

фикации камней были проведены измерения на ювелирно-минералогической выставке с помощью рефрактометра. Эксперт-геммолог подтвердил, что камень в кулоне имеет неприродное происхождение. Следует помнить и о том, что даже натуральные камни могли подвергнуться лабора-

торной обработке: облучение, лазерная обработка, диффузионная обработка, НРНТ-обработка, окрашивание, нанесение специальных покрытий, цементация с помощью стекла, пластмасс или синтетических смол и др. Такой камень выглядит лучше и, соответственно, имеет больший спрос.

### Химические науки

#### СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ЦИНК-ФТОРОПЛАСТ

Бырылов И.Ф., Иванов В.В.

*Южно-Российский государственный  
политехнический университет, Новочеркасск,  
e-mail: valivanov11@mail.ru*

В современной промышленности большое значение имеет разработка новых покрытий, обладающих повышенной коррозионной стойкостью [1-3]. В последнее время интенсивно разрабатываются технологии электролитического нанесения композиционные электролитические покрытия (КЭП) на основе цинка, способных увеличить коррозионную стойкость изделий, а в некоторых случаях – заменить кадмиевые покрытия [4]. Наиболее перспективными являются КЭП на основе цинка, содержащие в качестве легирующего компонента фторопласт.

Известны электролиты для нанесения композиционного электролитического покрытия на основе цинка, содержащие ультрадисперсный графит, политетрафторэтилен и др., с целью получения покрытий, с повышенной коррозионной стойкостью. Поэтому гидрофобные покрытия могут оказаться принципиально важными при разработке коррозионностойких материалов и покрытий, например при нанесении композиционных покрытий на основе цинка и его сплавов.

С целью увеличения коррозионной стойкости было предложено цинковое покрытие легировать тонкодисперсным фторопластом, при этом образуется композиционное покрытие Zn-F. Для нанесения таких покрытий разработан электролит состава, г/л: сульфат цинка 200–250, сульфат алюминия 20–30, сульфат натрия 50–100, декстрин 8–10, суспензия фторопластовая – 4Д (СФ-4Д) (ТУ 6-05-1246–81) 0,3–0,9 мл/л. Режимы электролиза: рН 3,6–4,4, температура 18–40 °С, катодная плотность тока 1–5 А/дм<sup>2</sup>, перемешивание.

Исследована зависимость пористости КЭП Zn-F от толщины покрытия и режимов электролиза (катодной плотности тока, температуры и рН электролита). При увеличении толщины покрытия от 5 до 30 мкм и температуры электролита от 20 до 40 °С пористость КЭП Zn-F уменьшается от 15 до 4 и от 11 до 9 пор/см<sup>2</sup>. При увеличении катодной плотности тока от 2 до 5 А/дм<sup>2</sup> и рН электролита от 3,0 до 4,5 пористость покрытий на основе КЭП Zn-F увеличивается от 10 до 15 от 9 до 13 пор/см<sup>2</sup>.

Также исследована зависимость ВН от концентрации, вводимой в электролит СФ-4Д и режимов электролиза (катодной плотности тока, температуры и рН электролита). При увеличении катодной плотности тока от 2 до 5 А/дм<sup>2</sup> и рН электролита от 3,0 до 4,5 ВН покрытий на основе КЭП Zn-F увеличивается от 500 до 590 МПа и от 520 до 560 МПа. При увеличении температуры электролита от 20 до 40 °С ВН КЭП Zn-F уменьшается от 530 до 500 МПа. При увеличении концентрации фторопластовой суспензии в электролите для нанесения покрытия от 0,3 до 0,9 мл/л ВН КЭП Zn-F увеличивается от 520 до 590 МПа.

Исследована зависимость скорости коррозии КЭП Zn-F, осажденного из электролита состава, г/л: сульфат цинка 250, сульфат алюминия 25, сульфат натрия 75, декстрин 9, СФ-4Д 0,5 при температуре 20 °С, рН 4,0 и толщине покрытия 10 мкм, от режимов электролиза (катодной плотности тока, температуры и рН электролита) и концентрации вводимой в электролит фторопластовой суспензии.

При увеличении катодной плотности тока от 2 до 5 А/дм<sup>2</sup> и температуры электролита от 20 до 40 °С скорость коррозии КЭП Zn-F увеличивается от 0,029 до 0,034 г/м<sup>2</sup>ч и от 0,03 до 0,036 г/м<sup>2</sup>ч, соответственно. При увеличении рН электролита от 3,0 до 4,5 и концентрации СФ-4Д в электролите от 0,3 до 0,9 мл/л скорость коррозии КЭП Zn-F увеличивается от 0,028 до 0,033 г/м<sup>2</sup>ч и от 0,027 до 0,033 г/м<sup>2</sup>ч, соответственно.

Скорость коррозии КЭП Zn-F, по-видимому, уменьшается как за счет изменения структуры осадка, так и за счет получения гидрофобной поверхности.

Исследована зависимость микротвердости КЭП Zn-F от катодной плотности тока и температуры электролита. При увеличении катодной плотности тока от 2 до 5 А/дм<sup>2</sup> микротвердость КЭП Zn-F увеличивается от 370 до 430 МПа. При увеличении температуры электролита от 20 до 40 °С микротвердость КЭП Zn-F уменьшается от 400 до 350 МПа.

#### Список литературы

1. Ivanov V.V., Balakai V.I., Ivanov A.V., Arzumano A.V. Synergism in composite electrolytic nickel-boron-fluoroplastic coatings // Russ. J. Appl. Chem., 2006. T.79. № 4. С.610-613.
2. Ivanov V.V., Balakai V.I., Kumakova N.Yu., et al. Synergistic effect in nickel-теflon composite electrolytic coatings // Russ. J. Appl. Chem., 2008. T.81. № 12. С.2169-2171.

3. Balakai V.I., Ivanov V.V., Balakai I.V., Arzumanova A.V. Analysis of the phase disorder in electroplated nickel-boron coatings // Russ. J. Appl. Chem., 2009. T.82. №5. С.851-856.

4. Пат. РФ. №2464363 МПК: С25Д15/00 (2006.01). Электролит для осаждения композиционного покрытия цинк-фторопласт / Балакай В.И., Мурзенко К.В., Бырылов И.Ф. – № 201111287/02. – заявл. 04.04.2011 – опубл. 20.10.2012. – Бюл. № 29.

### КОРРОЗИОННОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СПЛАВА ЦИНК-БОР

Бырылов И.Ф., Иванов В.В.

*Южно-Российский государственный  
политехнический университет, Новочеркасск,  
e-mail: valivanov11@mail.ru*

Для замены кадмиевых покрытий в морских условиях эксплуатации рекомендуются сплавы цинка с кобальтом, никелем, молибденом, хромом, индием и др. Кроме того, замена токсичного кадмиевого покрытия позволит значительно улучшить экологическую обстановку. Покрытия с малым содержанием никеля (до 2%) являются анодными, с большим содержанием никеля – катодными. Цинк-никелевые сплавы с малым содержанием никеля пассивируются дополнительно в растворе хромового ангидрида для увеличения коррозионной стойкости [1]. Наибольшую коррозионную стойкость сплав цинк-кобальт показывает при содержании кобальта в сплаве 10–14%. Цинк-индиевый сплав обладает высокой коррозионной стойкостью. Существенный недостаток этих бинарных сплавов на основе цинка в том, что они содержат редкие (индий) и дефицитные (кобальт и никель) материалы. Покрытия с никелем и кобальтом незначительно улучшают коррозионную стойкость, но требуют дополнительной обработки в пассивирующих растворах.

На основании данных предварительных исследований было показано, что у покрытий на основе сплавов, содержащих бор, увеличивается коррозионная стойкость, микротвердость и износостойкость (например, у сплавов никель-бор по сравнению с чистым никелем, серебро-сурьма-бор по сравнению со сплавом серебро-сурьма) [2-6]. Поэтому, для увеличения коррозионной стойкости, микротвердости и износостойкости цинковых покрытий предложено легировать их бором. Для осаждения более коррозионностойкого и износостойкого сплава на основе цинка выбрали электролит состава, г/л: сульфат цинка 200–300, сульфат алюминия 20–30, сульфат натрия 50–100, декстрин 8–10. Цинковые покрытия, осажденные из данного электролита, имеют низкую коррозионную стойкость в среде, содержащей анион хлора.

Используя метод математического планирования экспериментальных экспериментов Бокса-Уилсона, нами разработан электролит для нанесения сплава цинк-бор состава, г/л: сульфат цинка 200–300, сульфат алюминия 20–30, сульфат натрия 50–100, декстрин 8–10, боросодер-

жащая добавка 1,0–5,0. Режим электролиза: рН 3,5–4,5, температура 18–30 °С, катодная плотность тока 1–4 А/дм<sup>2</sup>.

Для исследования физико-механических свойств покрытий на основе сплава цинк-бор выбрали покрытия, которые осаждали из электролитов, приготовленных на нижнем, среднем и верхнем уровнях компонентов разработанного электролита. Приготовление электролита для нанесения сплава цинк-бор осуществляется следующим образом. Отдельно растворяется сульфат цинка, алюминия и натрия при температуре 70–80 °С, а также декстрин при температуре 50–60 °С. После чего растворы сливают вместе, доводят рН электролита, корректируя либо разбавленным раствором серной кислоты (100 г/л), либо раствором гидроксида натрия (100 г/л) и вводят боросодержащую добавку.

Коррозионные испытания, проведенные в 3%-м растворе хлорида натрия и в соляном тумане, показали, что у сплава цинк-бор коррозионная стойкость увеличивается 3,0–3,3 раза по сравнению с чистым цинковым покрытием. Оценку производили по времени до появления первых очагов коррозии.

В камере (эксикатор объемом 5 л) соляного тумана сплав цинк-бор выдерживает испытания до появления первых очагов коррозии основного металла в течение 700–800 ч, в то время как цинковые покрытия в течении 100–150 ч. Испытания в камере влаги показали, что по истечению 56 сут на поверхности гальванических покрытий цинк-бор наблюдается незначительное изменение цветности.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что покрытия на основе сплава цинк-бор в некоторых случаях могут заменить кадмиевые покрытия.

#### Список литературы

1. Пат. РФ. №2464363 МПК: С25Д15/00 (2006.01). Электролит для осаждения композиционного покрытия цинк-фторопласт / Балакай В.И., Мурзенко К.В., Бырылов И.Ф. – № 201111287/02. – заявл. 04.04.2011 – опубл. 20.10.2012. – Бюл. № 29.

2. Ivanov V.V., Balakai V.I., Ivanov A.V., Arzumanova A.V. Synergism in composite electrolytic nickel-boron-fluoroplastic coatings // Russ. J. Appl. Chem., 2006. T.79. № 4. С. 610-613.

3. Ivanov V.V., Balakai V.I., Kurnakova N.Yu., et al. Synergistic effect in nickel-теflon composite electrolytic coatings // Russ. J. Appl. Chem., 2008. T.81. № 12. С. 2169-2171.

4. Balakai V.I., Ivanov V.V., Balakai I.V., Arzumanova A.V. Analysis of the phase disorder in electroplated nickel-boron coatings // Russ. J. Appl. Chem., 2009. T.82. № 5. С. 851-856.

5. Balakai V.I., Arzumanova A.V., Byrylov I.F., Balakai I.V. Nickel-based composite electroplated coating // Russ. J. of Appl. Chem., 2010. T.83. № 12. С. 2135-2139.

6. Balakai V.I., Arzumanova A.V., Byrylov I.F. и др. Electrolyte for Obtaining Composition Nickel Coats // Russ. J. of Appl. Chem., 2011. Vol. 84 (9). P. 1629-1630.