момент выделения. Вероятно, это приводит к образованию на поверхности высокодисперсных частиц металла адсорбционного слоя полимера и является причиной существенного улучшения характеристик металлополимерного

покрытия по сравнению с полимерным. Для уточнения высказанного предположения были проведены исследования методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 12).

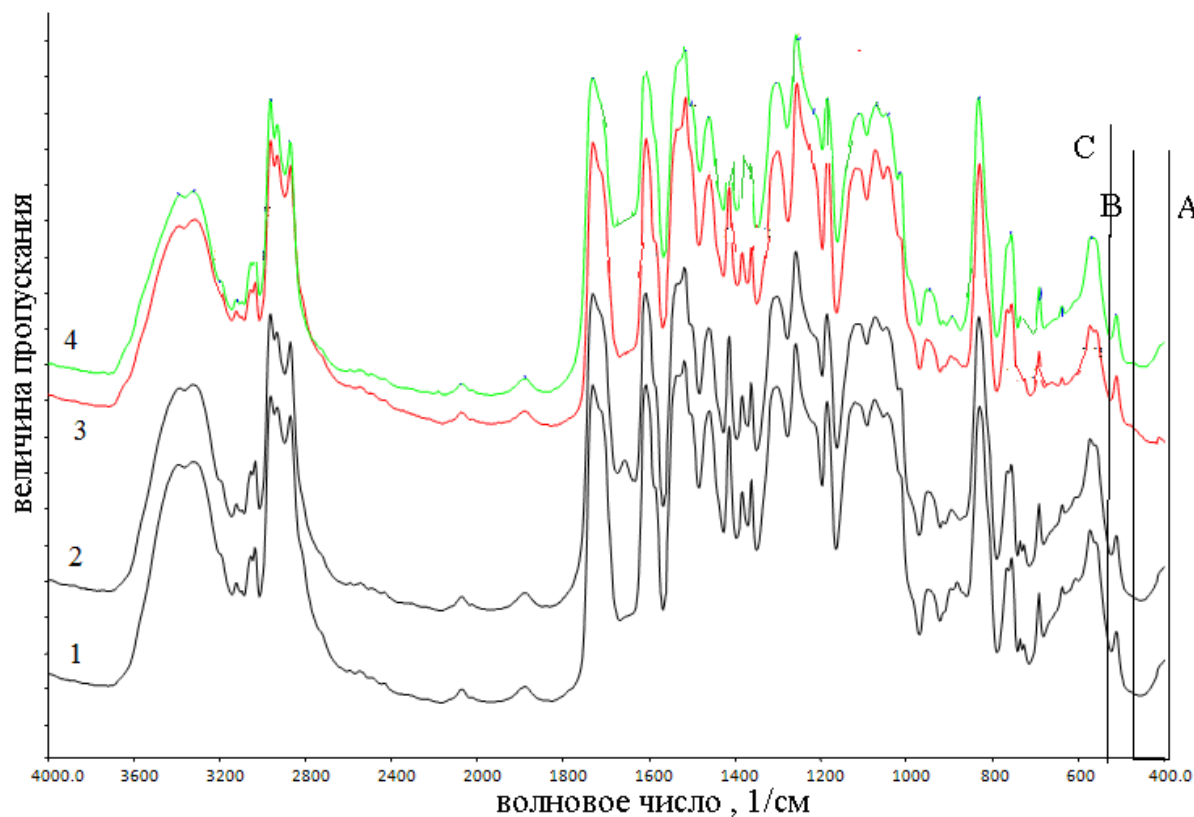


Рисунок 12 – Результаты ИК-Фурье спектроскопии для осадков и покрытий

1 – Осадок полимерного покрытия неотвержденное, 2 – полимерное покрытие отвержденное,
3 – осадок никель-полимерного покрытия - неотвержденное, 4 – никель-полимерное покрытие - отвержденное

Отверждение покрытий связано с образованием сложных эфиров ($1185-1745\text{см}^{-1}$), конверсией двойных связей (3050см^{-1}) и эпоксидных групп (1920 см^{-1}), а также образованием амидных групп ($1630-1690\text{ см}^{-1}$ и $1590-1620\text{ см}^{-1}$), снижением деформационных колебаний эпоксидных групп ($950-1100\text{см}^{-1}$), значительным увеличением простых эфирных связей (1080см^{-1}).

Имеются изменения в области $600 - 400\text{ см}^{-1}$. В спектрах никель-полимерного покрытия уменьшается интенсивность полосы 569 см^{-1} ,

изменение полосы, отрезок АВ 420 - 440 см^{-1} и появляется новая полоса, отрезок ВС в области 507 см^{-1} , которые обычно связывают с образованием связи железо-никель. Это предполагает возможность наличия адсорбционного взаимодействия никеля с полимером.

Данные определения морфологии покрытий приведены на рисунках 13-16. На всех рисунках приведена топография поверхности, профиль сечения по линиям и спектральная характеристика кривой сечения.

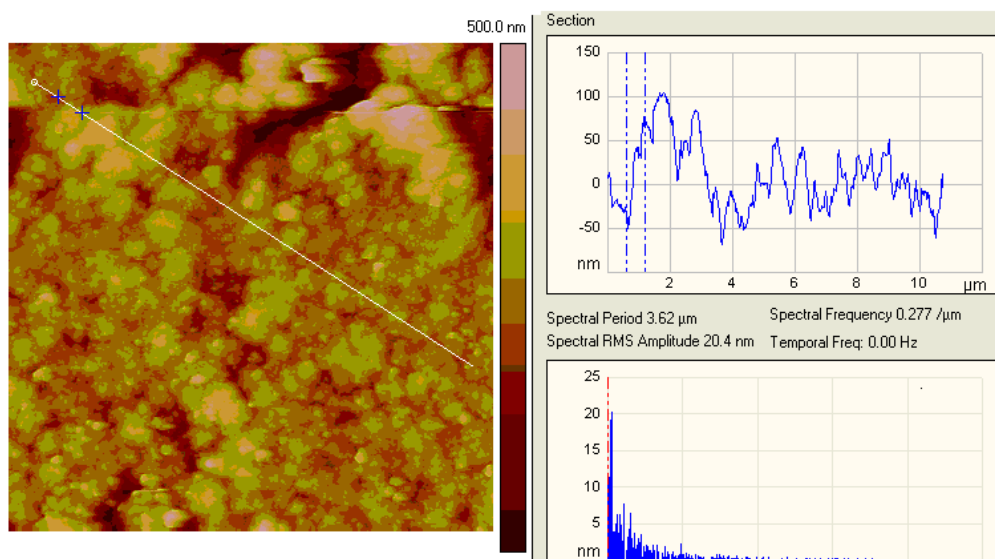


Рисунок 13 – Морфология никелевого покрытия

Видно, что в никелевом покрытии элементы структуры представляют собой агломераты размером 3000х800нм.

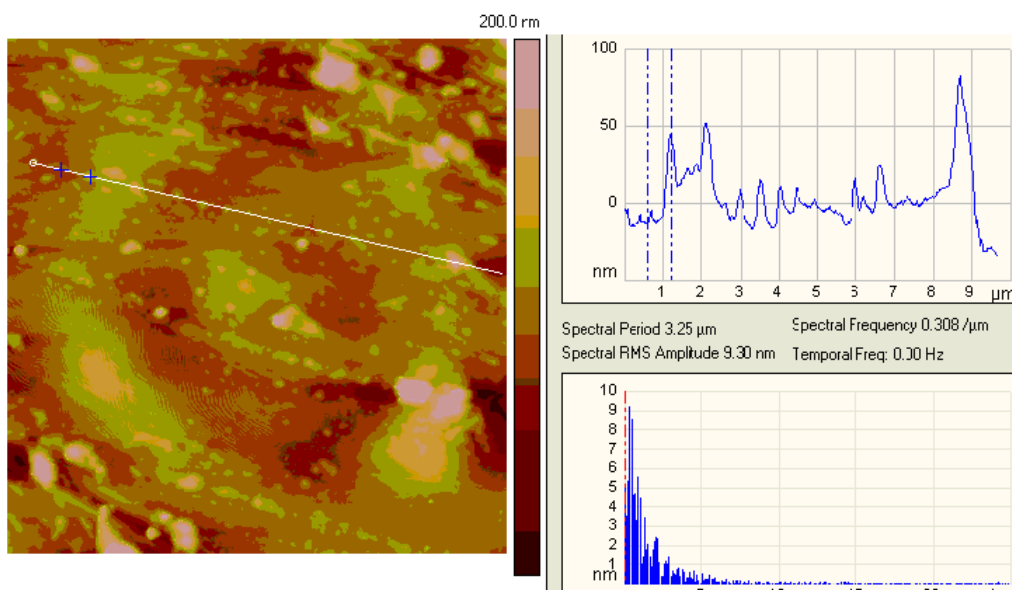


Рисунок 14 – Морфология покрытия полимер-никелевого покрытия №3

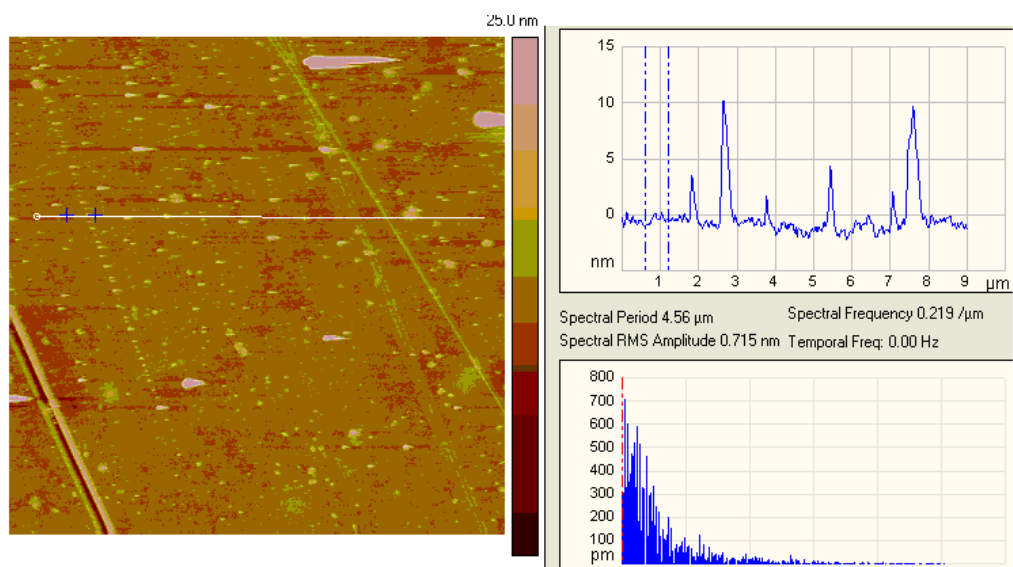


Рисунок 15 – Морфология покрытия полимерного покрытия №4

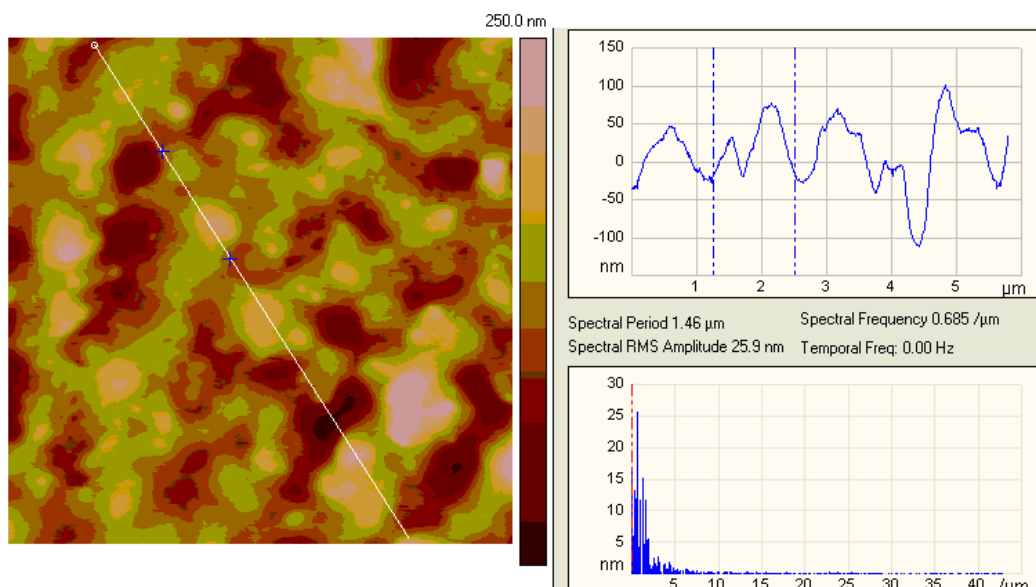


Рисунок 16 – Морфология покрытия никель-полимерного покрытия №6

Из рисунков, представленных выше, можно сделать вывод, что в присутствии полиэлектролита в системе размер агломератов уменьшается до 800-600 нм. В никель-полимерном покрытии видны глобулярные наноразмерные частицы никеля размером 20-30 нм.

Данные изучения структуры и морфологии покрытий согласуются с результатами определения их физико-механических свойств (табл. 9), что может свидетельствовать о том, что при совместным электроосаждении на катоде никелевого электролита и полимера образуется композиционное полимер-никелевое покрытие, в котором, за счет адсорбции полимера на

частицах никеля и структурных особенностей системы заметно улучшается комплекс свойств: покрытие на основе никель-полимера, с одной стороны, обладает повышенной адгезией и эластичностью, сравнимой с характеристиками полимерного покрытия, а с другой – обладает высокой твердостью металл-полимерного покрытия, что, вероятно, является следствием изменений в его структуре. При этом защитные свойства и износостойкость возрастают в 2 раза, по сравнению с системами сравнения.

3.4 Исследование послойного состава никель-полимерных покрытий

Исследование послойного состава покрытий отличающихся временем нанесения проводилось методом экстракции ацетоном в аппарате Сокслета.

По разности масс был сделан вывод о содержании нерастворимой (металлической) части в общей массе покрытия. По окончании эксперимента, были получены данные по содержанию никелевой части в покрытии, усредненные для пяти образцов результаты представлены в таблице 14. Было выявлено, что никель осаждается на катоде в 5-20 секунд процесса. При увеличении времени осаждения, наблюдается преимущественное осаждение полимера.

Таблица 12 – Зависимость содержания компонентов в составе покрытия (масс. %) от времени нанесения (с)

Время нанесения	5	10	20	30	45	60	90	120
Содержание никелевой части покрытия	34,59	33,51	27,18	28,19	26,09	25,03	33,09	31,33
Содержание олигомерной части в покрытии	65,46	66,49	72,82	73,48	75,20	77,74	66,9	68,67
Соотношение металлической и олигомерных частей в покрытии	1:2	1:2	1:2,7	1:2,7	1:3	1:3,5	1:2	1:2,2

Из зависимости содержания никелевой части в покрытии от времени продолжительности процесса (рис. 17) следует, что содержание нерастворимой части колеблется около значения 30 %.

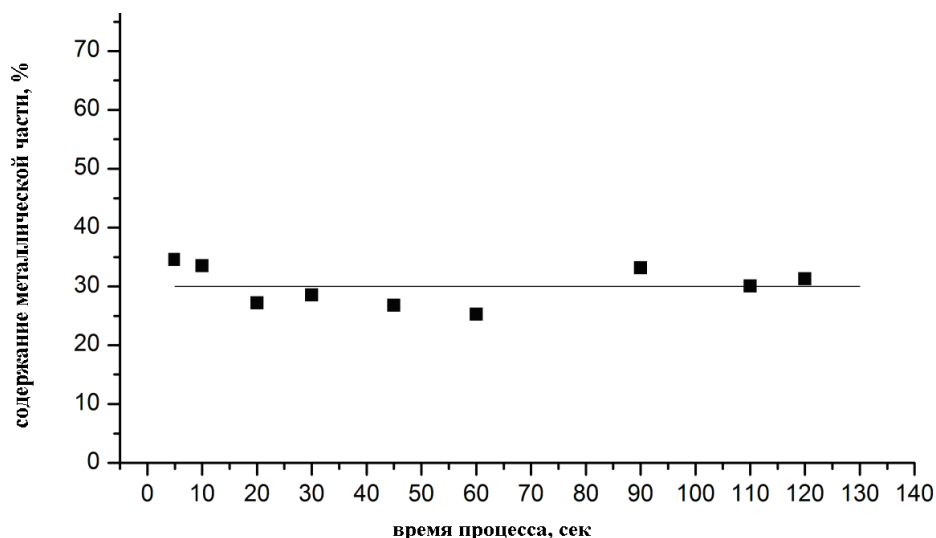


Рисунок 17 – Зависимость массового содержания металлической части от времени нанесения в металлополимерном покрытии

Также из таблицы 12 установлено, что соотношение полимерного компонента к металлической части, в начале процесса электроосаждения составляет 1:2, а затем начинает увеличиваться, возможно, это связано с преимущественным осаждением полимера, и достигает к 60 секундам 1:3,5. Считаемая металлическая часть (т.к. полимер полностью растворим в ацетоне) содержит не только никель, но и железо, что установлено с помощью энергодисперсионного рентгеновского (элементного) анализа было установлено, что в покрытие входит около 6 % металлического никеля и около 5 % железа, что расходится с данными по экстракции (рис. 18 и таблица 13).

Ранее Андерсоном [105], установлено наличие металла в катодорезных пленках, на основании чего сделал вывод о неполной пассивности катода при электроосаждении. В работах показано, что содержание металла в пленке увеличивается при уменьшении продолжительности осаждения. Уменьшение

металлической части с 35 до 25 %, при увеличении продолжительности электроосаждения, связано с растворением катода.

Предположено, что никель в покрытии содержится не только в металлическом подслое, но и ионы никеля содержатся в объеме покрытия, т.к. никель вводится в рабочий раствор виде иона. В смыве с покрытий после эксперимента горячей экстракции неотвержденных осадков органическим растворителем с помощью элементного анализа определена концентрация ионов никеля составляет 10 г/л. Далее при взаимодействии с раствором едкого натра, образуются характерные кристаллы никеля, которые наблюдаются при 40-кратном увеличении.

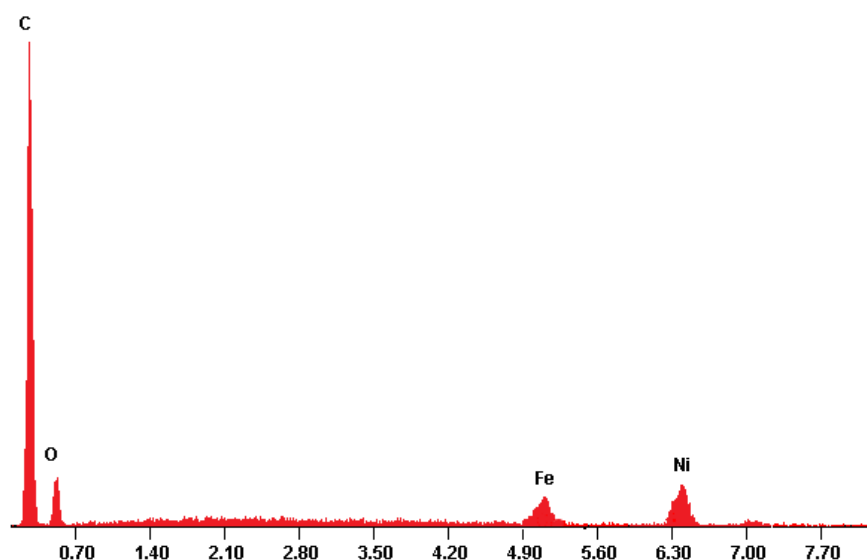


Рисунок 18 – Процентное содержание компонентов в покрытии

Таблица 13 – Процентное содержание элементов в покрытии

Элемент	Массовое содержание, Wt %
C	64.02
O	14.05
N	10.03
Ni	5.93
Fe	5.97

Неотвержденный осадок после экстракции на подложке исследован с помощью рентгеноструктурного анализа. Согласно полученным данным, представленным на рисунке 19-20, на образцах никель-полимерного

покрытия, полученные из композиции представляют собой смесь γ -Ni-Fe и α -Ni-Fe, которые соответствуют интерметаллиду железо-никель. Этот фазовый состав, характерный для покрытий на основе никеля полученного электролизом, представляет собой или полиморфный осадок на основе смеси γ -Ni и β -Ni [105], или оксида никеля NiO [106].

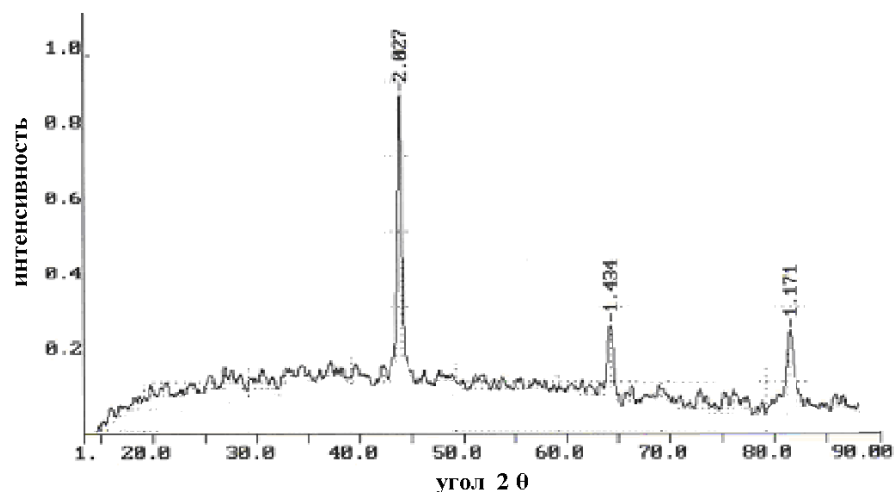


Рисунок 19 – Данные рентгеноструктурного анализа неотвержденного осадка после экстракции, время нанесения 90сек

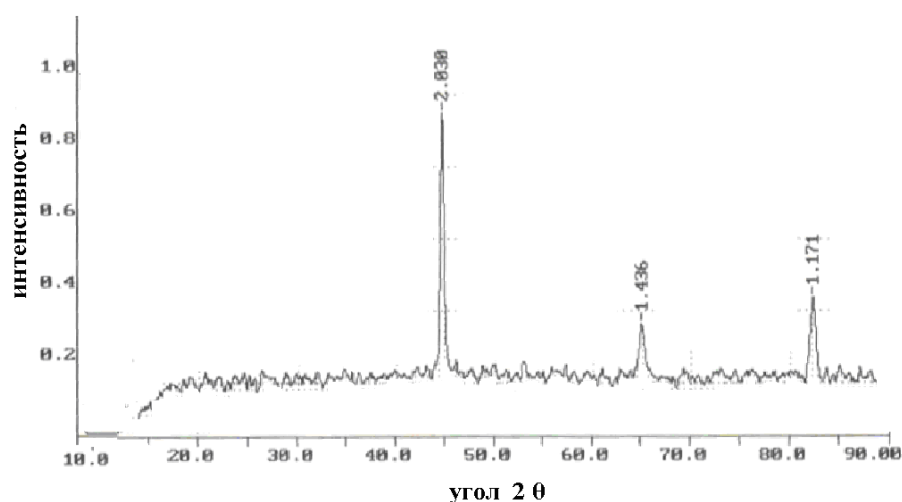


Рисунок 20 – Данные рентгеноструктурного анализа неотвержденного осадка после экстракции, время нанесения 10сек

Также на основании данных экстракции в установке Сокслета была рассчитана масса металлической составляющей в покрытии и масса покрытия относительно площади пластин (табл. 14). На основании этих данных были построены зависимости отношения относительной массы

покрытия к его площади до и после экстракции, из которых следует, что подслоя интерметаллида железо-никель образуется на пластине в начальный момент времени и остается постоянным в дальнейшем (рис. 21).

Таблица 14 – Среднее отношение металлической части к площади образца

Время нанесения, с	5	10	20	30	45	60	90	120
m_n/S , г/м ²	8,67	16,29	12,5	13,41	16,64	20,5	20,69	20,91
m_{Ni}/S , г/м ²	2,8	4,484	3,47	3,8	4,26	4,36	4,446	4,625

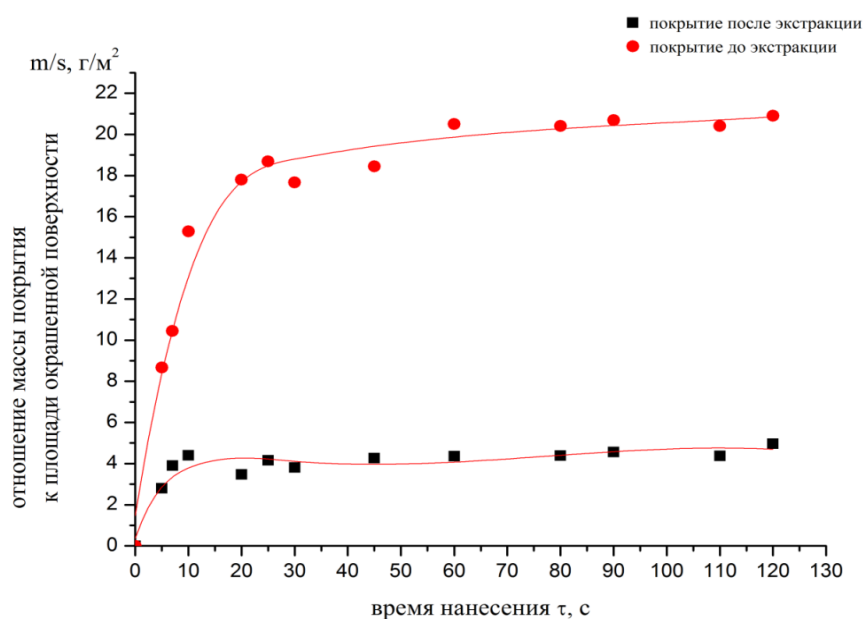


Рисунок 21 – Зависимость соотношения массы к площади m/s покрытия и его металлической части от времени

Предполагается, что осаждение интерметаллида железо-никель вместо никеля, железо в покрытии может присутствовать в двух случаях, либо из-за растворения анода, либо частичного растворения железа от подложки-катода.

Чтобы исключить растворение анода, стальной анод был заменен на графитовый. При эксперименте с графитовым анодом, скорость осаждения полимера значительно снижалась и наблюдалось преимущественное осаждение никеля из композиции (рис. 22).

При введении полимерного компонента в состав получаемого на катоде материала рефлексы на дифрактограммах становятся более широкими еще в большей степени. Возможно, что это связано с еще большим уменьшением частиц металла в осадке. Идентифицируемые на дифрактограмме пики по-прежнему отвечают тэниту (γ - Ni-Fe) и камаситу (α - Ni-Fe). И могут свидетельствовать о твердофазном процессе образования интерметаллической фазы на металлической подложке в процессе электроосаждения.

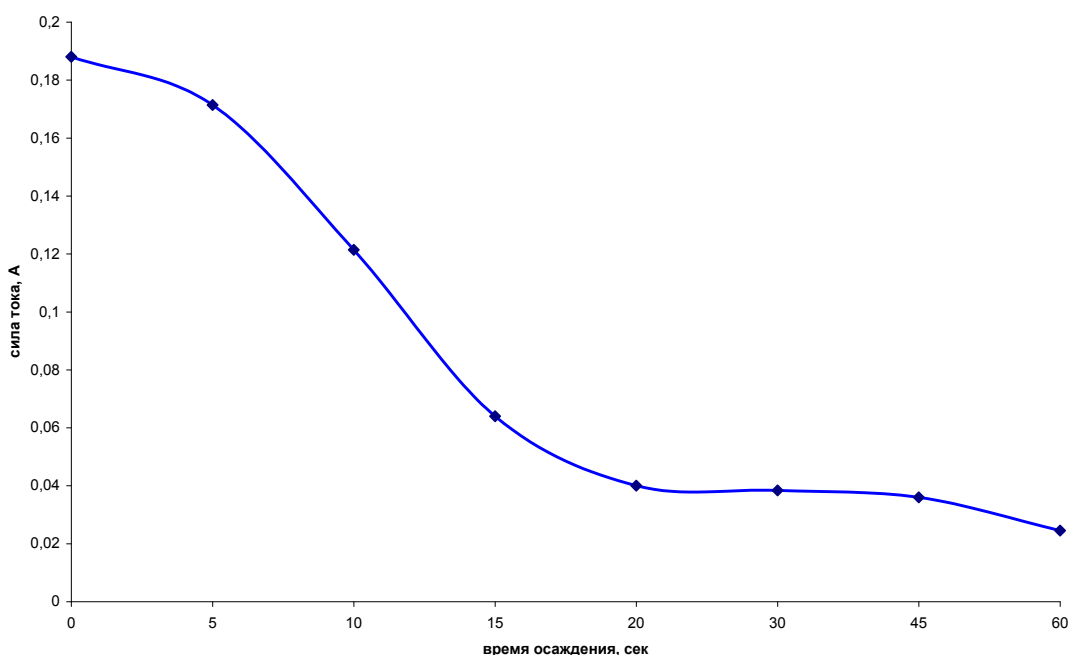


Рисунок 22 – Зависимость изменения тока от времени осаждения

Кроме того, ввиду присутствия в образце количества рентгеноаморфной фазы, однозначных выводов вследствие смещения рефлексов и по широте пиков сделать нельзя. Отдельных рефлексов, соответствующих никелю, на дифрактограмме, полученной на образцах металлополимерного покрытия обнаружить не удалось.

На приведенных на рисунке 23 фотографиях видно, что осадок состоит из мелких (размером в несколько нанометров), слипшихся друг с другом частиц. Такая морфология катодного осадка объясняет, с одной стороны, его рентгеноаморфность, а с другой – является причиной большой величины его удельной площади поверхности и реакционной способности.

По теории катодного электроосаждения катод должен быть пассивен, однако было установлено, что при катодной поляризации в кислой среде катод не является полностью пассивным. Причиной этого может быть щелочное окисление катода при электролизе воды, создающей щелочную среду в катодном пространстве в кислой среде раствора [107].

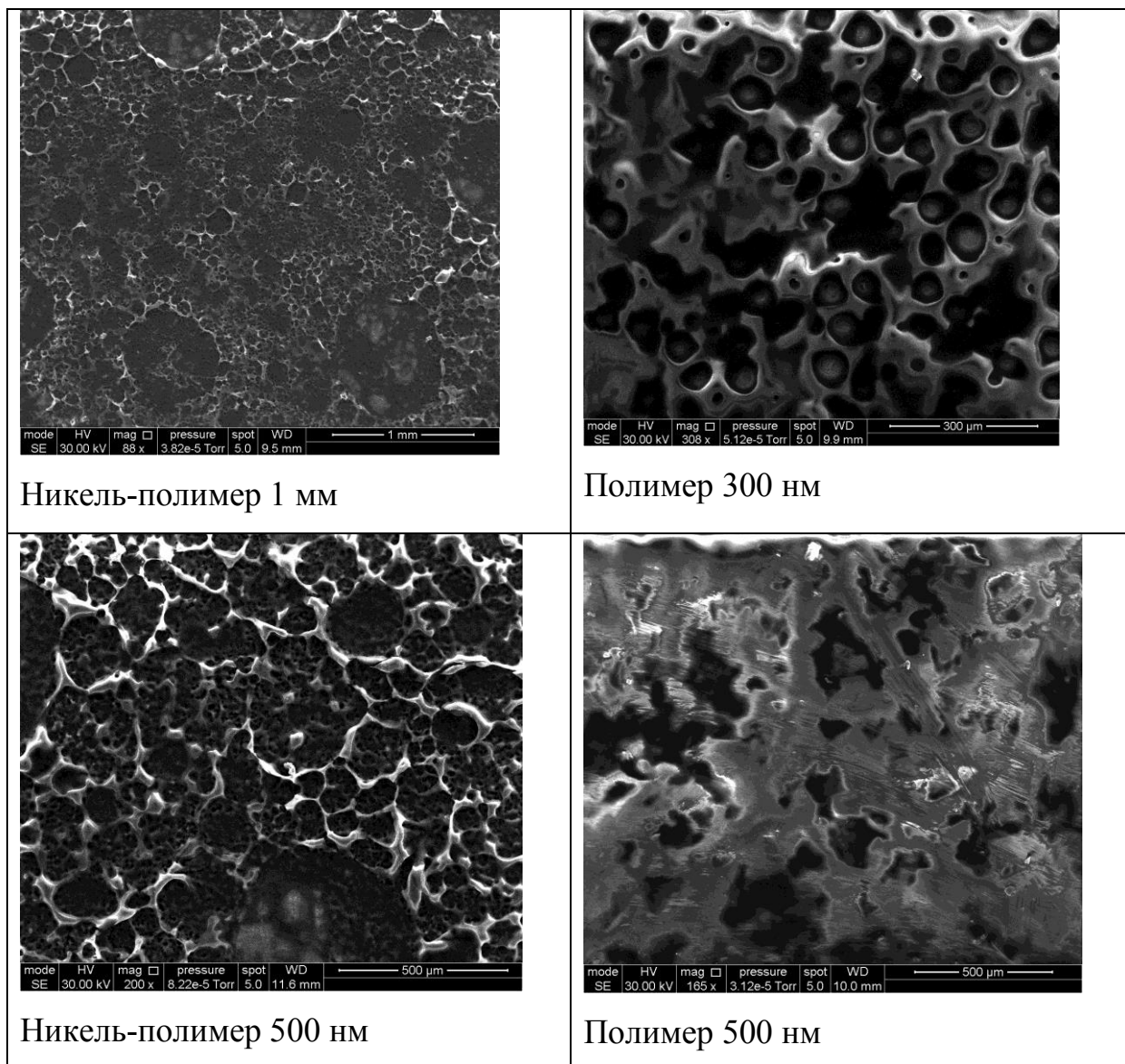


Рисунок 23- фотографии СЭМ никель-полимера и полимера

Поэтому, образец из стали 08КП (катод) заменен на образцы из цветных металлов, которые окрашивались методом катодного электроосаждения (таблица 15) алюминий (1), медь (2), латунь (3) при оптимальных параметрах электроосаждения из композиции. Далее отверженные покрытия подвергались рентгеноструктурному анализу на

отражение, по результатам которого установлено, что в покрытиях на цветных металлах интерметаллидов с железом не обнаружено (рис. 24).

Дифрактограмма, полученная на латунной подложке характеризуется относительно широкими пиками и соответствует кристаллической фазе меди и цинка.

Таблица 15 – Окраска цветных металлов

Цветной металл	Напряжение, В	Масса покрытия, г	Толщина покрытия, мкм
1	200	0,2075	20-22
1	240	0,2550	24-25
2	200	0,0473	19-20
2	240	0,0581	21-22
3	200	0,0835	17-18
3	240	0,1027	20-21

Дифрактограмма покрытия на подложках алюминия и меди-характеризуются относительно узкими пиками, указывающими на присутствие хорошо закристаллизованных фаз, присутствующих в образцах. По данным рентгенофазового анализа, образец на алюминиевой подложке содержит смесь (γ -Al₂O₃) и (α -Fe); на медной подложке содержит смесь оксидов Cu₂O или CuO низкой кристалличности или вообще представлены аморфной фазой, т.к. интенсивность пика низкая.

На окрашенных образцах из цветных металлов – латунь, медь, алюминий, соединений железа не обнаружено, следовательно, это подтверждает предположение о том, что анод не растворим в системе для катодного электроосаждения в условиях процесса, а катод не является пассивным.

Это подтверждает и токовая кривая (рис. 25), отражающая изменение тока во времени. Характер токовых кривых, а именно более высокое значение тока в первые 10 с, связано со снижением электрического сопротивления, что в свою очередь объясняется осаждением никеля на

поверхности подложки (удельное электросопротивление никеля меньше, чем у стали).

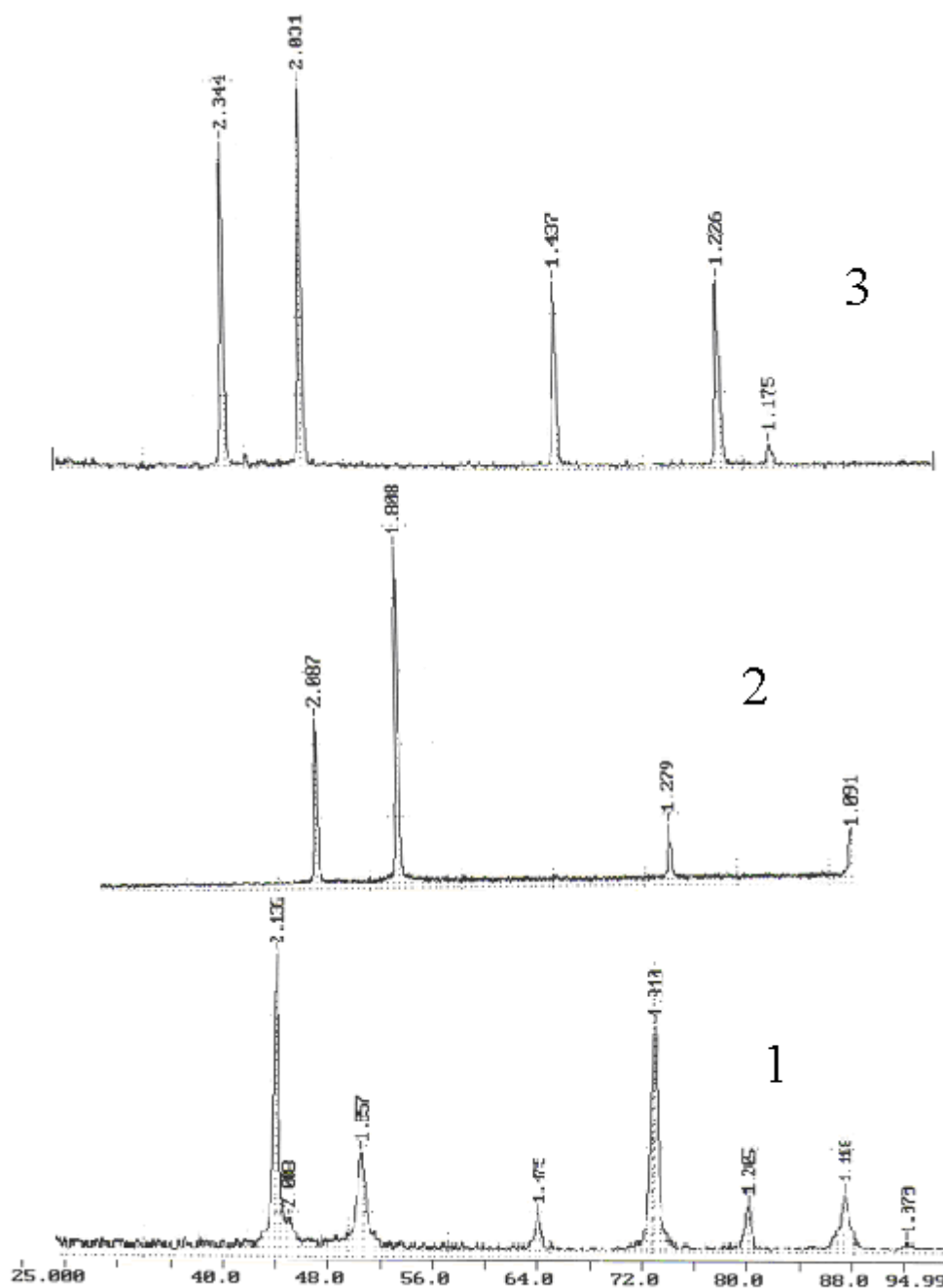


Рисунок 24 – Дифрактограммы покрытий, полученных на подложке из латуни (1), меди (2), алюминия (3)

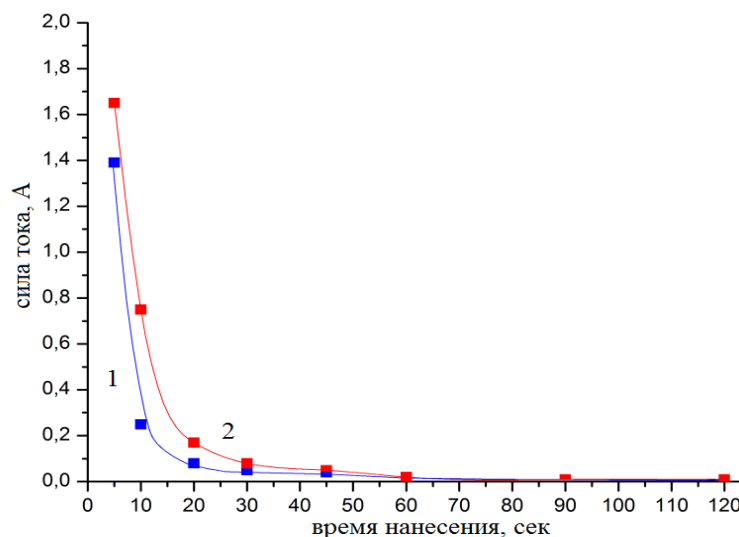


Рисунок 25 – Токовые кривые полимерного (1) и никель-полимерного (2) покрытий

Для описания характера электроосаждения, при оптимизированных параметрах было проведено сравнительное послойное нанесение покрытия (была отдельно нанесена чистая эмульсия связующего и металлополимерная композиция), то есть, проводилось нанесение покрытия при разном времени нанесения и в каждом случае регистрировалась масса покрытия.

На рисунке 26 были построены зависимости привеса массы во времени для полимерного компонента и никель-полимерной композиции.

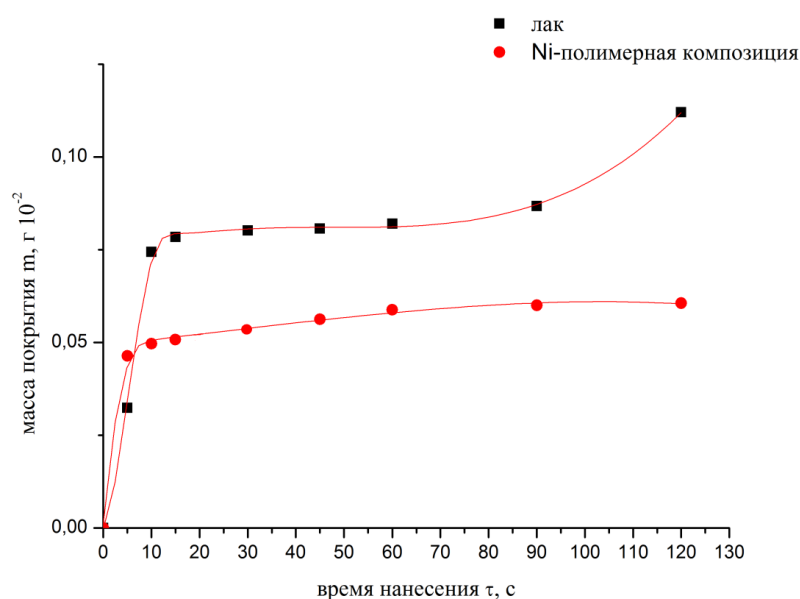


Рисунок 26 – Зависимость привеса металлополимерного и лакового покрытий от времени при постоянном напряжении 200В

Из рисунка 26 можно сделать вывод, что металлополимерное покрытие набирает массу быстрее, чем покрытие на олигомерной основе, что указывает на преобладание осаждения никеля в начальный момент времени. Также судить о характере электроосаждения никель-полимерной композиции по сравнению с эмульсией связующего. Таким образом никель-полимерная композиция осаждается по смешанному механизму.

Для того, чтобы более подробно исследовать механизм образования металлополимерного покрытия и определить скорость его образования и сравнить её со скоростью образования покрытия на основе олигомера и электроосаждения из раствора ацетата никеля было проведено нанесение покрытий при постоянном плотности тока 1 А/дм^2 в зависимости от времени (рисунок 27).

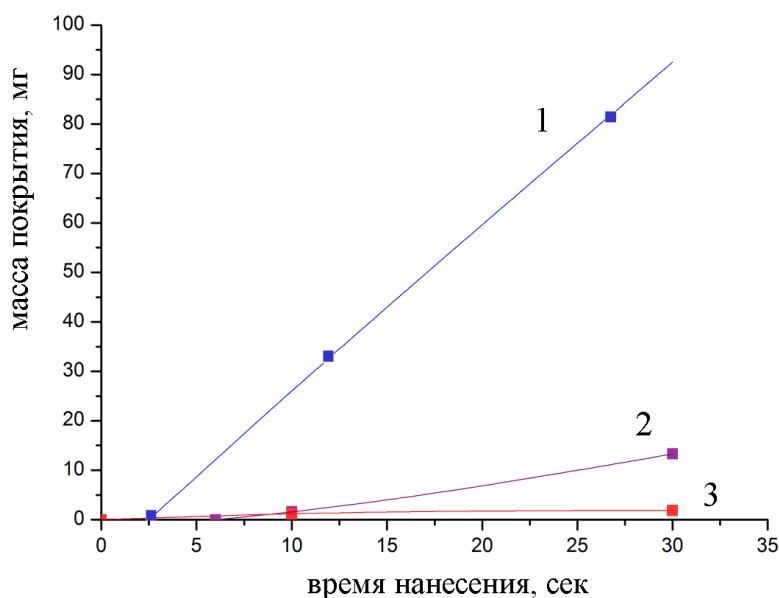


Рисунок 27 – Зависимость массы покрытия от продолжительности электроосаждения в режиме постоянного тока, 1-полимерное, 2- никель-полимерное, 3- никелевое

По тангенсу угла наклона кривых на графике 27 был рассчитан эквивалент осаждения для каждой модельной системы, для полимерной системы значение составило $12,4 \text{ мг/Кл}$, для никелевого покрытия $0,33 \text{ мг/Кл}$ и промежуточное значение занимает никель-полимерное покрытие, у

которого эквивалент составляет 2,3 мг/Кл. По величине эквивалента осаждения можно судить о скорости осаждения при постоянной плотности тока.

Как видно из рассчитанных параметров и прямых зависимости массы от времени, при нанесении в режиме постоянного тока (рисунок 28), скорость формирования металл-полимерного покрытия соответствует промежуточному значению между скоростью осаждения полимерного и никелевого покрытия, что подтверждает вывод о смешанном механизме формирования покрытия.

Качественной характеристикой скорости электроосаждения является эквивалент осаждения, зависимость эквивалента осаждения от плотности тока, помогает определить расход количества электричества в процессе осаждения, что возможно связано с конкурентным осаждением.

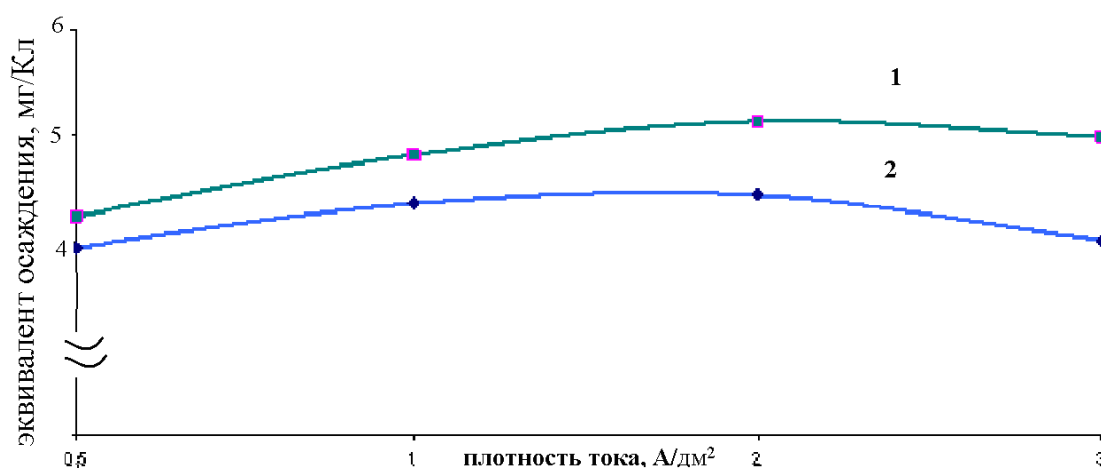


Рисунок 28 – Зависимость эквивалента осаждения покрытия от плотности тока, для полимерного компонента и никель-полимерной композиции

Осаждение никель-полимерного покрытия происходит по смешанному механизму, с преобладающим осаждением никеля в первоначальный момент времени.

О плотности сшивки отвержденных покрытий судили на основании данных золь-гель фракции (таблица 16), однако этот метод не дает полной информации, поэтому проводилось термодинамическое набухание образцов в

парах растворителя. Из полученных данных видно, что у никель-полимерного покрытия доля гелевой фракции превышает значение для полимерного покрытия, что свидетельствует о наличии металлических частиц в покрытии, что может объяснять повышенную плотность сетки.

Таблица 16 – Расчет золь-гель фракции, на основании экстракции отвержденных покрытий

	Масса покрытия		Плотность сшивки, %
	до экстракции и m_1 , г	После экстракции и m_2 , г	
Полимерное покрытие	0,0247	0,0167	67,02
Никель- полимерное покрытие	0,0287	0,0247	78,43

Методом равновесного набухания покрытия в парах бутилцеллозоля, была рассчитана средняя молекулярная масса, заключенная между узлами сшивки. Для полимерного покрытия 975,5 г/моль. Для никель-полимерного покрытия, средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенная между узлами 358,2 г/моль.

Таким образом, было установлено, что степень сшивки никель-полимерного покрытия по сравнению с полимерным покрытием увеличилась в 3 раза. Чем выше средняя молекулярная масса, заключенная между узлами сетки, тем реже сетка зацепления. Соответственно, у полимерного покрытия более рыхлая сетка, чем у никель-полимерного покрытия. Никель, входящий в покрытие уплотняет сетку покрытия, тем самым не давая проникнуть растворителю в глубину узлов сетки металлополимерного покрытия.

Теплопроводность железа и сплавов на его основе имеет большое практическое значение. Поэтому преобладающее число работ по исследованию теплопроводности металлов посвящено исследованию сплавов на основе железа. Коэффициенты теплопроводности и электропроводимости сплавов значительно ниже, чем у образующих их металлов, т.е. теплопроводность сплавов всегда меньше, чем у основного, наиболее

теплопроводного компонента. Для многих сплавов минимум теплопроводности наблюдается при составе 1:1 [108].

Добавление к металлу с высокой теплопроводностью небольших количеств менее теплопроводного металла резко снижает теплопроводность сплава. В неупорядоченных сплавах можно, по-видимому, считать, что вклад электронов в теплопроводность по порядку величины такой же, как и вклад фононов. Однако теплопроводность сплавов значительно ниже теплопроводности металлов и характер зависимости $\kappa(T)$ у них иной это обстоятельство часто используется при подборе материалов для низкотемпературных приборов и устройств [109].

Этот факт может косвенно подтверждать предположения об образовании в осадке и покрытии интерметаллида железо-никель, причем наличие смеси гамма и альфа железа с никелем, т.к. при измерении коэффициента теплопроводности на стальном образце, без покрытия показатели выше, чем показатели покрытия с никель-полимером. Известно, что никель снижает теплопроводность сплава, уменьшая теплоотдачу образца [110].

Для сравнения измерены показатели коэффициента теплопроводности покрытий с полимером, которые выше чем у композиционного покрытия почти в 2 раза.

Результаты исследований показали, что уменьшение количества примесей в железе так же, как и для других металлов, приводит к увеличению теплопроводности его, однако одновременно с этим возрастает абсолютная величина температурного коэффициента теплопроводности. В соответствии с экспериментальными данными теплопроводность чистого металла, как правило, почти не зависит от температуры.

Теплопроводность сплавов с присадкой кобальта к железу сначала резко уменьшается, а далее наблюдается довольно сильное повышение коэффициента теплопроводности у сплавов никеля с железом — понижение [111].

При рассмотрении влияния показателей коэффициента теплопроводности в зависимости от температуры, была выявлена зависимость: для стали при повышении температуры измерения наблюдалось уменьшение коэффициента теплопроводности. Для полимерного покрытия при всех температурах коэффициент теплопроводности оставался постоянным. При снятии показаний для никель-полимерного покрытия, при повышении температуры наблюдалось увеличение коэффициента теплопроводности.

Относительно этих фактов высказывалось предположение, что уменьшение теплопроводности углеродистых сталей после закалки вызывается увеличением содержания примесей в твердом растворе (в который они переходят при закалке), а теплопроводность низка, т.к. гамма-железо обладает большей способностью растворять примесные элементы, чем альфа-железо. Однако теплопроводность и чистого железа зависит от строения его решетки. Согласно ряду исследований, теплопроводность чистого железа для объемцентрированной элементарной ячейки (альфа-модификация) характерно уменьшение теплопроводности с температурой, а для плотной гранецентрированной упаковки (гамма-модификация) атомов железа характерен положительный температурный коэффициент теплопроводности. Таким образом, для чистого железа, влияние на теплопроводность которого различной растворимости примесей в модификациях решетки вряд ли следует принимать во внимание, заметна связь между температурным коэффициентом теплопроводности и строением кристаллической решетки [112].

Глава 4 Разработка лакокрасочной композиции на основе никель-полимерного связующего

По результатам проведенной научно-исследовательской работы на основе никель-полимерной композиции оптимального состава была разработана лакокрасочная композиция, предназначенная для практического применения, с помощью которой окрашена опытная партия конкретных изделий – корпусов для статоров и роторов скоростных микродвигателей, производимых ООО «МЭЛ» г. Воронеж (ОАО «Созвездие»). Использовалась пигментная паста, предназначенная для окраски электроосаждением исходной лакокрасочной композиции.

Были приготовлены три модельные пигментированные системы с различным соотношением пигмент/связующее и способом введения ацетата никеля в рабочую композицию. В результате получили 3 группы покрытий, различных по качеству. Качество пластин, окрашенных по третьему варианту лучше по сравнению с вариантами 1 и 2.

Внешний вид покрытия, полученного из пигментированной системы №1а ячеистое, более серое по сравнению с вариантом 1, с золотистыми вкраплениями. Покрытие №1 ячеистое, матовое (черное) с золотистыми вкраплениями. При окраске образцов на фольге, покрытия получились сплошными и матовыми. Зависимость массы покрытия от напряжения представлена на рисунке 29.

Внешний вид покрытий пигментированной системы №2 ровный, однородный. При повышенных напряжениях 220–240 В наблюдается ухудшение внешнего вида покрытия – наплывы.

Внешний вид покрытий пигментированной системы №3 суховатый, ячеистый, в отличие от окрашенных по варианту № 1 и 2.

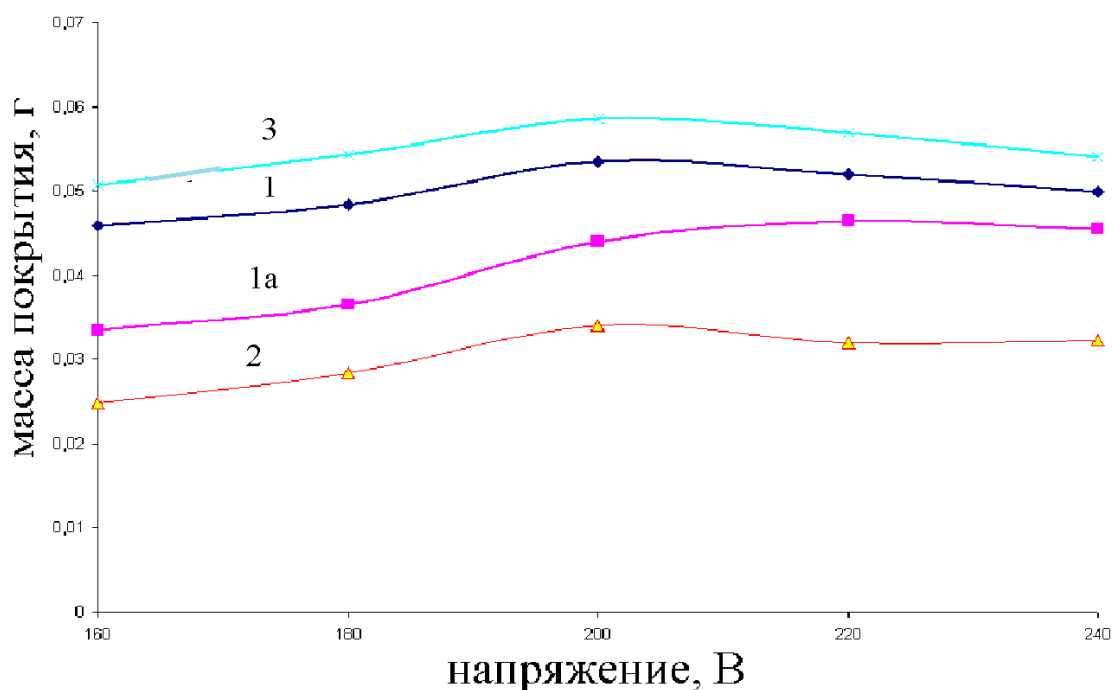


Рисунок 29 – Зависимость массы покрытия от напряжения процесса для модельных пигментированных систем

По визуальным характеристикам – сплошность, однородность, бездефектность, а так же по результатам изучения под микроскопом было определено, что покрытия, полученные из пигментированной системы №2, являются наиболее качественными, поэтому для дальнейших исследований выбрана композиция №2.

В соответствии с внешним видом и более детальным изучением под микроскопом сделан вывод, что оптимальный режим нанесения этой композиции 200 В (рисунок 30). При меньшем напряжении нанесения покрытия очень тонкие, что отрицательно скажется на защитных свойствах, при большем напряжении нанесения -покрытия становятся рыхлыми.

Для сравнения скорости электроосаждения получены эквиваленты осаждения пигментированного никель-полимерного покрытия, который составляет 16,6 мг/Кл и пигментированного полимерного покрытия равный 38,4 мг/Кл. Скорость осаждения никель-полимерного наполненного покрытия в 2 раза меньше, чем полимерной наполненной системы. Это объясняется тем фактом, что в случае никель-полимерной пигментированной

системы часть тока тратится на осаждение никеля, в то время как в полимерной пигментированной системе весь ток тратится на электролиз воды.

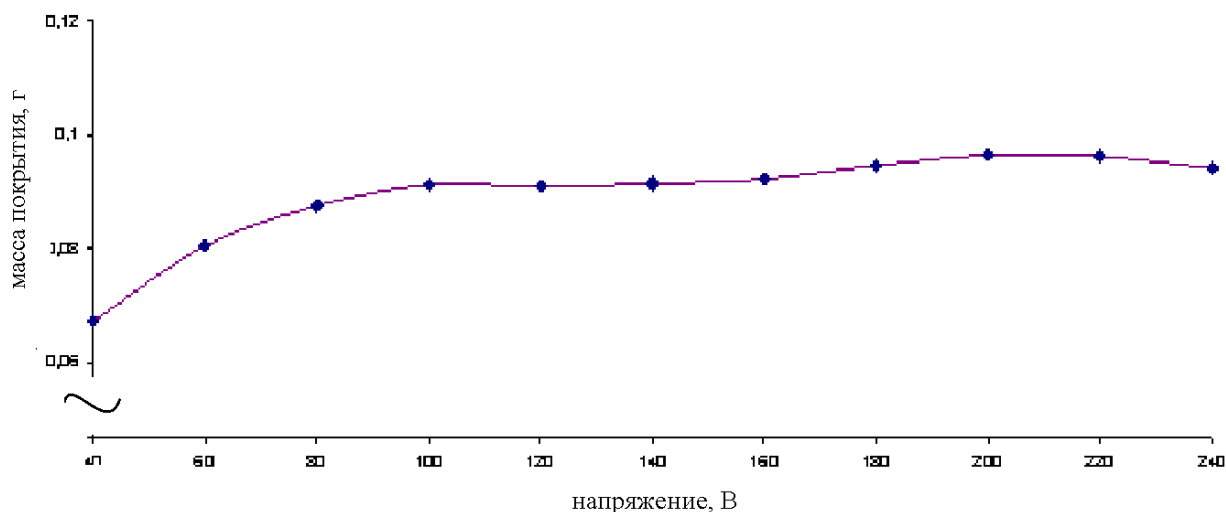


Рисунок 30 – Зависимость прироста массы покрытия от напряжения

Для пигментированных композиций с оптимальным составом определялась рассеивающая способность, которая составляет 8 см для пигментированной никель-полимерной композиции и 13 см для пигментированной полимерной композиции, что показывает возможность получения равномерного по толщине покрытия на изделиях сложной конфигурации.

4.1 Определение оптимального времени процесса электроосаждения

Для определения оптимального времени продолжительности процесса электроосаждения необходимо построить зависимость прироста массы пигментированного никель-полимерного покрытия от времени процесса электроосаждения рисунок 31.

При продолжительности процесса электроосаждения больше 60 секунд покрытие становится более рыхлым. Соответственно 60 секунд является оптимальным временем продолжительности процесса электроосаждения (табл. 17).

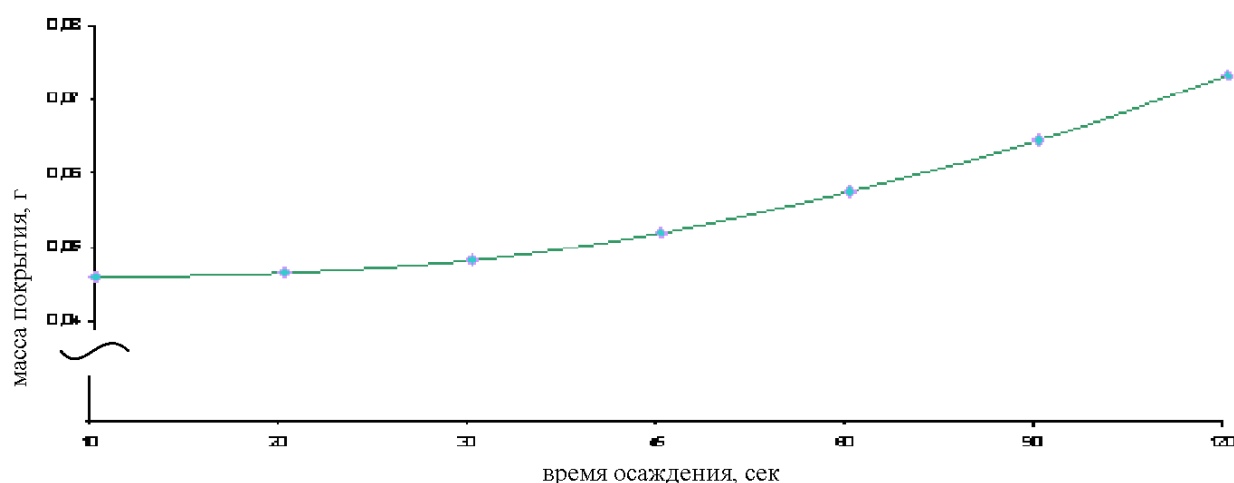


Рисунок 31 – Зависимость массы пигментированного никель-полимерного покрытия от времени процесса электроосаждения

Таблица 17 – Массовый избыток связующего и связующего с никелем по отношению к пигментной части

Состав композиции	Связующее	Связующее с никелем
№1 – Пигментированная система	4	6,25
№ 2- Пигментированная система (оптимальная)	5	6
№3 – Пигментированная система	4	6,25
№4 – Пигментированная система (система сравнения)	4	добавка никеля отсутствует

4.2 Выбрана оптимальная композиция с пигментированным материалом и изучены его свойства. Оптимальными условиями, для получения бездефектных, сплошных покрытий с толщиной 23-25 мкм, показатели приведены в таблице 18.

Поскольку покрытия, содержащие никель являются модифицированными, требуется сравнение их с модельной системой, параметры которой представлены в таблице 19.

Таблица 18 – Параметры пигментированной никель-полимерной композиции

Показатели процесса электроосаждения	Размерность	Значение
рН	-	5,6-5,8
Удельная электропроводимость	мкСм/см	3350-3480
Сухой остаток (С.О.)	%	17,2
Отношение пигмент / никель -полимер	Массовые	1:6 (6,25)
Отношение пигмент/связующее	-	0,32
Температура рабочего раствора	°С	28-32
Напряжение (оптимальное)	В	200
Время процесса	сек	60

Таблица 19 – Параметры пигментированной системы, на основе полимерного компонента

Показатели процесса электроосаждения	Размерность	Значение
рН	-	6,0-6,1
Удельная электропроводимость	мкСм/см	1605
Сухой остаток (с.о)	%	15
Соотношение пигментной части/ полимер	части, по с.о	1:4
Температура рабочего раствора	°С	28-30
Напряжение (оптимальное)	В	210
Время процесса	сек	60

Таблица 20 – Определение прочности покрытия к истиранию по методу А

Вид покрытия	Толщина покрытия, мкм	Масса песка, израсходованная на истирание,	Прочность покрытия к истиранию (г/мкм)
Полимерное покрытие	18-20	33,0	1540
Никель-полимерное покрытие	17-19	55,5	3100

На основании данных таблицы 20 можно заключить, что никель-полимерные покрытия являются в два раза более износостойкими, по сравнению с полимерными покрытиями.

Таблица 21 – Определение прочности покрытия к истиранию по методу Б

Вид покрытия	Масса покрытия до испытания, г	Масса покрытия после испытания, г	Удельный объемный износ, мм ³ /см ²
Полимерное	0,1351	0,0701	99
Никель-полимерное	0,1119	0,0144	149

Из таблицы 21 следует, что удельный объемный износ никель-полимерного покрытия в 1,5 раза ниже, чем у полимерного покрытия.

Таблица 22 – Физико-механические свойства покрытий

Свойства покрытий	Пигментированное полимерное	Пигментированное никель-полимерное
Толщина, мкм (ГОСТ Р 51694-2000)	18-20	20-22
Адгезия, балл (ГОСТ 15140-78)	1	1
Эластичность по ШГ-1, мм (ГОСТ Р 52740-2007)	3	3
Сопротивлению удару, кг*с/см (ГОСТ Р 53007-2008)	70	100
Твердость по карандашу КОН-I-NORR, у.ед. (ГОСТ Р 5486-2011)	1Н	7Н
Солестойкость, часы (ГОСТ Р 51691-2008) метод А	840	1680
Водостойкость, часы (ГОСТ Р 51691-2008) метод А	1200	1800

Из данных таблицы 22 следует, что при неизменной адгезии при введении никеля в пигментированную систему, улучшается коррозионная стойкость: в 2 раза увеличивается показатель солестойкости образцов, в 1,5

раза увеличивается показатель водостойкости модифицированных покрытий. Твердость увеличивается в 6 раз, при сохранении эластичности покрытий.

Таким образом, полученная никель-полимерная лакокрасочная композиция пригодна для нанесения антикоррозионных износостойких покрытий методом катодного электроосаждения.

Созданный лакокрасочный материал может быть применён взамен полимерного при получении покрытий на поверхности статоров и роторов микродвигателей в ООО «МЭЛ» (г. Воронеж ОАО «Созвездие») (См. Приложение к Диссертации).

Выводы

1. На примере никель-полимерных покрытий впервые предложен новый способ получения металл-полимерных покрытий сочетанием в едином технологическом процессе (*in situ*) электроосаждения на катоде аминоксодержащих полиэлектролитных пленкообразователей и металла.
2. Оптимизированы физико-химические условия получения, а также состав устойчивой композиции, найдено соотношение «ацетат никеля / полимерный компонент», необходимое для получения равномерных покрытий в процессе катодного электроосаждения.
3. Установлено, что никель-полимерные покрытия обладают в три раза большей степенью сшивки по сравнению с покрытиями без никеля, что может быть связано с каталитическим влиянием металла на процесс отверждения покрытия за счет возможной хемосорбции на поверхности наноразмерных никелевых частиц.
4. Обнаружено, что полученные никель-полимерные покрытия являются послойно-неоднородными по составу, причем, нижним слоем является композит, содержащий интерметаллид железо-никель с нетривиальной структурой, вероятно обеспечивающей материалу столь заметное улучшение эксплуатационных свойств.
5. Показано, что в результате введения всего лишь нескольких долей ацетата никеля в полимерный компонент, образующий матрицу покрытия, наблюдается существенное увеличение его твердости и жесткости, приводящее к образованию защитного слоя, обладающего свойствами, превосходящими характеристики как полимерных, так и металлических покрытий.
6. Установлено, что полученные никель-полимерные покрытия по сравнению с чисто полимерными обладают значительно большей твердостью (влияние металла), а по сравнению с чисто металлическими обладают значительно

большей эластичностью (влияние полимера) и имеют значительно лучшие антикоррозионные свойства и износостойкость при том же уровне адгезии.

7. Создана промышленно востребованная лакокрасочная композиция для получения износостойких антикоррозионных покрытий нового поколения. Разработана технология окраски стальных изделий (подготовлен лабораторный технологический регламент), успешно испытанная на ООО «МЭЛ» (г. Воронеж) при окраске корпусов статоров и роторов микродвигателей.

8. Доказано, что покрытия на базе никель-полимерного плёнкообразователя выгодно отличаются от традиционных полимерных или металлических равномерностью по толщине, возможностью нанесения на изделия с самой сложной конфигурацией и могут с успехом применяться, как износостойкие антикоррозионные покрытия на предприятиях военно-промышленного комплекса, обеспечивая надежное импортозамещение.

Список сокращений и условных обозначений

С.О. – сухой остаток, % массовая доля

insitu – условия совместного осаждения

М– металл

АЛОП – алюмоорганопластик

ПТФЭ – политетрафторэтилен

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ТДИ – толуилендиизоцианат

МДИ – метилендифенилдиизоцианат

ОВР – окислительно–восстановительная реакция

Эк. ос. – эквивалент осаждения

ζ (дзета-потенциал) – электрокинетический потенциал

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТМА – термомеханический анализ

ИКС – инфракрасная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

Список использованных источников

1. Помогайло А.Н., Розенфельд А.Н., Уфлянд В.К. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура, свойства, технология. СПб. : Профессия, 2008. 557 с.
3. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. СПб.: Химиздат, 2010. 445 с.
4. Квасников М.Ю., Точилкина В.С., Рудковская Л.А., Крылова И.А., Павлихин С.Е. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждения водоразбавляемым ЛКМ // Промышленная окраска. 2008. №4. С. 6-11.
5. Кудрявцев И.Т. Электролитические покрытия металлов. М.: Химия, 2001. 256 с.
6. Helle A., Opschool A. Electropainting with Fluoro polymer inclusion // Proc 10th World Congr. Metall Finish Kyoto. Tokyo.1980. P. 234-236.
7. Металлополимерные нанокомпозиты // под ред. Ляхова И.З. СО РАН-Новосибирск: Изд-во Сиб. отделения Рос. АН, 2005. 259 с.
8. Дейнега Ю.Ф. Причины формирования композиционных электрофорезо-электрохимических покрытий // Укр. хим журнал. 1980. №10. С. 1016-1023.
9. Дейнега Ю.Ф., Ульберг З.Р. Электрофоретические композиционные покрытия. М.: Химия, 1989. 238 с.
10. Пол. Д., Бенелл К. Полимерные смеси. в 2-х томах, перев. с англ. Под ред. Кулезнева В.И. М.: Наука, 2009. 1224 с.
11. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии . 2000. №10. С. 897-924.
12. Matsuronra Souguu // Shikirai Kyakaishe Jap. Colorur Mater. 1993. №2. P. 220-224.
13. Каменкова В.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г., Доброногов В.Б. Применение композиционного фторопластового покрытия в узлах трения // Материалы 7-ой международной выставки и конференции «Покрытия и обработка поверхности» М. 2010. С. 40-42.
14. Исаева Л.И, Тараненко С.Б, Журавлев Г.И Влияние различных факторов на процессы катодного выделения металлов. Уфа: УГНТУ, 2008. 100 с.

15. Целуйкин В.Н. Электрохимическое осаждение композиционных покрытий на основе никеля и меди: кинетические закономерности и свойства осадков. Автореферат дис. ... доктора тех. наук: 02.00.05 / СГТУ, Саратов, 2009 г., 40 с.
16. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов в водных растворах. Минск: Университетское издание, 1987. 270 с.
17. Литманович А.А., Паписов И.М. Получение нанокompозитов в процессах, контролируемых макромолекулярными псевдоматрицами. Теоретическое рассмотрение // ВМС, сер Б. 1997. Т. 39, № 2. С. 323-326.
18. Лошкарёв Ю.М., Коваленко В.С. Електролітичне цинкування: Монографія. Дніпропетровськ: ДДУ, 1994. 224 с.
19. Киреев С.Ю. Электроосаждение индия и сплава индий-кадмий из кислых электролитов с использованием нестационарных режимов электролиза автореферат дис. ... канд. тех. наук: 05.17.03/ ПГУ, Пенза, 2002. с. 18
20. Сейфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. 270 с.
21. Ивашкин Ю.А., Коваленко Л.В., Потапенков Е.В. Твердость и износостойкость гальванических железноникелевых покрытий // Ремонт, восстановление, модернизация. 2006. №3. С. 41-42.
22. Рогожин В.В., Ананьева Е.Ю., Михайленко М.Г. Особенности электроосаждения никелевых покрытий из разбавленных аммиачных-цитратных электролитов // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. 2013. №2 (99). С. 245-251.
23. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я. Кобальт, никель. М.: Наука, 1975. 431с.
24. Виноградов С.Н., Савостьянов Н.В., Виноградов О.С. Электроосаждение медно-никелевых сплавов из сульфосацилового амминого электролита // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. №12. С. 15-19.
25. Тетерина А.Н., Холдеев В.К. Гальванические никель-тефлоновые покрытия // Защита металлов. 1993. №1. С. 160-162.
26. Кузнецова Е.В. Электроосаждение никеля модифицированного полимером // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. № 5. С. 1155-1158.
27. Электроосаждение металлов. Калуга.: КГПУ им. Циолковского. 2008. 52 с.
28. Долгих О.В, Соцкая Н.В, Шаманаева Е.С. Электроосаждение никеля из растворов, содержащих глицин // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4 С. 275-282.

29. Поветкин В.В., Девяткова О.В. Электролит для осаждения сплава мель-
никель: Патент РФ № 2106436. С25D3/56. опубликован 10.03. 1998.
30. Ганеев А.А., Никифоров Н.П., Исследование физико-механических
свойств нового никелевого жаропрочного сплава. УГАТУ // Ползуновский
альманах. 2003. № 4. Уфа. С. 52-55.
31. Глебов М.В., Виноградов С.Н. Гальванические покрытия сплавами меди с
никелем, оловом, кобальтом // Ульяновск.: ПГУ, 2010. Т. 18. № 1. С. 22-27.
32. Соболева Е.С. Разработка суспензий для нанесения композиционных
металлофторопластовых покрытий методом электроосаждения:
автореферат дис. ... канд. тех. наук: 05.17.03 / ЯГТУ, Ярославль, 2000. 15
с.
33. Харламов И.Г. и др. Новый способ осаждения композиционных никель –
ПТФЭ покрытий // *Galvanotechnik*, 1994. №11. С. 713-718.
34. Rieder W. Galvanic and chemistry schechter ercheinderung //
Oberflächentechn, 1992. №4. Р. 47-58.
35. Покрытие Niflor решает коррозионные проблемы для компании DELCO //
Anti-Corros. Meth. And Mater. 1990. № 7 Р. 15-16.
36. Мацумира Маумэ. Композиционные гальванические покрытия // Журнал
Информация. Энергия. Жизнь 1989. № 3 С.197-201.
37. Krylova I.A. Painting by electrode position on the eve of 21st century //
Progress in Organic Coating. 2001. Р.120-131
38. Верхованцев В. В. Новые ЛКМ // Лакокрасочные материалы и их
применение .1991. № 5. С. 4-7.
39. Величко А.И., Дворниченко Г.А. Теория и практика окрашивания
электроосаждением из водоразбавляемых лакокрасочных композиций. К.:
Укр. Изд. Центр. 2004. 320 с.
40. Кудрявцев В.Н., Лосева Е.И., Цупак Т.Е., Мельников В.В. Исследование
электродных процессов при электроосаждении никеля из ацетатных
электролитов // Изв. АН Латв.ССР. 1980. № 3. С. 301-303.
41. Скнар И.В., Скнар Ю.Е., Данилов Ф.И. Получение никелевых
гальванопокрытий из сульфатных и метансульфоновых электролитов //
Вісник НТУ. Харків: НТУ, 2008. № 32. С. 147-153.
42. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия: Справочник по применению. М.:
Техносфера, 2006. 216 с.
43. Xu X., Yin Y., Ge X., Wu H., Zhang Z. γ -Radiation synthesis of poly(acrylic
acid)–metal nanocomposites // *Mater. Lett.* 1998. V. 37. P. 354-358.

44. McNeil S. E. Nanotechnology for the biologist // J. Leucocyte Biol. 2005. V. 78. P. 585-594
45. Verholantsev V.V. Exploiting self –stratification // European Court. Journal 2005 №1-2. P.20-23.
46. Поляков В. В. и др. О дефектоскопии многослойных металлополимерных слоистых композитов системы AL-(ПЭНД-AL) X-AL методом вихревых токов // Ползуновский вестник. 2013. №. 2. С.133-138.
47. Zhuravlev D.Yu. Thermodynamic limit of surface layers of polymer linings in friction interaction // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2014. Т. 2. № 11 (68). С. 20-26.
48. Крылова И.А., Мартыхина В.С. // Лакокрасочные материалы и их применение, 1985. №4 С. 444-448
49. Кулиев А. М. Металлсодержащие нанокомпозиты на основе полиэтилена высокого давления // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) ,2015. №. 1 (18). С. 85-88.
50. Королёва И.А., Панкина Л.Д. // Лакокрасочные материалы и их применение ,1985. № 1. С.6-8.
51. Квасников М. Ю., Белов С. В., Логвин В.И., Локоть Г.Н., Романов В.Ю. Линия окраски деталей прецепсионных приборов методом катодного электроосаждения // Промышленная окраска. 2013. №2. С.24-26.
52. Калач А. В., Зенин Ю. Н., Старов В. Н. Влияние структуры полимеров на эксплуатационные свойства материалов // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2015. № 1 (14). С.12-17.
53. Хитрин С.В., Фукс С.Л., Казанцева Е.В., Рязанцев Ю.В. Получение композиционных электрохимических покрытий с использованием отходов фторполимерного производства // Журнал прикладной химии. 2012. № 6 С. 969-973.
54. Кормилицын О.П. Механика материалов и структур нано- и микротехники. М.:Академия. 2008. 224с.
55. Кузьмичев В.И., Абрамян Р.К., Чагин М.П. Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе. М.: Химия, 1986. 152 с.
56. Лившиц М.Л., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы. Справочное пособие. М.: Химия, 1982. 360 с.
57. У. Пот., Б. Мюллер Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: Пэйнт-Медиа, 2007. 237с.

58. Киреева В.П., Бублик Л.С. Современное состояние и перспективы развития мировой лакокрасочной промышленности // Лакокрасочные материалы 2002-2003. С.12-28.
59. Виноградов С. Н. Износостойкие с низким значением переходного электросопротивления покрытия сплавом медь-никель // Известия высших учебных заведений. Технические науки. 2011. № 1. С. 64-72.
60. Mikhovski M. Use of elastic wave reflection mechanism for determining contact stresses in shrouded tools. // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. 2015. № 1. С. 41-47
61. Запороцкова А. В., Кожитов, А. В., Муратов, А. Г., Попкова, А. В. Металлоуглеродные нанокompозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. № 2. С. 134-142.
62. Натансон Э.М., Черногоренко В.Б., Полетова В.Н. Взаимодействие макромолекул натурального каучука и полиизобутилена с высокодисперсными частицами железа в момент их выделения на катоде. // Коллоидн. журн. 1965. № 1. С. 70-76.
63. Ричардсон М. Промышленные полимерные композиционные материалы. Пер. с англ. П.Г.Бабаевского, М.: Химия. 1980. 472 с.
64. Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш., Жуматаева А.М., Бахытжан С. Получение композиционных покрытий путем предварительного закрепления неметаллической фазы // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 2 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/02/46218>
65. Малкин А.Я., Кулезнев В.Н. Многокомпонентные полимерные системы. М.: Химия. 1974. 435 с.
66. Натансон Э.М., Черногоренко В.Б., Анистратенко Г.А. Свойства металлополимеров на основе эпоксидной смолы. // Укр. хим. журн. 1965. Т. 31. № 6. С. 592-596.
67. Локтев Д.А., Ямашкин Е.И. Основные виды износостойких покрытий // Наноиндустрия. 2007. № 5 С. 28-42.
68. Кондрашов Э.К., Владимирский В.Н., Бейдер Э.Я. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 2000. 136 с.
69. Коржов В.П., Карпов М.И., Бойко В.М. Многослойный композит на основе никеля, армированный интерметаллидными слоями // Физика и техника высоких давлений. 2010. Т. 20. № 4. С. 101-108.

70. Viala S., Simon B. Influence of hydrodynamics on the crystallization of gypsum on metal surface // Phys. Chem. Hydrodynamics. 1987. V. 8. № 4. P. 2528–2537.
71. Белый В.А. Металлополимерные материалы и изделия.. М.: Химия. 1979. 310 с.
72. Никитина С.Д., Хамский Е.В. О характере изменения свойств растворов при переходе из ненасыщенного состояния в пересыщенное // Журн. физ. хим. 1973. Т. 46. № 11. С. 2563-2564.
73. Ротинян А.Л., Тихонов К. И., Шошина И. А., Теоретическая электрохимия. Л.:Химия, 1981. 424 с.
74. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.:Высшая школа, 1984. 519 с.
75. Гарифулин И.Б, Загретдинов А.Ф Электроосаждение металлов за счет поляризации, Институт физики перспективных материалов при УГАТУ // XLVII Актуальные проблемы прочности. Уфа.: УГАТУ. 2008. 390 с.
76. Батраков В.В. Коррозия конструкционных материалов. М.:Металлургия. 1990. 320 с.
77. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев : Техника, 1986. - 197 с.
78. Варгафтик Н.Б. Справочник теплофизическим свойствам. М.: Наука, 1972. 721 с.
79. Татарников П.А Разработка процессов иммерсионного осаждения покрытий медью и сплавом медь – олово: Автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.17.03 / РХТУ, Москва, 2010. 20 с.
80. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика" Под.ред. Р.Ламбурна Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
81. Сафаров И.М., Хисамов Р.Х., Мулюков Р.Р., Мусабиров И.И. Аномальное поведение микротвердости и электросопротивления нанокристаллического никеля при отжиге // Письма о материалах. 2012. Т. 2. № 4. С. 218-221.
82. Набиуллин И.Р, Лачинов А.Н., Хисамов Р.Х., Мулюков Р.Р. Оценка параметров потенциального барьера на границе металл/полимер в ходе возврата структуры нанокристаллического никеля // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 3. С. 422 - 426

83. Zhuravlev D. Yu. Thermodynamic limit of surface layers of polymer linings in friction interaction // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2014. Т. 2. №. 11 (68). С. 20-26.
84. Холзингер, Ф. Нанесения покрытий способом электрофореза. // *Немецкие краски*. 1965. № 9. С. 361-370
85. Singh L., Rehni A. K., Karla R. Dendrimers and their pharmaceutical applications // *Pharmazie*. 2008. V. 63. № 6. P. 491-496
86. Immordino M. L., Dosio F., Cattel L. Stealth liposomes: review of the basic science, rationale, and clinical applications, existing and potential // *Int. J. Nanomedicine*. 2006. V. 1. № 3. P. 297-315.
87. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 1. С. 60-89
88. Biswas A., Aktas O. C., Schirmann U., Saeed U., Zaporozhchenko V., Faupel F., Strunskus T. Tunable multiple plasmon resonance wavelengths response from multicomponent polymer-metal nanocomposite systems // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. № 14. P. 2655-2657.
89. Свистков А. Л., Комар Л. А., Heinrich G., Lauke B. Моделирование процесса формирования слоев ориентированного полимера около частиц наполнителя в полимерных нанокомпозитах // *Высокомолекулярные соединения, сер. А*. 2008. Т. 50. № 5. С. 903-910.
90. Nicolais L. *Metal-polymer nanocomposites*. N. Y.: Wiley & Sons Inc, 2004. 324 p.
91. Yashtulov N. A. et al. Formation of electrode materials with bimetallic platinum and ruthenium nano-particles on polymer matrixes // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. seriya khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2015. Т. 58. № 4. P. 54-58.
92. Казаков, В. А., Липин А. И., Шлугер М. А. Электролитические покрытия легких сплавов. (Обзор зарубежной техники), М. ГОСИНТИ, 1962. 185 с.
93. Свечникова Г. И. Электроосаждение и свойства гальванического покрытия сплавом палладий-никель-медь. Автореферат дис. ... канд. тех. наук: 05.17.03 / ПГУ, Пенза. 2005. 23 с.
94. Diard J. P., Landaud P., Le Gorrec B. Identification of parameters of the simultaneous cathodic reduction of Hg^{2+} and Ni^{2+} ions in a chloride medium of pH 2: Harmonic identification // *Surface Technology*. 1981. V. 13. № 2. P. 145-158.

95. Хамский Е.В., Богатыренко А.С., Шекелева И.Ю. Исследование зависимости свойств растворов от концентрации при переходе из ненасыщенного состояния в пересыщенное. Киев.: ВИНТИ, 1981. 11 с.
96. Строева М.И., Береславская А.Н. Выбор оптимального содержания никеля в электролитах никелирования. Теория и практика электрохим. Процессов // Тезисы докладов 1990. Казань: КХТИ. С. 154-157.
97. Камкин А.Н., Давыдов А.Д., Цзу-Гу Дии, Маричаев В.А. Исследование анодных окисных пленок на Cu—Ni-сплавах // Журнал Электрохимия 1999. Т. 35. № 5. С. 587-596.
98. Коровин Н.В. О катодной поляризации при электроосаждении сплава медь-никель // Журнал физической химии 1960. Т.34. № 1. С. 219-225.
99. Кузнецов, Б.В. Электрохимическое осаждение сплава медь-никель // Сборник работ науч. конф., Минск: БГУ, 2002. С. 51-55.
100. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. 175 с.
101. Кошин А. А., Дьяконов А. А., Шмидт И. В. Модульная структура полимерно-композитных технологий // Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». 2015. Т. 15. №. 2. С. 51-60.
102. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Валуева С. П., Никонорова Н. И., Зансохова М. Ф., Зезин А. А. От тройных интерполиэлектролит -металлических комплексов к нанокомпозитам полимер-металл // Российские нанотехнологии. 2006. № 1-2. С. 191-200.
103. Паспорт безопасности грунтовки для катодного электроосаждения CathoGuard® 570/58 фирмы ООО «БАСФ Восток».
104. Anderson N.L., Anderson N.G. // Analit. Biochem. 1978. № 85. P. 331-340.
105. Ермаков А.Е. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод // Физика твердого тела. 2014. Т.56. № 2. С. 287-300
106. В.В.Коробочкин, Е.А.Ханова Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током // известия Томского политехнического университета. 2003. Т.306. № 1. С. 36-41
107. Флорианович Г.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. О механизме активного растворения железа в кислых растворах. // Электрохимия. 1967. Т.3. №9. С. 1027-1033.
108. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты . Л.: Химия, 1977. С.340-344.

109. Волькштейн В. С. Скоростной метод измерения теплофизических характеристик материалов. Тепло-и массоперенос. Т. 2. Минск:Издательство АН БССР, 1962, С. 65-69.
110. Воронин Г.И. Основы термодинамики и теплопередачи. М.: Государственное издательство оборонной промышленности. 1958. С. 127-133.
111. Ф.Ф. Химушин. Нержавеющие стали. М.: Металлургия. 1987. 256 с.
112. Лыков А.В., Смольский Б.М. Тепло-и массоперенос. Т. 1. Минск: Издательство АН БССР, 1962. 220 с.
113. McNeil S. E. Nanotechnology for the biologist // J. Leukocyte Biol. 2005. V. 78. № 3. P. 585-594
114. Singh L., Rehni A. K., Karla R. Dendrimers and their pharmaceutical applications // Pharmazie. 2008. V. 63. P. 491-496
115. Jmmordino M. L., Dosio F., Cattel L. Stealth liposomes: review of the basic science, rationale, and clinical applications, existing and potential // Int. J. Nanomedicine. 2006. V. 1. P. 297-315.
116. Ghosh S., Kaushik R., Nagalakshmi K., Hoti S. L., Menezes G. A., Harish B. N., Vasan H. N. Antimicrobial activity of highly stable silver nanoparticles embedded in agar-agar matrix as a thin film // Carbohydrate Res. 2010. V. 345. № 15. P. 2220-2227.
117. Martínez-Castañón G., Niño-Martínez N., Martínez-Gutierrez F., Martínez-Mendoza J., Ruiz F. Synthesis and antibacterial activity nanoparticles with different sizes // J. Nanoparticle Res. 2008. V. 10. № 8. P. 1343-1348.
118. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 60-89.
119. Грищнко Л. А., Малькина А. Г., Феоктистова Л. П., Сапожников А. Н., Дубровина В. И., Мартынович Е. Ф., Тирский В. В., Семенов А. Л. Нанокомпозиты с магнитными, оптическими, каталитическими и биологически активными свойствами на основе арабиногалактана // ДАН. 2003. Т. 393. № 5. С. 634-635.
120. Biswas A., Aktas O. C., Schirmann U., Saeed U., Zaporojtchenko V., Faupel F., Strunskus T. Tunable multiple plasmon resonance wavelengths response from multicomponent polymer-metal nanocomposite systems // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. № 14. P. 2655-2657.
121. Прозорова Г. Ф., Коржова С. А., Емельянов А. И., Поздняков А. С., Хуцишвили С.С., Вакульская Т. И., Ермакова Т. Г. Полимерные

нанокomпозиты с наночастицами оксидов железа // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 9. С. 1486-1489.

122. Березина С.И., Бурнашева Л.В., Гильманов А.Н., Музеев И.Х., Сагеева Р.М. Исследование процесса восстановления аквакомплексов никеля в присутствии борной и аминокусусной кислот // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 6. С. 948- 951.

Приложение 1

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ НА ТЕХНОЛОГИЮ

получения экспериментальных образцов лакокрасочных никель-полимерных износостойких композиционных покрытий, сочетанием процессов электролитического осаждения металлов с катодным электроосаждением водоразбавляемых полиэлектролитов

Дата введения: 1 октября 2013года. Срок действия регламента – с момента введения

СОДЕРЖАНИЕ

I.	Общая часть	1
II.	Описание технологической схемы процесса	3
II.1	Получение водных композиций на основе полимерных электролитов и электролитов металлического компонента	5
II.2	Подготовка поверхности металла перед получением покрытия методом катодного электроосаждения	7
II.3	Нанесение покрытий методом катодного электроосаждения и контроль технологического процесса	8
II.4	Промывка покрытий после электроосаждения	11
II.5	Термоотверждение покрытий	11
III.	Определение и контроль свойств покрытий	12
IV.	Возможные дефекты покрытий и пути их устранения	13
V.	Требования к экологической и эксплуатационной безопасности и охрана труда	15
VI.	Приложение	16
	А.Лабораторное оборудование для получения металлополимерных износостойких композиционных покрытий методом катодного электроосаждения	16
	Б.Исходное сырье, материалы и полупродукты	21
	В.Инструкции по лабораторному контролю процесса электроосаждения и свойств покрытий	22

Нормативные ссылки.

Федеральный закон РФ «Закон об охране окружающей среды» от 20.01.2002г.

ГОСТ 6806-73 Материалы лакокрасочные. Методика определения прочности покрытий при ударе.

ГОСТ 6806-73 Материалы лакокрасочные. Методика определения эластичности покрытий при изгибе.

ГОСТ 9.402-2004 Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлической поверхности перед окрашиванием.

ГОСТ 9.407-84 ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида.

ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 9.403-80 Покрытия лакокрасочные. Методы испытания на стойкость к статическому воздействию жидкостей.

ИСО 2812-1-1993 Определение стойкости к воздействию жидкостей.

ГОСТ 8832-76 Покрытия лакокрасочные. Получение покрытий для испытаний.

ГОСТ 15140-78 Определение адгезии покрытий.

ГОСТ 5233-67 (ИСО 15184-1998) Определение твердости покрытий.

ГОСТ 20811-75 Испытание покрытия на истирание.

ГОСТ 2874-82 Контроль качества обезжиривания поверхности перед окрашиванием.

ИСО 2808-1991 Определение толщины пленки.

ИСО 2409-1992 Определение адгезии методом решетчатых надрезов.

ИСО 8501-1-1998 Визуальная оценка чистоты поверхности.

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно -гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.4.103-83 ССБТ. Одежда специальная, защитная, средства индивидуальной защиты.

ГОСТ 427-75. Линейки измерительные металлические.

ГОСТ 19814-74 Кислота уксусная. Технически условная.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная, стеклянная. Технически условная.

ГОСТ 3134-78 Уайт-спирит.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллироэлектrolитическая ячейка.

ГОСТ 18995.1-73 Феноксипропанол

ГОСТ 6-01-646-84 Бутилгликоль.

ГОСТ 2768-84 Ацетон технический.

ГОСТ 8433-81 Вещества вспомогательные.

ГОСТ 9.301-78 ЕСЗК. Покрытия металлические. Общие требования.

ТУ 6-09-02-516-91 Никель ацетат. Химически чистый.

ДНАОП 77.1-1.06-77 «Основные Правила безопасной работы в химической лаборатории»

I. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Настоящий лабораторный технологический регламент разработан в соответствии с «Положением о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса», утверждённым Зам Министра экономики РФ 06 мая 2005 г.

Исходными данными для получения никель-полимерных износостойких композиционных покрытий являются:

-Результаты НИР, по теме «Новые металлополимерные износостойкие композиционные покрытия, получаемые сочетанием процессов электролитического осаждения металлов с катодным электроосаждением водоразбавляемых полиэлектrolитов».

Регламент предназначен:

- Для выбора и отработки технологических параметров получения методом катодного электроосаждения композиционных металлополимерных покрытий на основе водных композиций полиэлектrolита и ацетата никеля.
- Для производства лабораторных партий износостойких композиционных никель-полимерных покрытий на лабораторном оборудовании для получения покрытий.

В регламенте изложено:

1. Описание технологической схемы процесса, включающей следующие стадии:
 - Получение водных композиций (смешанного электrolита) на основе растворов полиэлектrolита и ацетата никеля.
 - Подготовка поверхности металла перед получением на нём покрытия методом катодного электроосаждения.
 - Получение покрытий методом электроосаждения на лабораторном оборудовании при заданных технологических параметрах.
 - Промывка покрытий после электроосаждения.
 - Термоотверждение покрытий
2. Контроль технологического процесса и определение свойств покрытий

3. Возможные дефекты покрытий и пути их устранения.
4. Требования к экологической и эксплуатационной безопасности и охрана труда.

Приложение содержит описание:

- А. Лабораторного оборудования для получения никель-полимерных износостойких композиционных покрытий
- Б. Исходное сырье, материалы и полупродукты
- В. Инструкции по лабораторному контролю процесса электроосаждения и свойств покрытий.

II. Описание технологической схемы процесса

II.1 Получение водных композиций на основе полимерных электролитов и электролитов металлического компонента

Основными компонентами водных композиций для получения металлополимерных покрытий (никель-полимерных) являются:

- Эмульсия связующего лакокрасочного материала для катодного электроосаждения Povercrown 6000 фирмы PPG (или , представляющая собой водный раствор эпоксиаминного аддукта, модифицированного частично блокированным изоцианатом, с добавками феноксипропанола и бутилгликоля.
- Ацетат никеля, х.ч. ТУ 6-09-02-516-91.

1 Приготовление полиэлектролитного компонента

Оборудование: емкость с мешалкой. Компоненты (масс. части):

Обессоленная вода	671
Эмульсия связующего	320
Бутилгликоль	4
Феноксипропанол	5

Порядок загрузки:

- 1) В емкость заливается деминерализованная вода с электропроводностью не более 20мкСим/см в количестве $\frac{1}{2}$ от требуемого;

2) При перемешивании со скоростью оборотов мешалки 300-500 об./мин. добавляется эмульсия связующего в полном количестве. Перемешивание продолжается не менее 30 минут.

3) К полученному раствору при перемешивании добавляются бутилгликоль и феноксипропанол в полном количестве. Перемешивание продолжается 12 часов.

Полученная водная система должна иметь показатели:

Содержание сухого вещества (с.о.),%	10-11%
pH	5,5 – 5,7
Электропроводность мкСим/см	1050-1060

В результате имеется водный раствор полиэлектролита с концентрацией 10% (по с.о.), пригодный для использования в композиции с раствором соли никеля для совместного электроосаждения

2 Приготовление раствора ацетата никеля

Оборудование: емкость с мешалкой. Компоненты (масса):

Деминерализованная вода, г	750
Ацетата никеля,г	124,5

Порядок получения:

1) Навеску соли ацетата никеля в полном размере растворяют в полном объеме дистиллированной воды. Процесс растворения ведется при перемешивании и при $T = 80^{\circ}\text{C}$. Перемешивание производят до полного растворения соли. Контроль процесса растворения производят по визуальному определению отсутствия осадка на дне емкости после выключения мешалки.

2) Полученный раствор охлаждают в емкости до $T = 20^{\circ}\text{C}$

3) Раствор фильтруют через бумажный фильтр класса С.

В результате имеем водный раствор ацетата никеля с концентрацией 8 (масс%).

3 Приготовление смешанного электролита

Оборудование: емкость с мешалкой. Компоненты (масс. части):

Полиэлектролитный компонент	10
Раствора ацетата никеля	1

Порядок получения:

- 1) Полученные по п.1 и п.2 растворы смешиваются при перемешивании в соотношении: 10 вес. частей раствора полиэлектролита и 1 вес. часть раствора ацетата никеля. Система перемешивается не менее 30 минут.

Полученная композиция должна иметь показатели, указанные в Таблице 1:

Таблица 1 Показатели смешанного электролита

№	Показатель	Значение
1	Содержание сухого вещества (с.о.), %	10-11%
2	pH	5,6 – 5,8
3	Электропроводность мкСим/см	4400-4500

В результате имеем водный раствор смешанного электролита для получения никель-полимерных износостойких композиционных покрытий. Электролит готов для заполнения электролитической ячейки лабораторного оборудования.

II.2 Подготовка поверхности металла перед получением на нём покрытия методом катодного электроосаждения

Для получения покрытий используются металлические пластинки со степенью зажиренности не более 1 по ГОСТ 2874-82.

Подготовка поверхности металла производится в соответствии с ГОСТ 9.402- 2004. Применяется схема 1 (Таблица №3 ГОСТ 9.402- 2004).

Применяемые химикаты:

- уайт-спирит по ГОСТ 3134-78
- ацетон технический ГОСТ 2768-84

Технология подготовки поверхности

Обработка пластинок ведется ручной протиркой салфеткой смоченной в уайт-спирите. После обезжиривания уайт-спиритом пластинка дополнительно обрабатывается ацетоном по аналогичной технологии. Контроль качества подготовки производится путем визуальной оценки поверхности металла по ГОСТ 9.402- 2004 (протирка белой ветошью).

II.3. Нанесение покрытий методом катодного электроосаждения и контроль технологического процесса

Процесс электроосаждения заключается в осаждении частиц композиции на поверхности токопроводящей металлической пластинки при воздействии постоянного электрического тока. Нанесение покрытия осуществляется при погружении пластинки в электролитическую ячейку, заполненную смешанным электролитом при одновременном подключении постоянного электрического тока. Пластина на которую требуется нанести покрытие является катодом. Противоположным электродом является пластина из нержавеющей стали. Составные части смешанного полиэлектролита осаждаются на катоде. Полимерный компонент осаждается за счет химической реакции потери растворимости в прикатодном слое, образуя на пластинке плотную нерастворимую в воде плёнку, которая обезвоживается и уплотняется за счёт сопутствующих процессов электроосмоса и синерезиса. Ионы металла осаждаются на поверхности пластины за счет электрического разряда, переходя в атомы металла и ассоциаты. Осаждение металлического компонента происходит до тех пор пока поверхности пластины остается токопроводящей. Распределение полимерного и металлического компонента по толщине покрытия неравномерное. На участках пластинки, находящихся в зоне максимальной плотности силовых линий поля, осаждение происходит в первую очередь. На остальных участках пластины покрытие образуется вследствие

возрастающего изолирующего действия электроосаждённого полимерного слоя и перераспределения вследствие этого силовых линий поля.

II.3.1 Технические требования к лабораторному оборудованию для получения металлополимерных износостойких композиционных покрытий

Лабораторное оборудование для получения никель-полимерных износостойких композиционных покрытий конструктивно состоит из следующих узлов:

1. Блок управления.
2. Выпрямитель (диодный мост).
3. Трансформатор.
4. Комплект электролитических ячеек разного объема.
5. Узел подвески
6. Комплект измерительных приборов.
7. Мешалка.

В Приложении А. содержится описание лабораторного оборудования для получения этих покрытий.

II.3.2 Технологические параметры процесса катодного электроосаждения

В электролитическую ячейку заливается смешанный электролит с параметрами, указанными в разделе II.

Процесс проводится при постоянном напряжении (или при постоянной плотности тока). Покрытия получают при следующих технологических параметрах электроосаждения, указанных в Таблице 2: Качество получаемых покрытий зависит от параметров их электроосаждения. Необходимо точно соблюдать указанные технологические параметры и максимальные диапазоны отклонения. При указанных технологических параметрах должны, получаться сплошные равномерные однородные покрытия толщиной 18-20 мкм.

Таблица 2 Технологические параметры электроосаждения

№	Параметр	Значение	Максимальные отклонения
1	Концентрация (с.о.), %	9,5	$\pm 0,3$
2	pH	5,7	$\pm 0,1$
3	Электропроводность, мкСим/см	4450	± 50
4	Температура, °C	28-32	± 1
5	Напряжение (U=const), В	200	± 10
6	Продолжительность, с	60	± 15
7	Обороты мешалки, об./мин	400	± 100

II.3.3 Контроль технологических параметров электроосаждения

Таблица 3 Контроль технологических параметров электроосаждения

Параметр	Частота контроля (количество в смену)	Прибор или способ определения	Способ регулирования
Концентрация	1-2	Гравиметрически ГОСТ 17537-72	Добавлением исходного состав
pH	1-2	pH-метр	Компенсацией
Электропроводность	1-2	Кондуктометр	Компенсацией
Температура	2-3	Термометр	Охлаждением, нагреванием
Напряжение	2-3	Вольтметр	Регулирование
Толщина	2-3	Толщиномер	Изменением напряжения

При неполном покрытии пластинки покрытием необходимо проверить рассеивающую способность смешанного электролита согласно ГОСТ Р 9.413-2007, п.5.5. Изменение рассеивающей способности можно регулировать увеличением напряжения.

II.3. Промывка покрытий после электроосаждения

После нанесения покрытия на поверхности пластинки за счёт сопутствующего окунаия удерживается плёнка жидкости, имеющей состав

смешанного электролита, содержащегося в электролитической ячейке. Для получения хорошего качества покрытия этот слой сразу же после электроосаждения необходимо смыть водой.

Максимальное время нахождения деталей на воздухе до начала промывки должно быть не более 180 секунд (!).

II.3.1. Технологически параметры промывки после электроосаждения

Таблица 4 Технологические параметры промывки после электроосаждения

№	Параметр	Значение	Максимальные отклонения
1	Время промывки водой, сек	30	± 10
2	Электропроводность капель воды, стекающих с пластинки после промывки, мкСм/см	50	± 10

II.4. Термоотверждение покрытий

Нерастворимая в воде плёнка покрытия почти не содержит влаги, однако она гидрофильна, мягка и непригодна к эксплуатации, так как содержит олигомерный плёнокообразователь не вступивший в реакцию поликонденсации. Для осуществления процессов полимеризации и поликонденсации плёнокообразующего производится термообработка покрытий.

II.4.1. Технологически параметры термоотверждения покрытия

Первоначальная обработка производится обдувом теплым воздухом при температуре 60-110°C в течение 1-2 минут. Затем пластинка помещается в печь сушки. Термоотверждение производится при 180°C в течение 20 минут.

Таблица 5 Технологические параметры термоотверждения покрытия

№	Параметр	Значение	Максимальные отклонения
1	Температура теплого воздуха для первоначального обдува, °С	65	± 15
2	Время обработки обдувом теплого воздуха, сек.	90	± 30
3	Температура термоотверждения , °С	180	± 5
4	Время термоотверждения, мин	20	± 2

III. Определение и контроль свойств покрытий

- Оценка внешнего вида по ГОСТ 9.408-86
- Испытания на износостойкость по ГОСТ 20811-85 (Методы А и Б)
- Испытания на стойкость к статическому воздействию жидкостей по ГОСТ 9.403-80
- Определение адгезионной прочности по ГОСТ 27890-88, ISO 2409
- Определение прочности при растяжении по ОСТ 29309-92(эластичность)
- Определение сопротивления удару по ГОСТ 4765-83, ISO 6272
- Определение эластичности по ГОСТ 6806-73, ISO 6272
- Определение адгезии по ГОСТ 15140-78, ISO 2409
- Испытания на водостойкость в гидростате по ТУ 25-05-1975-84
- Испытания прочности на изгиб по ГОСТ Р 52740-2007, ИСО 1519:2002

IV. Возможные дефекты покрытий и пути их устранения

Процессы старения раствора смешанного электролита, загрязнение электролитической ячейки посторонними электролитами и другие явления могут приводить к образованию дефектов на покрытии, связанных с образованием наплывов, шагрени, кратеров, снижением рассеивающей способности или толщины покрытия.

Кратеры – наиболее часто встречающийся дефект покрытия – связан с локализацией пузырьков выделяющихся газов в поверхностной пленке.

Наплывы (переосаждение) обычно наблюдаются при превышении значений электрических параметров и продолжительности процесса выше оптимальных.

Таблица 6 Дефекты покрытий, их причины и основные способы их устранения

ДЕФЕКТ	ПРИЧИНА	СПОСОБ УСТРАНЕНИЯ
Сорность на покрытии.	Недостаточное обезжиривание поверхности.	Повторно обезжирить поверхность.
	Загрязненность электролита	Проверить фильтрацию электролита.
	Загрязненность воздуха.	Проконтролировать чистоту воздуха.
Наличие на покрытии светлых пятен.	Загрязненность воздуха сушильной печи.	Проконтролировать чистоту воздуха.
	Наличие масла (мазута, нефти) в обдувающем воздухе.	То же.
Темные пятна (следы «дождевых капель»).	Недостаточная промывка перед электроосаждением.	Проконтролировать расход и чистоту промывной воды.
	Загрязненность промывной воды .	Заменить промывную воду.
Полосатость (непрерывное чередование темных и светлых полос на покрытие).	Высокое значение pH ванны.	Откорректировать pH ванны.
	Высокая электропроводность воды после электроосаждения.	Заменить промывную воду.

Темные пятна с наплывами по кромке (следы «дождевых капель»).	Недостаточный обдув воздухом. Низкая температура воздуха при обдувке.	Увеличить расход воздуха в зоне обдува. Повысить температуру воздуха.
Снижение рассеивающей способности материала.	Недостаточное напряжение.	Повысить напряжение до предельного.
Переосаждение.	Слишком высокое напряжение.	Снизить напряжение.
Кратеры на покрытии.	Удаление низко-молекулярной фракции или органических растворителей.	Ввести в ванну феноксипропанол и бутилцеллозольв в соответствующих количествах (по результатам анализа)
	Попадание масла в ванну.	Заменить состав ванны.
	Старение электролита	Обновить на 1/3 состав

V. Требования к экологической и эксплуатационной безопасности и охрана труда

Лабораторное оборудование для получения никель-полимерных износостойких композиционных покрытий при условии правильной эксплуатации не является взрыво- и пожароопасной. На участке электроосаждения применяются водоразбавляемые композиции, которые являются взрыво-, пожаробезопасными, из-за того, что концентрация летучих органических веществ, входящих в состав смешанного электролита незначительна и составляет 1-2%. При этом летучие органические вещества не образуют вредных и взрывоопасных смесей в объеме.

Место хранения готового смешанного электролита, исходных материалов и сырья должно быть изолировано от участка электроосаждения и обеспечено вытяжной вентиляцией.

К условиям, создающим повышенную опасность, относятся: наличие токопроводящих полов, возможность одновременного прикосновения человека к металлическим конструкциям электрооборудования и к имеющим соединение с землёй металлоконструкциям. Одновременно, благодаря тому, что смешанный электролит, применяемый для электроосаждения имеет высокую электропроводность, на лабораторном оборудовании для получения металлополимерных износостойких композиционных методом катодного электроосаждения отсутствует опасность возникновения разрядов статического электричества.

Твёрдые и жидкие отходы должны быть утилизированы в соответствии с Федеральным законом РФ «Закон об охране окружающей среды» от 20.01.2002г.

Работники, привлекаемые к работе по получению никель-полимерных износостойких композиционных методом катодного электроосаждения, должны знать:

- инструкции по проведению лабораторных технологических операций получения покрытий методом катодного электроосаждения
- правила личной гигиены
- правила оказания первой доврачебной помощи
- инструкции по охране труда и технике безопасности.

Работники, занятые проведением работы по получению никель-полимерных износостойких композиционных методом катодного электроосаждения, должны быть обеспечены спецодеждой, средствами индивидуальной защиты в соответствии с «Правилами обеспечения работников спецодеждой и другими средствами индивидуальной защиты».

ПРИЛОЖЕНИЕ

А. Лабораторное оборудование для получения никель-полимерных износостойких композиционных покрытий методом катодного электроосаждения

Лабораторное оборудование для получения металлополимерных износостойких композиционных покрытий методом катодного электроосаждения предназначено для отработки технологических режимов электроосаждения, оценки пригодности смешанного электролита к электроосаждению. Оборудование также может служить для получения покрытий на различных мелких изделиях.

Лабораторное оборудование конструктивно состоит из следующих узлов:

1. Блок управления.
2. Выпрямитель (диодный мост).
3. Трансформатор.
4. Комплект электролитических ячеек разного объема.
5. Узел подвески
6. Комплект измерительных приборов.
7. Мешалка.

1. Блок управления опытного лабораторного оборудования, необходим для получения металлополимерных износостойких композиционных покрытий, получаемых сочетанием двух механизмов (электролитического осаждения металлов и катодного электроосаждения полимерных электролитов на катоде) в одном технологическом процессе

Основные характеристики блока управления приведены ниже:

- Блок управления имеет потенциальную развязку питающей сети и нагрузки
- Режим работы блока управления: повторно-кратковременный. Минимальная пауза в работе не менее половины рабочего цикла.

- Блок управления автоматически ограничивает максимальный ток перегрузки на уровне $10 \div 30$ А. При наступлении режима перегрузки выдаётся световая информация на передней панели блока.

- Блок управления обеспечивает плавное нарастание напряжения на нагрузке до установившегося значения за время, регулируемое в диапазоне $5 \div 20$ секунд. Блок управления работает в режиме ручного управления и имеет тумблер нагрузки (включение – выключение).

- Блок управления автоматически выключается по истечению времени окончания технологического процесса. Время окончания технологического процесса устанавливается оператором на передней панели и регулируется в диапазоне $0 \div 180$ секунд с дискретностью не более 5 секунд. Должна быть предусмотрена возможность изменения полярности выходного напряжения с выдачей информации о полярности на переднюю панель или вывести клеммы для подсоединения проводов на переднюю панель.

- Все органы управления и индикации состояния источника и нагрузки размещаются на передней панели. На передней панели установлены цифровые приборы, отражающие величину тока и напряжения на нагрузке, а также цифровой индикатор установленного времени рабочего цикла.

- Блок управления имеет следующие виды защит:

- защита от короткого замыкания (дугового разряда) в нагрузке. (Блок управления автоматически отключается с выдачей световой информации на передней панели.)

- Защита от перегрева. (Блок управления автоматически отключается с выдачей световой информации на передней панели.)

- Защита от аварии преобразователя. (Блок управления автоматически отключается с выдачей световой информации на передней панели.)

Время электроосаждения устанавливается с помощью реле времени, а заданная температура электролита в электролитической ячейке поддерживается специальным регулятором температуры.

2. Выпрямитель (диодный мост).

Необходим для сглаживания колебаний выпрямленного тока опытного лабораторного оборудования с пульсацией не более 0,5%

Таблица 7 Основные электрические характеристики выпрямителя

№	Наименование параметра (размерность)	Величина	Примечание
	Выходные характеристики		
1	Вид выходного напряжения	0÷400	Постоянное, регулируемое
2	Величина выходного напряжения (В)		
3	Допустимые пульсации выходного напряжения (%), не более	5	
4	Точность поддержания выходного напряжения при изменении внешних факторов, (%), не более	5	
5	Максимально допустимая амплитуда тока нагрузки, (А)	30	
6	Длительность импульсного тока нагрузки экспоненциальной формы с допустимой максимальной амплитудой, (сек), не более	20	

3. Трансформатор

Необходим для выпрямления переменного тока опытного лабораторного оборудования мощностью 350 Вт

Таблица 8 Основные электрические параметры трансформатора

№	Наименование параметра (размерность)	Величина	Примечание
	Входные характеристики		
1	Питающая сеть	220±15 50÷60	Двух фазная переменного тока
2	Величина питающего напряжения, (В)		
3	Частота сети, (Гц)		
	Выходные характеристики		
1	Величина выходного напряжения (В)	400	

4. Комплект электролитических ячеек.

Ячейки являются емкостями для водного раствора смешанного электролита для получения металлополимерных износостойких композиционных покрытий. Используются ячейки разного объема 0,5-1 л. В них происходит процесс получения покрытий (осаждения компонентов смешанного электролита) на пластинку. Ячейка представляет собой сварную емкость прямоугольной формы со штуцерами подвода и отвода охлаждающей воды. Внутренняя поверхность ячеек покрыта химически- и кислотостойким покрытием. В ячейку опускаются пластины из нержавеющей стали, снабженные клеммами для подключения положительного полюса от источника питания. Катодом является пластинка на которую требуется нанести покрытие. Анодом является пластины из нержавеющей стали, которая закреплена на борту ячейки.

5. Узел подвески

Служит для крепления и обеспечения необходимого зазора пластинки со стенками электролитической ячейки в процессе нанесения покрытий, и представляет собой шток с системой крепления, способный перемещаться по вертикали. Имеет два фиксированных положения: верхнее – навеска (съем) пластинки и нижнее – получение покрытий. Узел изготавливается из нержавеющей стали и снабжается клеммой для подключения положительного полюса. Устанавливается так, чтобы все части подвески не касались корпуса электролитической ячейки.

6. Комплект измерительных приборов

Необходим для определения электрических параметров процесса электроосаждения и состоит из вольтметр и амперметр со следующими характеристиками: диапазон изменений: 0-100 А, 0-400 В, точность 2%

7. Мешалка.

Мешалка предназначена для обеспечения внутренней циркуляции смешанного электролита в электролитической ячейке, и представляет собой

электродвигатель, укрепленный над ячейкой, с насаженной на удлиненный вал пропеллерной мешалкой. Степень циркуляции смешанного электролита регулируется изменением частоты вращения с помощью ЛАТРа. Частота вращения 50 об/мин. Вал с мешалкой изготавливается из нержавеющей стали.

Техническая характеристика лабораторного оборудования для получения металлополимерных износостойких композиционных покрытий методом катодного электроосаждения

Таблица 9 Техническая характеристика лабораторного оборудования

№	Характеристика	Значение
1	Напряжение постоянного тока (с плавной регулировкой), В	0-400
2	Мощность выпрямителя, Вт	350
3	Напряжение в сети, В	220
4	Скорость перемешивания, об./мин	300-500
5	Рабочий объем электролитической ячейки, л	0,5-1,0
6	Максимальные размеры пластинок, изделий, для получения покрытия, мм	150x150x100
7	Габаритные размеры лабораторного оборудования, мм	855x50x800

Б. ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ, МАТЕРИАЛЫ И ПОЛУПРОДУКТЫ

Основными компонентами водных композиций для получения металлополимерных покрытий (никель-полимерных) являются:

- Эмульсия связующего лакокрасочного материала для катодного электроосаждения Povercrown 6000 фирмы PPG, представляющая собой водный раствор эпоксиаминного аддукта, модифицированного частично блокированным изоцианатом, с добавками феноксипропанола и бутилгликоля.
- Ацетат никеля, х.ч. ТУ 6-09-02-516-91.

В качестве дополнительных материалов применяются:

- Нейтрализатор:

- Уксусная кислота (ГОСТ 8.259-2004 ГСИ)
- Органические добавки:
 - Бутил-гликоль (х.ч.) (ГОСТ 6-01-646-84)
 - Феноксипропанол (х.ч.) (ГОСТ 18995.1-73)
- Органические растворители:
 - Уайт-спирит (ГОСТ 3134-78)
 - Ацетон технический (ГОСТ 2768-84)

В. ИНСТРУКЦИИ ПО ЛАБОРАТОРНОМУ КОНТРОЛЮ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

В.1. Методики для процесса электроосаждения на катоде

В.1.1. Определение содержания нелетучих веществ (сухой остаток)

Процентное содержание нелетучих веществ в исходных компонентах и рабочем растворе смешанного электролита определяется по сухому остатку после удаления растворителей посредством тепловой обработки.

Технология:

Взвесить пустой контейнер (металлическую крышку или чашку Петри) на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Отобрать пробу исследуемого образца в количестве 1 – 2 г в контейнер и взвесить его. Выдержать контейнер с навеской в сушильном шкафу при 120^oС в течение 1 часа или при режиме 180 ^oС в течение 30 минут. Остудить в эксикаторе и взвесить до постоянного веса. Сухой остаток рассчитывается по формуле:

$$C.O. = \frac{C - A}{B - A} \times 100\% , \text{ где}$$

А – вес пустого контейнера, г

В – вес контейнера с пробой, г

С – вес контейнера с сухим остатком, г.

Определение проводят на трех параллельных пробах, результаты которых усредняются при хорошей сходимости.

В.1.2 Определение pH среды водных растворов

Измерение pH среды водных растворов осуществляется pH – метром лабораторным или портативным, снабженным цифровым или аналоговым индикатором значений pH с точностью до 0,01, ручкой компенсации температуры образца и ручкой калибровки.

Измеряемая разность потенциалов между электродом сравнения и измерительным электродом, погруженных в раствор образца, пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе и, следовательно, pH его среды.

Измерения производятся согласно инструкции на прибор.

В.1.3 Определение удельной электропроводности водных растворов

Измерение удельной электропроводности производится кондуктометром электродным лабораторным или портативным согласно инструкции на прибор. Диапазон измерений от 0 до 10000 мкСм/см.

Измеряется сопротивление раствора или смешанного электролита, в которую погружены два электрода известной площади, при прохождении переменного тока.

В.1.4 Определение «пробы по стеклу»

Из смешанного электролита пипеткой берется проба и наносится капля на предметное стекло. Визуально под ярким светом рассматривается жидкость на наличие твердых частиц в растворе смешанного электролита, вследствие загрязнения его посторонними включениями.

В.1.5 Определение оптимального (рабочего) напряжения электроосаждения

Экспериментально устанавливается напряжение нанесения, обеспечивающее получение покрытий оптимальной толщины и хорошего качества.

На лабораторном оборудовании для получения металлополимерных износостойких композиционных покрытий методом катодного электроосаждения проводят получение покрытий на металлических пластинках (образцах – свидетелях) при различном напряжении, начиная с нижнего предела с интервалом в 20 В до напряжения переосаждения. После получения покрытий образцы промыть и высушить. Затем оценить внешний вид покрытий и измерить толщину с помощью толщиномера. За оптимальное принимается напряжение, при котором формируется ровная, гладкая, без кратеров и пузырей пленка толщиной 17 – 22 мкм.

В.1.6 Определение проникающей способности смешанного электролита

Определяется способность смешанного электролита проникать в труднодоступные места окрашиваемого изделия под действием электрического тока по методу фирмы «Фиат».

На дно мерного стеклянного цилиндра укладывается диск из нержавеющей стали диаметром 30 – 35 мм (анод), имеющий вывод над горловиной цилиндра. Металлическая линейка (катод) размером 35 x 12 мм и толщиной 0,8 – 1 мм вставляется по диагонали в профиль квадратного сечения из нержавеющей стали со стороной 30 x 10мм. Нижний конец катода не выходит за кромку профиля. Катод опускается в цилиндр на расстояние 20 мм от анода. Электроды подключаются к источнику постоянного тока. Получение покрытия производится без перемешивания при напряжении на 20 В ниже предельного в течение 3 минут. Линейка с нанесенным покрытием извлекается из раствора и промывается водопроводной водой от

пены и остатков смешанного электролита. Проникающая способность оценивается по длине окрашенной части линейки и измеряется в см.

В.1.7 Эквивалента осаждения

Эквивалент осаждения- это величина, показывающая, сколько смешанного электролита осаждается на катоде при протекании единицы количества электричества или, наоборот, какое количество электричества необходимо для образования единицы веса электроосажденной пленки. Эквивалент осаждения выражается в мг/Кл или Кл/мг. Эквивалент осаждения определяют при получении покрытий на образцах в режиме постоянной плотности тока при условии, что в конце процесса напряжение не превышает оптимальных значений, установленных ранее. Как правило, плотность тока на катоде составляет 10-30 А/м².

Расчет эквивалента осаждения проводится по формуле:

$$Эк.Ос = \frac{P}{Q \times T}, \text{ где}$$

Q – ток осаждения, А

T – время осаждения,с

P- масса образовавшегося осадка,мг.

В.2. Методики испытания свойств покрытий

В.2.1 Определение относительной твёрдости покрытий

Определение твердости покрытий методом сравнения ее с твердостью карандашных грифелей фирмы «KOH-I-NOOR» по ИСО 15184.

В.2.2 Определение прочности плёнок при ударе

Прочность пленки при ударе является стандартизованным показателем, определяемым на приборе У-2 по ГОСТ 4765-73, ISO 6272.

Метод состоит в определении максимальной высоты, с которой груз, падая на пленку, не вызывает ее механического разрушения.

Боек с грузом устанавливается на заданную высоту и производится удар на покрытие. Прочность на удар определяется минимальной нагрузкой, которая не вызывает разрушения покрытий.

В.2.3 Определение прочности пленки при изгибе

Стандартным методом определения прочности пленки при изгибе (в соответствии с ГОСТ 6806-73, ISO 1519) предусматривается изгиб покрытия на металлической подложке вокруг металлических стержней различного диаметра и определение минимального диаметра стержня, изгиб вокруг которого не вызывает разрушения покрытия .

В.2.4 Определение адгезионной прочности покрытий методом решетчатых надрезов

По существующему стандарту (ГОСТ 15140-78, ISO 2409) определение адгезии методом решетчатых надрезов производится визуально и оценивается по пятибалльной системе или по числу квадратов пленки, отслоившихся от подложки. Решетчатые надрезы наносятся простейшим устройством, рабочей частью которого являются лезвия. За результат испытания принимается средний балл, полученный при испытании не менее двух параллельных образцов и на трех участках поверхности каждого образца .

В.2.5 Определение толщины покрытия

Толщину покрытия определяют микрометрическим методом с помощью магнитного толщиномера с диапазоном 0-1000мкм по ГОСТ Р 51694-2000, ISO 2808-97

В.2.6 Исследование защитных свойств покрытий: влагостойкости и солестойкости

Водостойкость определяется по ГОСТ 9.403-80 метод А при погружении образца с покрытием в дистиллированную воду до появления первых изменений (пузырей, отслаивания, точек коррозии).

Солестойкость определяется по ГОСТ 9.403-80 метод А при погружении образца с покрытием в 3%-й раствор поваренной соли до появления первых изменений (пузырей, отслаивания, точек коррозии).

В.2.7 Методика испытания покрытия на износостойкость

В соответствии с ГОСТ 20811-75 предусматривается два метода испытаний:

- Определение прочности к истиранию падающим кварцевым песком (метод А);
- Определение прочности к истиранию при трении шлифовальной шкуркой (метод Б).

При первом методе определяется масса кварцевого песка, необходимого для разрушения покрытия до подложки, установленной под углом 45° к направлению падающей на нее струи песка. Прочность покрытия к истиранию X (Н/м) вычисляется по формуле:

$$X=m/t, \text{ где}$$

m -масса песка, израсходованного на истирание, t - толщина покрытия.

Испытание проводится на приспособлении для испытания ЛКП на истирание песком ИПП-1 (ТУ 6-10-1950-84).

При методе Б определяется уменьшение объема ЛКП (мм³) на площади истирания 1 см² (удельный объемный износ) в результате трения поверхности покрытия движущейся лентой шлифовальной шкурки при заданной нагрузке на образец. Испытания проводятся при помощи устройства для определения прочности покрытия истиранием шлифовальной шкуркой УИЛ-2 (ТУ 6-23-10-89). Устройство позволяет проводить испытания при скорости движения ленты шлифовальной шкурки 1,55мм/мин, скорости перемещения столика с образцом 0,15 мми при нагрузке на образец 5-20 Н. Применяется шлифовальная шкурка на бумажной основе марки 5Ш-140 (ГОСТ 6465-68) рулонная с абразивом (электрокорунд нормальной марки 14А) зернистостью М-40 или лента

абразивная типа ЛНБ (ГОСТ 12439-66). Шкурку, которая обеспечивает массовый износ контрольной цинковой пластинки в условиях опыта, равный $0,0130 \pm 0,0005$ г, называют эталонной. Удельный объемный износ ЛКП $i_v(\text{мм}^3/\text{см}^2)$ вычисляют по формуле:

$$i_v = K m_i \cdot 1000 / \rho l b, \text{ где}$$

K -поправочный коэффициент (для эталонной шкурки $K=1$);

m_i – массовый износ ЛКП, г;

ρ - плотность лакокрасочной пленки (покрытия), г/см²;

l -длина площади истирания, см;

b - номинальная ширина площади истирания , равная 1,5 см;

m_i вычисляют по формуле $m_i = m_1 - m_2$, где

m_1 - масса образца, г;

m_2 - масса образца после истирания, г.

Приложение 2 Акт ООО «МЭЛ» о заводских испытаниях покрытия

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР
ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОНЦЕРН (ОБЪЕДИНЕНИЕ) «ЭВЕРТ» ИЯ»

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«МЭЛ»**

Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. Красноармейская, 54
Телефон-факс (4732)771091. E-mail: elton@elton.ru. Internet: www.elton.am.ru

Исх. № 380/188 от 12.05.2015
На № _____ от _____

Профессору ГХГУ им. Л.И. Менделеева
Киселевой М.Ю.

Направляем в Ваш адрес результаты сравнительных испытаний в условиях фреттинг-коррозии статоров и роторов микродвигателей ЗПУ производства ООО «МЭЛ» (г. Воронеж), входящие в состав прецизионных приборов космической техники, покрытых никель-полимерным покрытием, и штатных статоров и роторов микродвигателей ЗПУ, покрытых полимерным покрытием методом электроосаждения.

Никель-полимерное покрытие получено методом катодного электроосаждения из переданной композиции в соответствии с лабораторным технологическим регламентом.

Испытания проводились на абразиметре Taber 5750 в соответствии с ISO1650-2004 с стандартной нагрузкой с патроном Wearaser 350 ± 1 г, количество циклов 300000. Относительный износ определяется по изменению массы образца.

Результаты испытаний:

	Образец статора с полимерным покрытием	Образец ротора с полимерным покрытием	Образец статора с никель-полимерным покрытием	Образец ротора с никель-полимерным покрытием
Относительный износ, %	8,5	11,6	4,7	6,2

Выводы:

1. Результаты сравнительных испытаний на приборе Табера 5750 в условиях в соответствии с ISO1650-2004 статоров и роторов микродвигателей показали, что детали с никель-полимерным покрытием обладают в 2 раза большей износостойкостью.
2. Предлагается продолжить работу по испытанию покрытий.

Директор ООО «МЭЛ»  А.А. Соловьев

