

МАТЕРИАЛЫ

2-го Республиканского
научно-технического семинара

СОЗДАНИЕ НОВЫХ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
ДЕЙСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ И
ОБОРУДОВАНИЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ
И ИХ ЗАМЕЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

20–21
декабря
2012 г.



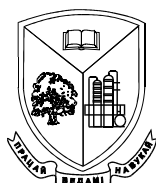
МАТЕРИАЛЫ

2-го Республиканского научно-технического семинара
СОЗДАНИЕ НОВЫХ
И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ
ТЕХНОЛОГИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ НАНЕСЕНИЯ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ И ИХ ЗАМЕЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ



Минск

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



**СОЗДАНИЕ НОВЫХ
И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ
ТЕХНОЛОГИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ НАНЕСЕНИЯ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ И ИХ ЗАМЕЩАЮЩИХ
ПОКРЫТИЙ**

20-21 декабря 2012 г.

**Материалы 2-го Республиканского
научно-технического семинара**

Минск 2012

УДК 502.174.1(06)621.357.74:005.745(06)

ББК 34.663я73

C58

Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий : материалы 2-го Республиканского научно-технического семинара, Минск, 20-21 декабря 2012 г. – Минск : БГТУ, 2012. – 156 с.

ISBN 978-985-530-228-6

Сборник составлен по материалам докладов 2-го Республиканского научно-технического семинара. В представленных материалах отражены современные технологии нанесения гальванических покрытий и других технологических составляющих процесса, разработки создания нового и модернизации действующего гальванического оборудования, его составных частей, альтернативные процессы нанесения защитных, декоративных и функциональных покрытий. В докладах рассмотрены актуальные проблемы переработки, утилизации и регенерации сточных вод, шламов гальванических производств и технологии очистки воздуха, мониторинг и технико-экономический анализ гальванического производства

Сборник рассчитан на использование работниками и научными сотрудниками, занимающимися вопросами в области гальванотехники и обработки поверхности, аспирантами и студентами соответствующих специальностей.

Рецензент:

заместитель начальника отделения технологий машиностроения
и металлургии ГНУ «Объединенный институт машиностроения»

НАН Беларуси, д-р техн. наук, профессор

А.А. Шипко

Редакционная коллегия:

Главный редактор

проф., канд. хим. наук И.М. Жарский

Члены редколлегии:

проф., д-р техн. наук О.Б. Дормешкин

доц., канд. техн. наук А.А. Черник

ISBN 978-985-530-228-6

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2012

ОРГКОМИТЕТ СЕМИНАРА

Председатель

ЖАРСКИЙ И.М. – ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор

Члены оргкомитета

ВИТЯЗЬ П.А. – руководитель аппарата Национальной академии наук Беларуси, д-р техн. наук

ШУМИЛО В.С. – Генеральный директор ЗАО «АТЛАНТ»

БОРОВСКИЙ А.В. – генеральный директор ОАО «Минский автомобильный завод»

ПУХОВОЙ А.А. – генеральный директор РУП «Минский тракторный завод»

ДОРМЕШКИН О.Б. – проректор по научной работе Белорусского государственного технологического университета

ХМЫЛЬ А.А. – проректор БГУИР, проф., д-р техн. наук

ПАНТЕЛЕЕНКО Ф.И. – первый проректор БНТУ, проф., д-р техн. наук

ВОРОБЬЕВА Т.Н. – профессор кафедры неорганической химии БГУ, д-р хим. наук

ГАЕВСКАЯ Т.В. – директор НИИ Физико-химических проблем БГУ, канд. хим. наук

ШИПКО А.А. – заместитель начальника ГНУ «Объединенный институт машиностроения» НАН Беларуси, д-р техн. наук

ЧЕРНИК А.А. – доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ Белорусского государственного технологического университета, канд. хим. наук

ЛАЗОВСКИЙ А.В. – директор ООО «Стеклопласт», г. Гродно

ЛАЗОВСКИЙ С.В. – главный инженер РУП «БелГПИ»

КИСТЕНЬ М.Н. – директор ОАО «УПНР»

КУКАРЕКО В.А. – начальник «Цента структурных исследований и трибо-механических испытаний материалов и изделий в машиностроении»

ГНУ ОИМ НАН Беларуси, д-р физ-мат. наук

ЛОСЬ А.И. – начальник проектно-технологического бюро отдела защитных покрытий управления главного технолога Минского тракторного завода

КОНСТАНТИНОВ В.М. – зав. кафедрой материалов в машиностроении БНТУ, д-р техн. наук, доц.

ЧЕРНИК Е.О. – вед. инженер сектора ИВОНД Белорусского государственного технологического университета

Настоящий сборник составлен по материалам докладов 2-го Республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», проведенного Белорусским государственным технологическим университетом.

Тематика представленных научно-исследовательских работ: разработка современных технологий нанесения гальванических покрытий, создание нового и модернизация действующего гальванического оборудования, альтернативные процессы нанесения защитных, декоративных и функциональных покрытий, эффективные способы переработки, утилизации и регенерации сточных вод, шламов гальванических производств и технологии очистки воздуха, мониторинг и технико-экономический анализ гальванического производства.

Состоявшиеся на семинаре активные обсуждения, дискуссии по темам докладов будут способствовать повышению эффективности дальнейших исследований, направленных на разработку современных технологий нанесения гальванических покрытий, нового гальванического оборудования, создание эффективных технологий защиты окружающей среды.

Председатель оргкомитета
2-го Республиканского
научно-технического семинара
профессор

И.М. Жарский

**СТРАТЕГИИ УПРАВЛЕНИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТЬЮ В ИННОВАЦИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ
УНИВЕРСИТЕТОВ И НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ**

В целях снижения рисков при выводе на рынок высокотехнологичной наукоемкой продукции национальных производителей необходима всесторонняя правовая охрана результатов научно-технической деятельности. В работе рассмотрены практические аспекты использования в экономическом обороте объектов интеллектуальной собственности в университетах и научных организациях Министерства образования, в которых сосредоточен значительный интеллектуальный и инновационный потенциал [1, 2].

Управление интеллектуальной собственностью на корпоративном уровне следует рассматривать в контексте стратегического и инновационного менеджмента. Это означает, что создание и эффективное использование результатов интеллектуальной деятельности должно лечь в основу выработки и реализации экономической стратегией организации с целью создания конкурентных преимуществ по продвижению своих товаров и услуг на рынке.

В мировой практике существует около десятка базовых стратегий бизнеса, позволяющих организации превращать ее интеллектуальные ресурсы в активы [1, с.140]. При введении в гражданский оборот на отечественном рынке результатов научно-технической деятельности, содержащих охраняемые объекты промышленной собственности (ОПС), университетами и научными организациями реализованы шесть стратегий: оборонительная, патентно-лицензионная, мотивационная, формирования уставного капитала юридического лица, создания имиджа организации и оптимизации финансово-хозяйственной деятельности.

В рамках реализации оборонительной стратегии на территории Республики Беларусь в 1993–2011 гг. по национальной процедуре подведомственные Министерству образования организации получили 2985 патентов на изобретения (19,5 % всех национальных патентов и 23,5 % патентов национальных заявителей), 1375 патентов на полезные модели (17,4 % от их общего количества и 18 % патентов национальных заявителей), 14 патентов на промышленные образцы, зарегистрировали 6 топологий интегральных микросхем, 57 товарных знаков и знаков обслуживания. По состоянию на 31 декабря 2011 г. поддер-

живались в силе 583 национальных патента на изобретения (5,4 % от общего количества действующих патентов и 13,4 % действующих патентов национальных заявителей), 286 патентов на полезные модели (11,4 % от общего количества действующих патентов), 2 патента на промышленные образцы, действовали 6 регистраций топологий интегральных микросхем и 46 регистраций товарных знаков и знаков обслуживания.

В странах СНГ получены 610 патентов на изобретения, 22 патента на полезные модели, 6 патентов на промышленные образцы, зарегистрировано 3 товарных знака (Российская Федерация, Украина, Республика Армения). Доля организаций Министерства образования составила 21,6 % от общего количества патентов Российской Федерации на изобретения, полученных национальными заявителями. На 1 января 2012 г. на территории СНГ действовало 44 патента на изобретения, 9 патентов на полезные модели и 3 регистрации товарных знаков, включая одну международную.

В странах дальнего зарубежья получено 13 патентов на изобретения (Австрия, Бельгия, Великобритания, Германия, Италия, Канада, Нидерланды, Польша (4), Франция, Япония), которые в настоящее время поддерживаются в силе.

Наиболее высокая изобретательская активность в университетах в отношении изобретений отмечена в Белорусском национальном техническом университете – получено 699 патентов, Белорусском государственном технологическом университете (626), Белорусско-Российском университете (473), Белорусском государственном университете (423), Брестском государственном техническом университете (213), Могилевском государственном университете продовольствия (208) и Полоцком государственном университете (150), а среди научных организаций – в НИИ физико-химических проблем БГУ – 160 патентов на изобретения.

По данным статистической отчетности 1-опс в 2011 г. в учреждениях и на предприятиях Министерства образования были использованы 42 изобретения, 11 полезных моделей, 12 товарных знаков и 5 секретов производства (ноу-хау). Значительно большее их количество введено в гражданский оборот на предприятиях Республики Беларусь, которые используют результаты научно-технической деятельности, созданные вузами и научными организациями в рамках государственных программ различных уровней и прямых договоров с предпринимательским сектором.

Стратегия защиты является одной из базовых для национальных производителей, включая вузы и научные организации. Она должна

быть реализована в полной мере на белорусском рынке, а также при выводе высокотехнологичной наукоемкой продукции на зарубежные рынки. В последнем случае возможно совместное патентование с зарубежными партнерами. Например, Полоцкий государственный университет совместно с французской фирмой INSTRUMENTATION SCIENT DE LABO запатентовал изобретение «Способ определения характеристик перегонки жидких нефтепродуктов посредством мини-экспресс-перегонки и устройство для его осуществления» в 13 странах мира. Данное изобретение реализовано в приборах для экспресс-анализа свойств нефтепродуктов, которые успешно продаются в странах Восточной и Западной Европы, США, Азии, Африки и Южной Америки. Платежи университету за совместное использование данного изобретения в 2002–2012 гг. составили более 613 тыс. евро.

В рамках реализации патентно-лицензионной стратегии организации Министерства образования в 1994–2011 гг. заключили 44 лицензионных договора на право использования четырех видов объектов промышленной собственности на территории Республики Беларусь и за рубежом, что составило без учета лицензий на использование товарных знаков около 4 % рынка лицензионной торговли ОПС на территории Республики Беларусь, причем за последние пять лет наблюдается активизация этого вида деятельности. В качестве наиболее активных лицензиаров выступали НИИ физико-химических проблем БГУ (19 зарегистрированных договоров), Витебский государственный технологический университет (4), Брестский государственный технический университет (3) и Белорусско-Российский университет (3). Например, в рамках зарегистрированного в патентном ведомстве лицензионного договора от 15.06.1994г. № 50 Белорусский национальный технический университет совместно с ОАО «Минский автомобильный завод» предоставили компаниям Итон Корпорейшн (штат Огайо, США) и Итон Йель Лтд. (Канада) сроком на 13 лет исключительную лицензию на право использования технологии и оборудования для синхронной обработки противоположных концов автомобильной листовой рессоры по патенту США № 5001918 и заявке ФРГ № 3890584. Лицензионные платежи университету за использование изобретения составили 213,7 тыс. долларов США.

Реализация мотивационной стратегии, которая предполагает использование объектов промышленной собственности в управлении людскими ресурсами в качестве средства поощрения творческой деятельности работников, позволила на регулярной основе выплачивать вознаграждения авторам за создание и использование ОПС, а также лицам, содействующим созданию и использованию ОПС. Следует от-

метить, что в последние годы в системе Министерства образования значительно возросла доля вознаграждений за использование ОПС в собственном производстве и из средств, поступающих по лицензионным договорам.

Осуществление стратегии создания имиджа организации позволило занять более активную позицию на рынке научно-технических услуг, увеличить количество договоров на выполнение НИОКР и объемы поступления внебюджетных средств, а использование стратегии оптимизации финансово-хозяйственной деятельности – снизить величину налогооблагаемой базы за счет осуществления операций с нематериальными активами, в частности, использовать льготы по уплате налога на добавленную стоимость и налога на прибыль при поступлении лицензионных платежей.

Стратегия формирования уставного капитала предприятия позволяет вносить исключительные права на объекты интеллектуальной собственности, принадлежащие юридическим или физическим лицам, в качестве неденежного вклада в уставный фонд предприятия. Для вузов и научных организаций, имеющих ограниченные финансовые ресурсы, использование данной стратегии может стать ключевой при создании малых и средних научно-инновационных предприятий в форме хозяйственных обществ. В 2011 г. при создании ЗАО «Брестский научно-технологический парк» один из его учредителей – Брестский государственный технический университет внес в качестве вноса стоимость прав на два объекта промышленной собственности.

Таким образом, в период становления национальной патентной системы организации Министерства образования заняли лидирующие позиции по созданию, правовой охране и введению в гражданский оборот охраняемых результатов научно-технической деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1 Нечепуренко, Ю.В. Управление интеллектуальной собственностью в научно-образовательной сфере / Ю.В. Нечепуренко – Минск: БГУ, 2009. – 239 с.

2 Нечепуренко, Ю. Правовая охрана в Беларуси ОПС, созданных в организациях Министерства образования / Ю.В. Нечепуренко. – Интеллектуальная собственность в Беларуси, 2012. № 4. С.14-17.

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД В ПРОИЗВОДСТВЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ
ПОКРЫТИЙ РУП «МТЗ» ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОБЛЕМ ПО УТИЛИЗАЦИИ ПОЛУЧАЕМОГО ОСАДКА
(ПРОДУКТА ФГО)**

В данном докладе представлен один из важнейших аспектов гальванического производства – экологический аспект. Известно, что в гальваническом производстве образуются сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов. Для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на РУП «МТЗ» внедрены локальные очистные сооружения на гальванических участках: в МЦ-4 в 2000г, в МСЦ-3 в 2007г, в Ц 93 в 2008г.

При выборе технологии очистки специалисты нашего предприятия руководствовались следующими критериями: технология очистки должна иметь высокую эффективность очистки вод от ионов тяжёлых металлов (до ДК при сбросе в городскую фекальную канализацию) и законченный цикл, т. е. продукты очистки сточных вод гальванического производства должны легко утилизироваться. Из имеющегося множества технологий очистки сточных вод, таких как электрокоагуляция, гальванокоагуляция, электролиз, реагентный метод («Эйкос» Казахстан, АЭТЭ (США), SIDRA (ФРГ), WESTFALIA SEPARAT (ФРГ), ионный обмен («ЭКОН-2»(Россия), обратный осмос (TRIDELTA (ФРГ))), каждый имеет свои недостатки и достоинства.

- *Реагентный метод* – большое количество образующихся шламов и большой расход реактивов, простота и надёжность очистки, полная автоматизация.

- *Метод ионного и мембранного обмена (UNIVERSAL TRADE (Италия))- и обратного осмоса (SFS(ФРГ)),* получаемые элюаты и высокая квалификация обслуживания, дороговизна оборудования.

- *Метод гальванокоагуляции* сложность ведения очистки и автоматизации процесса.

- *Метод электрокоагуляции и электролиза* - значительный расход электроэнергии и кальматация (пассивация электродов ("Экомодуль" (РБ)).

Но самое важное для производства – это простота обслуживания установок очистки, гарантия отсутствия «проскока» неочищенных стоков и вывоз образующегося осадка на переработку за минимальную оплату. Одним из таких методов очистки является метод предложенный фирмой «Инеко» (по сути это сочетание реагентного метода и метода электрокоагуляции) наработка коагулянта электрохимическим способом (получение ферроферрогидрозоля (ФФГ)) имеет высокую эффективность очистки вод от ионов тяжёлых металлов и закон-

ченный цикл для получаемого осадка, хотя при этом, также требуются затраты электроэнергии и реагентов, но получаемый осадок является сырьём для керамического производства (производство керамзита, использование при добавлении в керамику строительные материалы (кирпич, черепица), а так же создание возможность получения пигментов и глазурей. При этом нами проведён расчет экономической эффективности метода очистки, который учитывает все плюсы и минусы того или иного метода очистки.

При внедрении данного метода полученный осадок сдавали на переработку в керамзит, а в идеале далее планировалось получать пигменты для грунтов и глазури для плитки. Но полученный при очистке сточных вод осадок имел 3-й класс опасности, что потребовало от предприятия переработчика наличие лицензии и автоматически привело к увеличению цены переработки осадка. Получение из осадка пигмента для грунта технически реально, но в ходе расчета экономической эффективности выяснилось, что это очень дорогой способ. Поэтому, было принято решения о доработке получаемого осадка для дешёвого способа его утилизации (без дополнительных затрат ТЭР на РУП «МТЗ») С этой целью РУП «МТЗ» в рамках договора НИР с БГТУ (кафедра неорганической химии – профессор Ещенко Л.С) была проведена значительная работа по исследованию осадка (шлама), для его доработки к использованию и усовершенствованию технологии очистки сточных вод, без кардинального изменения оборудования и существующей технологии. И как результат, в настоящее время на РУП «МТЗ» на очистных сооружениях МСЦ-3, МЦ-4, Ц-93 применяется усовершенствованная технология очистки сточных вод, в результате которой образуется модифицированный осадок - продукт технический «Ферригидроксид» по ТУ ВУ 101483199.563 (далее – продукт ФГО), который подлежит дальнейшему использованию в качестве флюсующей добавки в производстве керамических и строительных материалов. Продукт ФГО представляет собой пастообразный (шламообразный) осадкам с влажностью до 85%, плотностью 1,2 –1,6 г/см³ черного, грязно-зеленого или коричневого цвета. По химическому составу продукт ФГО – гетерополисоединение, состоящее в основном из гидроксофосфатов железа. Невзрывоопасен и непожароопасен. По токсичности продукт ФГО относится к 4 классу опасности (малоопасный). Доработка технологии выразилась в установке дополнительной ёмкости с реагентом, который дозируется насосом-дозатором в реактор (или илоуплотнитель) при каждом технологическом цикле очистки. Полученный **Продукт ФГО** вывозится на переработку в кирпич на керамический завод по договору, при этом цена переработки оптимальна. На рисунках 1-2 представлены усовершенствованные блок-схема и технологическая схема очистки сточных вод.

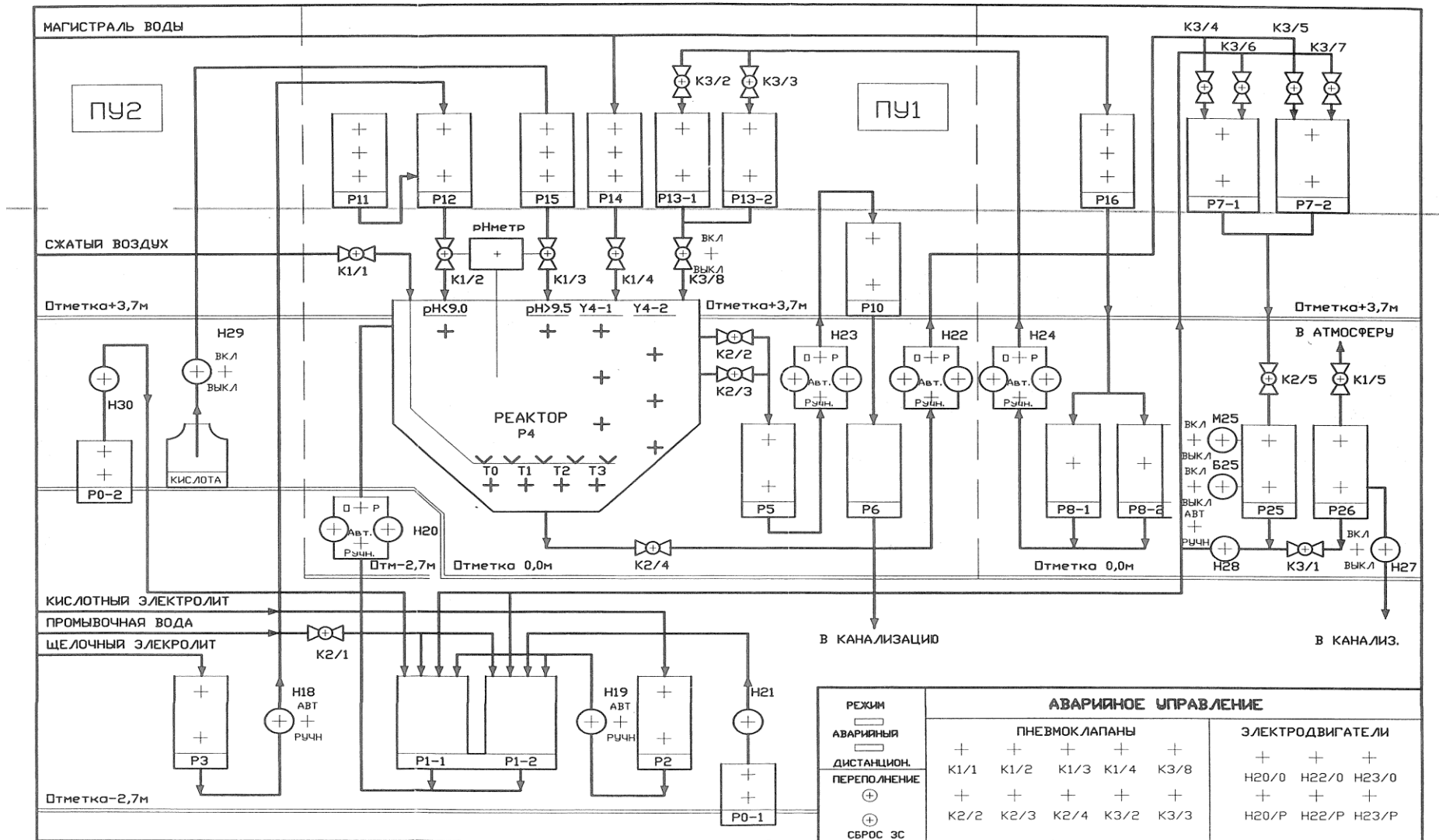


Рисунок 1 - Блок-схема процесса очистки сточных вод гальванического производства

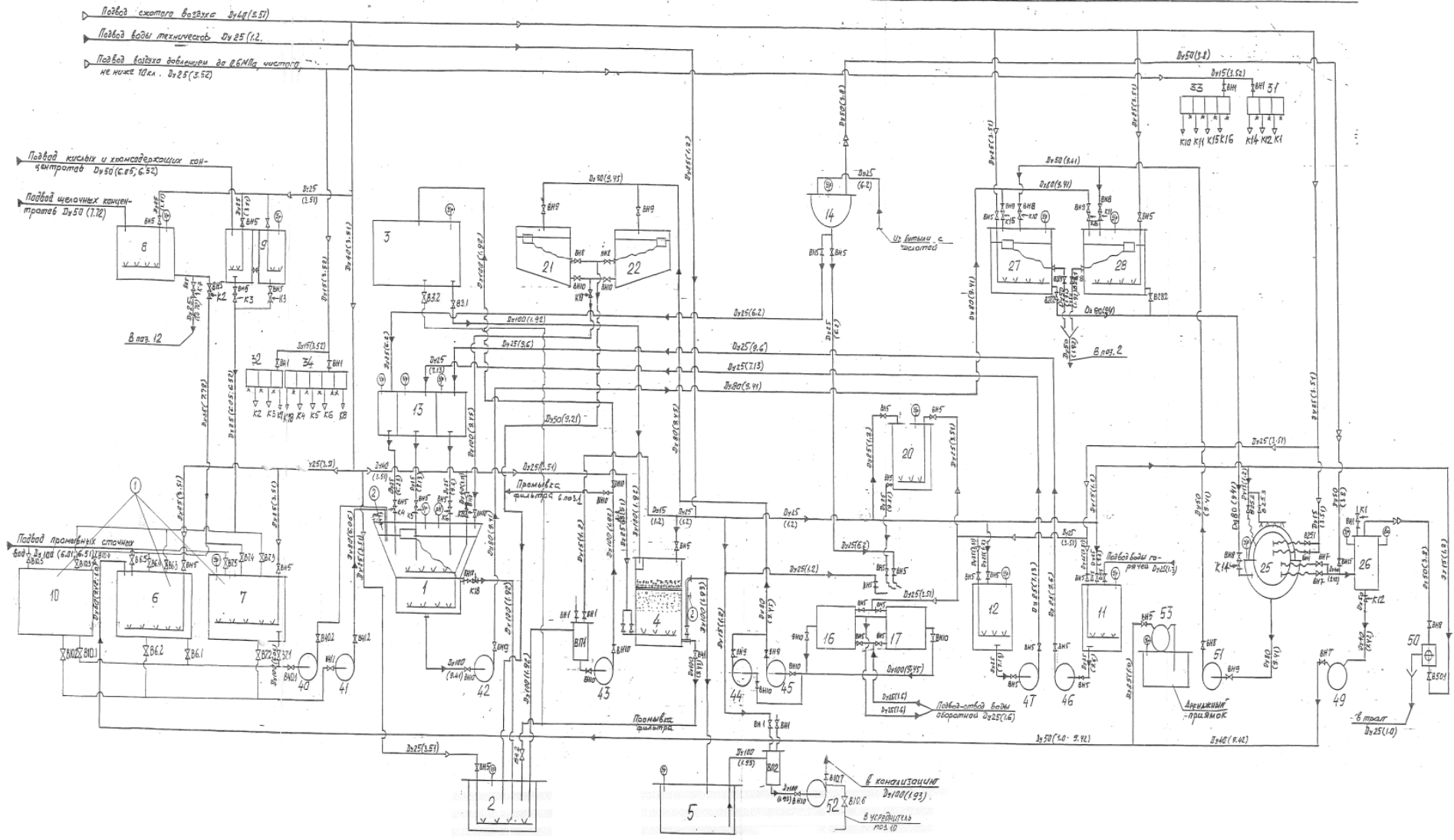


Рисунок 2 - Технологическая схема очистки сточных вод гальванического производства

В заключение, хочу сказать, что по представленной теме имеется правильное сотрудничество науки (БГТУ) с производством РУП «МТЗ», которое привело к решению не только экологического аспекта (утилизации осадка), но и к удешевлению процесса очистки сточных вод гальванического производства, так и оптимизации цены за переработку и уменьшению транспортных расходов.

Вадим Патраков

(Kraftelektronik AB/KraftPowercon Sweden AB, Швеция)

**KRAFTELEKTRONIK AB / KRAFTPOWERCON SWEDEN AB –
ИСТОРИЯ, НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ ШВЕДСКОЙ
КОМПАНИИ. ШВЕДСКИЙ МОДУЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК
ПИТАНИЯ «ФЛЕКС КРАФТ» - УНИКАЛЬНЫЕ
ВОЗМОЖНОСТИ, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, ОСОБЕННОСТИ
ЭКСПЛУАТАЦИИ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ**

KraftPowercon Sweden AB - Ваш надежный шведский партнер по нанесению покрытий! Вот уже более 70-ти лет компания является одним из ведущих производителей статических преобразователей для производственного применения.

KraftPowercon Sweden AB – международная компания с производственными площадками в Швеции, Китае и Индии. Основные направления деятельности компании:

- высокое напряжение,
- большой ток,
- системы бесперебойного питания.

Мы предлагаем инновационные решения, изделия и услуги в области электроснабжения производственных предприятий. **KraftPowercon Sweden AB** – динамично развивающаяся промышленная компания, которая стремится к сокращению излишних потерь и заботится о сохранении ресурсов нашей планеты. Мы постоянно работаем над увеличением производительности и эффективности нашего оборудования, чтобы соответствовать слогану нашей компании: «Мы вас не подведем!»

Нашими заказчиками являются такие требовательные промышленные компании как: Autoliv, Boliden, British Airways, Bosch, BMW, Dublin aerospace, Eaton aerospace, Galvatek, Hyundai Aero, Motorola, NOKIA, Norsk Hydro, PAL, Royal Mint, SAAB, Sanmina, SAS, Scania, Siemens, Solway, Statoil HydroVolvo, Volvo Aero, Xstrata Nickel, Westland Helicopters и др.



KraftPowercon Sweden AB предлагает Вашему вниманию выпрямители FLEXKRAFT с использованием высокочастотной техники переключения, обладающие уникальными модульными свойствами для жестких условий гальванического производства.

Когда мы объявили о FlexKraft, изменилось все!

Есть несколько преимуществ, которые выделяют FlexKraft из множества других выпрямителей:

- надежность
- модульность
- минимальное время простоя
- уникальный дизайн.

Наши выпрямители работают в суровом мире!

Гальванические цеха - производства с агрессивной средой. Следовательно, наши выпрямители должны быть прочными, защищенными и надежными, чтобы круглосуточно работать при максимальных нагрузках. И они таковыми и являются!

FlexKraft защищен от всего, начиная от коротких замыканий и заканчивая высокими температурами. Он обладает высокими КПД и коэффициентом мощности, а также отличается низким значением реактивных потерь по сравнению с тиристорными выпрямителями. Благодаря этому снижается энергопотребление, а это является ключевым фактором для большинства современных производств как на сегодняшний день, так и в будущем.

FlexKraft поставляется с воздушным или водяным охлаждением, одиночным или двойным выходом, с электронным реверсом или без такового.



Ценные вещи чаще всего находятся в небольшой упаковке!
FlexKraft – это отличное решение для тех, кто стремится к минимизации расходов. Вы можете разместить несколько выпрямителей рядом или один на другом. Это позволяет сэкономить рабочее пространство, благодаря чему повышается эффективность использования площади цеха. FlexKraft легко монтировать и обслуживать.

Каждый выпрямитель может содержать от одного до десяти модулей. Разумеется, можно соединить несколько модулей вместе (до 10 в одной стойке), чтобы получить больший ток (до 30 кА) и/или напряжение (до 120В).

Модульная конструкция – замечательное новшество!

Благодаря модульной конструкции Вы платите только за необходимую мощность. Если Вам потребуется увеличить мощность – просто добавьте модули.

Меньшее время простоя ведет к уменьшению расходов!

Модульная конструкция позволяет выпрямителям FlexKraft даже при возникновении сбоя в одном из модулей продолжать работать на сниженной мощности. Так как управление выпрямителем осуществляется через переднюю панель и его обслуживание может производиться на месте штатным электротехником, время простоя сводится к минимуму. Это снижает потенциально высокие потери при простое и повышает эффективность Вашего предприятия.



Последнее, но не менее важное – полный контроль!

В FlexKraft предусмотрена возможность независимой регулировка тока и напряжения, и вы можете изменять эти настройки в ходе работы. Управление выпрямителем может осуществляться как со встроенного блока управления, так и дистанционно с выносного пульта или программируемого логического контроллера. FlexKraft – это самые современные технологии.

Запомните, что мы предлагаем новейшее и лучшее оборудование и мы верны нашему слогану: «**Мы вас не подведём!**». Свяжитесь с нами и Вы будете приятно удивлены уровнем наших цен!

Чтобы получить дополнительную информацию или полные технические характеристики, посетите наш сайт: www.kraftpowercon.com

УДК 669.24:541.138.2:546.98

¹О. Н. Врублевская, доц., канд. хим. наук;

²А. С. Гончарова; ²Т. Н. Воробьева, проф., д-р хим. наук
(¹НИИ ФХП БГУ, ²БГУ, г. Минск)

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ SiO₂

Химическое восстановление никеля из растворов-суспензий, содержащих ультрадисперсную фазу оксидов металлов (алюминия, вольфрама, молибдена и др.) позволяет получать равномерные покрытия с повышенной коррозионной устойчивостью, твердостью, износостойкостью на изделиях сложной формы, причем не требуются дорогостоящие электролизеры и аноды [1–3]. К недостаткам электролитов-суспензий относятся возможное растворение частиц оксидов в электролитах и инициируемое этими частицами восстановление металла в

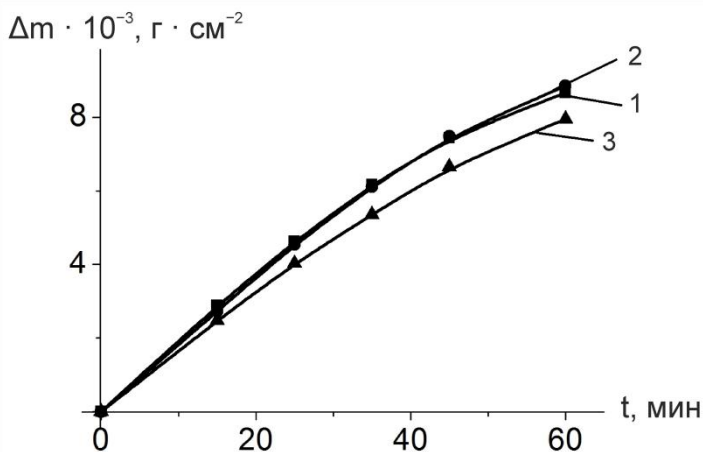
объеме раствора. Более того, структура и, соответственно, свойства получаемых композиционных покрытий сильно зависят от размеров частиц дисперсной фазы. Крупные частицы плохо зарастают никелем, что обуславливает формирование рыхлых непрочных покрытий. Нанодисперсный SiO_2 представляется перспективным для осаждения композиционных покрытий. Он стабилен в слабокислых средах к растворению, не проявляет каталитической активности в реакции окисления гипофосфит-ионов, однако, будучи хорошим сорбентом, в принципе, может инициировать процесс разложения раствора химического никелирования. Влияние наночастиц SiO_2 на устойчивость растворов, скорость осаждения, микроструктуру, состав и свойства покрытий до сих пор было практически не изучено. Исследованию этого влияния посвящена данная работа.

Для химического осаждения никеля использовали раствор состава (моль·дм⁻³): $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0,10; NaH_2PO_2 – 0,28; CH_3COONa – 0,20; глицин – 0,24, pH 5,25, температура 85 ± 2 °С. Концентрацию SiO_2 в растворе варьировали в пределах 0,01–0,05 моль·дм⁻³. При более высокой концентрации происходило самопроизвольное восстановление никеля(II) в объеме раствора. В качестве подложки использовали медную фольгу (99,9 ат. %), которую перед осаждением обезжировали, декапировали в 5 % растворе HCl и активировали в 0,003 М растворе PdCl_2 . Соосаждение с никелем дисперсной фазы SiO_2 приводило к формированию равномерных матовых покрытий.

Порошок SiO_2 готовили гидролизом калиевого жидкого стекла с последующей промывкой продукта и термообработкой при 300 °С. Размер частиц в порошке составлял 70–150 нм. По данным рентгенофазового анализа порошок оксида кремния(IV) рентгеноаморфен.

Скорость осаждения покрытий Ni–P и Ni–P– SiO_2 оценивали по результатам гравиметрических измерений. Морфологию поверхности и элементный состав покрытий изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (LEO 1420 с приставкой Roentec). С помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 определяли фазовый состав покрытий. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 в трехэлектродной ячейке с вспомогательным платиновым электродом и хлорсеребряным электродом сравнения, скорость развертки потенциала $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Рабочими электродами были медная фольга и фольга с покрытием Ni–P толщиной не менее 4 мкм. Коррозию покрытий оценивали по убыли образцов в 10 % растворе серной кислоты, длительность испытаний составляла 10–60 мин.

По результатам элементного анализа покрытий Ni–P–SiO₂ количество соосаждаемого с никелем SiO₂ незначительно увеличивается с ростом концентрации дисперсной фазы в растворе и длительности обработки подложек. Так, содержание кремния в покрытиях, полученных из растворов, содержащих 0,01–0,05 моль·дм⁻³ SiO₂, при длительности осаждения 45 мин и 60 мин составляет 1,5–1,8 ат.% и 1,6–2,3 ат.% соответственно. Содержание фосфора в покрытиях Ni–P–SiO₂ колеблется в пределах 6,1–8,7 ат.%.



1 – в отсутствие SiO₂; 2 и 3 – концентрация SiO₂ 0,01 моль·дм⁻³ и 0,05 моль·дм⁻³

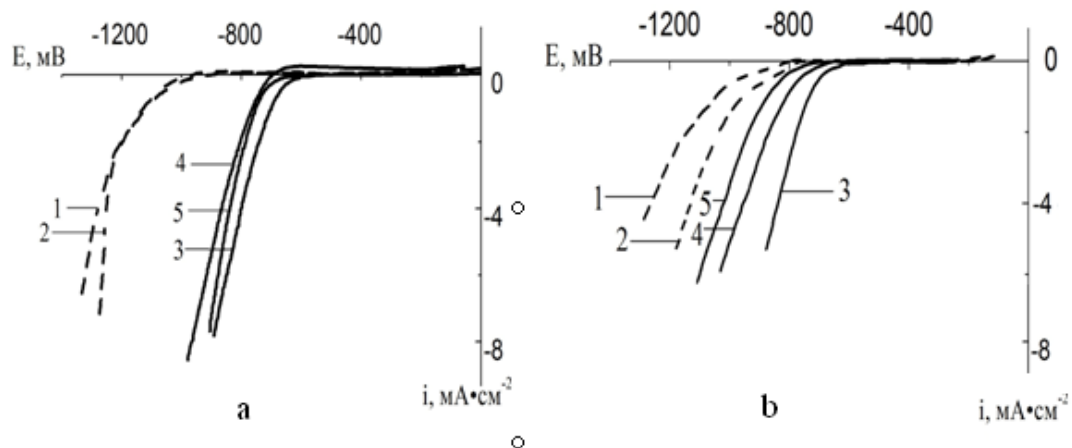
Рисунок 1 – Зависимость массы пленок Ni–P и Ni–P–SiO₂ от длительности обработки подложек в электролите

Повышение концентрации SiO₂ в электролите до 0,05 моль·дм⁻³ приводит к уменьшению скорости осаждения примерно в 1,2 раза.

Данные рентгенофазового анализа покрытий Ni–P и Ni–P–SiO₂ свидетельствуют о наличии кристаллических фаз никеля и фосфидов никеля Ni₃P, NiP, Ni₅P₂. Фаза SiO₂ в них не обнаружена.

Анализ катодных ветвей вольтамперограмм свидетельствует, что восстановление Ni(II) на никелевом электроде в электролите никелирования начинается при потенциале –630 мВ в отсутствие SiO₂, и –670 мВ при наличии фазы оксида в растворе, рис. 2 а. Плотность катодного тока (*i*) зависит от концентрации SiO₂ в растворе, составляя при потенциале –900 мВ 8,0 мА/дм² в отсутствие SiO₂ и 7,2 или 5,0 мА/дм² при наличии 0,01 или 0,05 моль/дм³ SiO₂ в растворе. Данный факт согласуется с небольшим снижением скорости осаждения покрытий Ni–P–SiO₂ именно при более высокой концентрации дисперсной фазы. Восстановление водорода на никелевом электроде начинается при –990 мВ независимо от наличия SiO₂ в электролите,

На рисунке 1 приведены кривые, характеризующие зависимость массы покрытий Ni–P–SiO₂ от длительности осаждения и концентрации SiO₂ в растворе. Скорость изменения массы образцов в отсутствие SiO₂ и при его содержании 0.01 моль·дм⁻³ составляет 0,009 г·см⁻²·ч⁻¹, что соответствует рассчитанной с учетом фазового состава скорости роста покрытий ~13,6 мкм·ч⁻¹.



1 – в отсутствие соли никеля и SiO_2 ; 2 – в отсутствие соли никеля при концентрации SiO_2 $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; 3 – в электролите полного состава без SiO_2 , 4 и 5 – в электролите полного состава с C_{SiO_2} $0,01$ и $0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ соответственно

Рисунок 2 - Катодные ветви вольтамперных кривых, характеризующие поведение в растворе никелирования (а) никелевого и (б) медного электрода, активированного в растворе PdCl_2 (б)

Потенциал начала восстановления никеля на медном электроде, активированном в растворе PdCl_2 , составляет -600 мВ в отсутствие SiO_2 в растворе и сдвигается в катодную область при введении диоксида кремния в электролит (-680 и -700 мВ при концентрации SiO_2 $0,01$ и $0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ соответственно), рисунок 2 б. Введение дисперсной фазы приводит к резкому снижению катодного тока с $3,0 \text{ мА} \cdot \text{дм}^{-2}$ до $0,8-0,3 \text{ мА} \cdot \text{дм}^{-2}$ при потенциале -800 мВ и указанных концентрациях SiO_2 . Адсорбция SiO_2 на поверхности медного электрода незначительно снижает перенапряжение выделения водорода (от -800 до -770 мВ , см. кривые 1 и 2, рисунок 2 б), и, как указано выше, повышает перенапряжение выделения никеля. Последний факт объясняет наблюдаемую устойчивость ацетатно-глицинового раствора химического никелирования, содержащего нанодисперсный диоксид кремния, по отношению к выделению никеля в объеме раствора.

Морфология поверхности покрытий Ni-P-SiO_2 зависит от концентрации дисперсной фазы. В отсутствие SiO_2 формируются покрытия, состоящие из плотно упакованных зерен округлой формы диаметром $0,25-1,30 \text{ мкм}$ (средний размер $0,36 \text{ мкм}$), с малыми единичными порами размером от $0,04$ до $0,11 \text{ мкм}$ (основная масса пор $0,07 \text{ мкм}$). Из растворов, содержащих $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ SiO}_2$, осаждаются покрытия, состоящие из зерен величиной от $0,14$ до $1,40 \text{ мкм}$ (средний диаметр $0,25 \text{ мкм}$). С дальнейшим увеличением концентрации дисперсной фазы в растворе разброс зерен по размерам, доля крупных частиц и средний диаметр зерен возрастают, что объясняет матовый вид

их поверхности. По данным СЭМ исследования включение SiO₂ в покрытие не влияет на величину и концентрацию пор.

Результаты оценки убыли массы образцов при обработке в 10 % растворе серной кислоты свидетельствуют о возрастании устойчивости покрытий к действию H₂SO₄ при увеличении содержания в них наночастиц диоксида кремния, таблица.

Таблица 1 - Убыль массы покрытий Ni-P и Ni-P-SiO₂ с содержанием SiO₂ 1,7 масс. % и 2,5 масс. % при обработке в 10 % растворе серной кислоты

Длительность обработки, мин	Концентрация SiO ₂ , моль·дм ⁻³	Средние значения убыли массы 10 ⁻⁵ , г·см ⁻²
10	0	2,9
	0,01	2,8
	0,05	1,9
30	0	10,7
	0,01	8,4
	0,05	6,3
60	0	16,5
	0,01	13,9
	0,05	10,5

ЛИТЕРАТУРА

1 Свиридов, В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В.В. Свиридов, Т.Н. Воробьева, Т.В. Гаевская, Л.И. Степанова – Минск: Университетское, 1987. – 270 с.

2 Nabeen K. Shrestha, Dambar B. Hamal, Tetsuo Saji / Surface and Coatings Technology. – 2004. V. 183. – P. 247–250.

3 Dong D., Chen X.N., Xiao W.T., Yang G.B., Zhang P.Y. / Applied Surface Science. – 2009. V. 255. – P. 7051–7055.

УДК 621.357.7

И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук,
И.М. Жарский, проф.; Михедова Е.В., асп.
(БГТУ, г. Минск)

ЛАТУНИРОВАНИЕ СТАЛИ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

Латунные покрытия применяется для предохранения изделий от коррозии, декоративной отделки сталей, создания промежуточного подслоя при никелировании или лужении, а также для лучшего сцепления стали с резиной перед гуммированием. Для улучшения адгезии резины к металлу применяется желтая латунь (50–80 мас.% Cu). Наибольшая прочность сцепления достигается при работе с латунным покрытием, содержащим 68–73 мас.% меди.

Современным методом совершенствования процессов электролитического получения меди и ее сплавов наряду с совершенствованием состава электролита является электроосаждение в ультразвуковом (УЗ) поле. Целью работы было изучение влияния параметров ультразвукового поля на процесс электрохимического осаждения сплава медь–цинк из глицератного электролита.

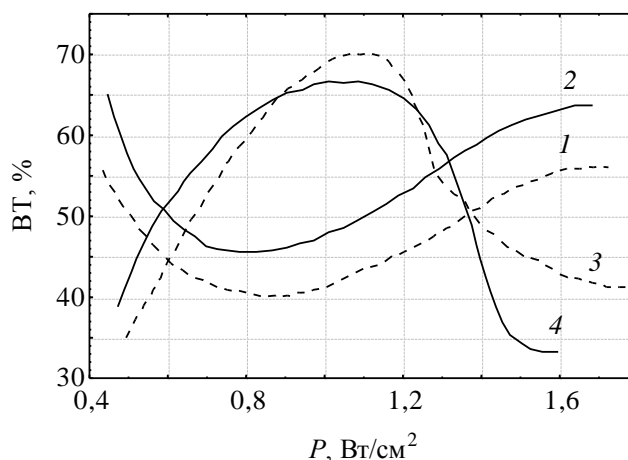
Получение латунных покрытий проводили из глицератного щелочного ($\text{pH} = 14$) электролита следующего состава, г/дм^3 : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 30$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 15$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 - 60$, $\text{NaOH} - 150$. В качестве стабилизирующих добавок в электролит вводили дифиниламин ($0,05-0,10 \text{ г/дм}^3$) и аммиак (25% мас., $5,0-7,0 \text{ г/дм}^3$). Для приготовления электролита использовали реактивы марки х.ч. В качестве катода использовали пластины, изготовленные из стали марки Ст3, анода – латунь марки Л73. Предварительная подготовка образцов проводилась согласно ГОСТ 9.305-84 для стальных деталей перед латунированием. Исследования проводили в ультразвуковой гальванической ванне (емкость $3,5 \text{ дм}^3$) с донным расположением ультразвуковых излучателей.

Проведенные исследования показали, что при повышении катодной плотности тока относительное содержание цинка в сплаве увеличивается от 15 до 30% масс. При этом покрытие меняет цвет от насыщенного розового (при $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$) до бело-розового (при $i = 7,5 \text{ А/дм}^2$). Желтая латунь (содержание меди составляло 65–73%) в электролите с добавкой дифиниламина была получена в интервале катодных плотностей тока $7,5-10,0 \text{ А/дм}^2$.

При увеличении мощности УЗ поля от $0,45$ до $1,70 \text{ Вт/см}^2$ наблюдается экстремальная зависимость катодных выходов по току меди и цинка (рисунок), что соответствует изменению катодного потенциала и, соответственно, содержанию компонентов в сплаве. В интервале мощностей УЗ поля от $0,45$ до $1,0 \text{ Вт/см}^2$ в осадке увеличивается содержание меди. Дальнейшее увеличение мощности УЗ поля до $1,2 \text{ Вт/см}^2$ приводит к увеличению содержания цинка в сплаве. При введении в электролит добавки аммиака наблюдается сглаживание пиков на полученных кривых (рисунок). Это объясняется присутствием в растворах аммиачных комплексов меди, которые препятствуют ее связыванию в глицератные комплексы, увеличивая поляризацию разряда как меди, так и цинка.

Изменением состава сплавов, полученных в процессе латунирования при наложении УЗ поля, можно объяснить изменение плотности сплава и микротвердости покрытия, которые также имеют экстремальную зависимость при увеличении мощности УЗ поля от $0,45$ до $1,70 \text{ Вт/см}^2$. Установлено, что при плотности тока $7,5 \text{ А/дм}^2$ в

УЗ поле мощностью $1,12 \text{ Вт/см}^2$ на катоде формируются осадки, содержащие 65 масс.% меди. Плотность полученных сплавов составляет $8,4 \text{ г/см}^3$, микротвердость – 265 кгс/мм^2 .



1, 2 – меди, 3, 4 – цинка.

1, 3 – электролит с добавкой дифениламина;

2, 4 – электролит с добавкой дифениламина и аммиака

Рисунок 1 – Влияние мощности УЗ поля на катодный выход по току:

Таким образом, проведенные исследования показали, что проведение процесса латунирования из глицератных электролитов с добавкой аминоксодержащих ПАВ в УЗ поле мощностью $1,0–1,2 \text{ Вт/см}^2$ позволяет в 3–5 раза интенсифицировать процесс латунирования и получать качественные покрытия, обладающих хорошими адгезионными свойствами к резине, при плотностях тока $7,5–10,0 \text{ А/дм}^2$.

УДК 541.135

Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук (БГТУ);

М.С. Кременевская, инж. (ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»);

Е.И. Филь, студ. (БГТУ);

И.М. Жарский, проф. (БГТУ)

СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СПЛАВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ni, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНО-МАЛАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В рамках исследования закономерностей электроосаждения покрытий на основе никеля из сульфатно-хлоридно-малатных электролитов проведены эксперименты по получению трехкомпонентных сплавов системы Ni-Co-P. Введение в никелевую основу до 20 ат. % кобальта [1] позволяет снизить напряженность покрытий, а введение фосфора улучшает коррозионные свойства. В наших экспериментах для осаждения сплавов использовались низкоконцентрированные сульфатно-хлоридно-малатные электролиты соответствующих состава.

вов (таблица 1) при температуре 20-40 °С и катодной плотности тока 1 А/дм² [2]. Установлено, что для получения равномерных полублестящих покрытий необходима проработка электролита в течение не менее 8 ч. Наиболее высокий выход по току для металлов (на уровне 98 %) был достигнут при температуре электролита 30 °С.

Таблица 1 – Составы электролитов для осаждения никеля и его сплавов

Компонент	Концентрация, моль/л				
	№1	№2	№3	№4	№5
NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,178	0,18	0,18	0,18	0,18
CoCl ₂ ·6H ₂ O	-	-	0,08	0,08	0,08
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,084	0,084	-	-	-
C ₄ H ₆ O ₅	0,05	-	0,05	0,05	0,05
H ₃ BO ₃	-	0,05	-	-	-
Na ₂ PO ₂ ·H ₂ O	-	-	0,02	0,05	0,1

Для никелевых и сплавных покрытий была измерена величина шероховатости поверхности. Для полученных никелевых покрытий она не превысила 0,3 мкм, а для сплавов составила 0,45-0,59 мкм, что не превышает допустимое значение равное 1 мкм. Для трехкомпонентных сплавов была изучена зависимость микронеровности покрытий от температуры осаждения (таблица 2) при оптимальных значениях водородного показателя в электролите.

Таблица 2 – Данные исследования шероховатости поверхности никеля и его сплавов

Природа покрытия	№ электролита	T, °С	pH	Шероховатость, мкм
Ni	1	40	4,5	0,163
Ni	1	30	4,5	0,146
Ni	2	30	4,5	0,261
Ni	2	40	4,5	0,144
Ni-Co-P(0,02 P)	3	20	3,5	0,519
Ni-Co-P(0,02 P)	3	30	3,5	0,545
Ni-Co-P(0,02 P)	3	40	3,5	0,556
Ni-Co-P(0,05P)	4	20	3,5	0,519
Ni-Co-P(0,05P)	4	30	3,5	0,458
Ni-Co-P(0,05P)	4	40	3,5	0,491
Ni-Co-P(0,1P)	5	20	3,0	0,457
Ni-Co-P(0,1P)	5	30	3,0	0,548
Ni-Co-P(0,1P)	5	40	3,0	0,583

В целом, следует отметить, что для сплавов зафиксирована шероховатость в 2-3 раза превышающая шероховатость никелевых покрытий. Электронномикроскопические данные (рисунок 1) позволяют предположить, что такие значения обусловлены значительной напря-

женностью сплавных покрытий, которая приводит к их интенсивному растрескиванию. Зафиксирована тенденция к увеличению значений шероховатости покрытий с ростом температуры, как для индивидуальных, так и для сплавных покрытий. Однако при среднем содержании фосфора в покрытии температурная зависимость шероховатости была немонотонной. Наименьшая шероховатость сплавных покрытий была зафиксирована в случае электролита с повышенным содержанием Р при комнатной температуре и для электролита со средним содержанием Р при температуре 30 °С.

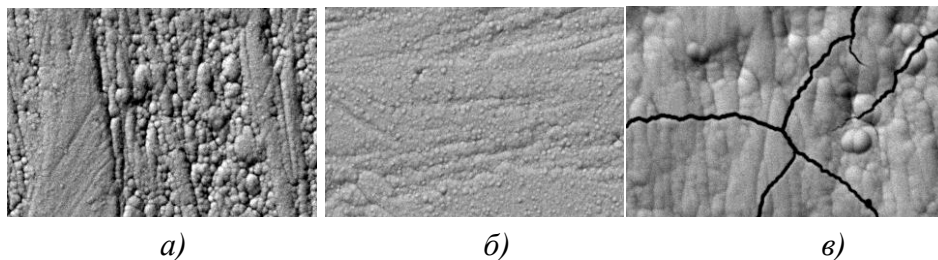


Рисунок 1 – Электронномикроскопические изображения покрытий на основе никеля, полученных из электролитов 2 (а), 1 (б), 4 (в)

Коррозионные испытания полученных покрытий были проведены с помощью квазистационарных потенциостатических поляризационных кривых в 3% р-ре NaCl при комнатной температуре для сплавных покрытий Ni-Co-P с различным содержанием неметаллического компонента (таблица 1), осажденных при 30 °С, в сравнении с индивидуальными никелевыми покрытиями, полученными из электролита Уоттса и из малатного электролита. По данным поляризационных исследований можно констатировать, что сплавные покрытия с минимальным и средним содержанием фосфора (электролиты 3 и 4 таблицы 1) характеризуются незначительными отличиями в коррозионном поведении (рисунок 1). Заметное снижение коррозионной активности многокомпонентных покрытий зафиксировано при содержании фосфоросодержащего реагента в электролите на уровне 0,1 г/л.

Полученные значения коррозионных параметров (таблица 2) указывают на то, что стационарные потенциалы коррозии для всех изученных многокомпонентных покрытий смещены в электроотрицательную область в сравнении с чистым никелем. При этом изменение содержания фосфора в покрытии немонотонно влияет на указанную величину. Наименее отрицательное значение получено для электролита со средним содержанием гипофосфита натрия. Наименьшая максимальная плотность тока коррозии зафиксирована для никелевого покрытия, осажденного из малатного электролита. Значения вышеуказанной плотности тока для сплавов Ni-Co-P в наших экспериментах

были существенно выше. При этом наблюдалась монотонная зависимость максимальной плотности тока коррозии от содержания фосфора в электролите и соответственно в покрытии [3].

Таблица 2 – Значения коррозионных параметров для различных покрытий

№ электролита	Природа покрытия	$i_{кор}^{макс}$ мА/см ²	$\varphi_{ст}$, В
1	Ni (малат)	0,562	0,075
2	Ni (Уоттс)	2,512	0,1
3	Ni-Co-P-	11,22	-0,183
4	Ni-Co-P	10,715	-0,158
5	Ni-Co-P+	7,943	-0,2

Таким образом, проведенные исследования никелевых и трехкомпонентных покрытий Ni-Co-P, полученных из сульфатно-хлоридно-малатных электролитов при пониженной температуре, показали, что наименьшей шероховатостью и коррозионной активностью характеризовались менее напряженные индивидуальные никелевые покрытия. Вместе с тем, зафиксировано, что увеличение содержания фосфора в покрытии в 2,65 раз [3] позволяет снизить максимальный ток коррозии на 41 %. Установлено, что при коррозионных разрушениях наиболее интенсивно растворяется кобальтовая составляющая, менее интенсивно - никелевая составляющая, за счет чего атомное содержание фосфора на поверхности покрытия после коррозии значительно увеличивается. Для получения покрытий с пониженной шероховатостью наиболее благоприятна температура до 30 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1 Грабчиков, С.С. Аморфные электролитически осажденные металлические сплавы / С.С. Грабчиков. – Минск: Изд. центр БГУ, 2006. – 188 с.

2 Богомазова Н.В., Голодушко Н.М., Жарский И.М. Низкотемпературное осаждение микромонтажных никелевых покрытий из сульфатно-малатно-хлоридных электролитов // Материалы Республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», 6-7 декабря, 2011, Минск. – Минск: БГТУ, 2011. – С.51-54.

3 Н.В. Богомазова, М.С. Кременевская, И.М. Жарский Особенности электрохимического осаждения трехкомпонентных сплавов на основе никеля из сульфатно-хлоридно-малатных электролитов // Материалы IV Международной конференции Российского химического общества Д.И.Менделеева, 24-25 октября, 2012, Москва. – в 2 т. – М: РХТУ, 2012. – Т.1. – С.123-124.

УДК 669.24:546.814-31

Д.И. Насонова;

С.К. Позняк, канд. хим. наук;
Т.Н. Воробьева, проф., д-р хим. наук.
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ
ИЗ ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ
SnO₂ В ВИДЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ
И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ**

Одним из способов модифицирования микроструктуры и улучшения функциональных свойств электрохимически осажденных металлических покрытий является введение в электролиты частиц оксидов металлов в виде микро-, нанодисперсных порошков или золь [1–3]. Недостатком электролитов, содержащих порошки с размерами частиц от десятых долей микрона до десятков микрон, является неравномерное включение частиц оксида в покрытия, образование агрегатов частиц в отсутствие их сцепления с металлической матрицей. В результате происходит образование пор, уменьшаются прочность, износостойкость, коррозионная устойчивость и защитная способность покрытий. Частично эта проблема решается путём использования оксидов с частицами нанометровых размеров и подбора оксидов металлов, проявляющих электрокаталитическую активность (например TiO₂, WO₃, SnO₂). Недостатком электролитов, содержащих золи оксидов металлов, является неустойчивость коллоидных частиц к процессам растворения в агрессивной для них среде, а также коагуляция частиц под действием ионов, входящих в состав растворов.

Цель данного исследования заключалась в сравнительном изучении скорости электрохимического осаждения, микроструктуры и свойств медных покрытий, осаждённых на алюминий из электролитов, содержащих либо нанокристаллический порошок SnO₂, либо коллоидный раствор диоксида олова.

Осаждение проводили из слабощелочного пирофосфатного электролита меднения, содержащего добавку SnO₂ при плотности тока 1,0–1,5 А/дм², комнатной температуре и постоянном перемешивании. Порошкообразный SnO₂ (образец № 1) синтезировали окислением SnCl₂ пероксидом водорода в водном растворе и вводили после прогрева при 400 °С в электролит в количестве 1 г/л. Образец № 2 представлял собой золь SnO₂, полученный гидролизом SnCl₄·5H₂O в водном растворе аммиака. Золь вводили в электролит в количестве 0,5 г/л в расчёте на SnO₂. Электролиты меднения, содержащие добавки как порошка, так и золь SnO₂ были стабильными и обеспечивали получение воспроизводимых результатов при эксплуатации и хранении.

Фазовый, элементный состав покрытий и морфологию их поверхности изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), используя дифрактометр ДРОН-3.0 и сканирующий электронный микроскоп LEO 1420 с приставкой Roentec. Размеры частиц синтезированного порошка и золя SnO₂ определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп Hitachi H-800), размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уширению пиков на рентгенограммах.

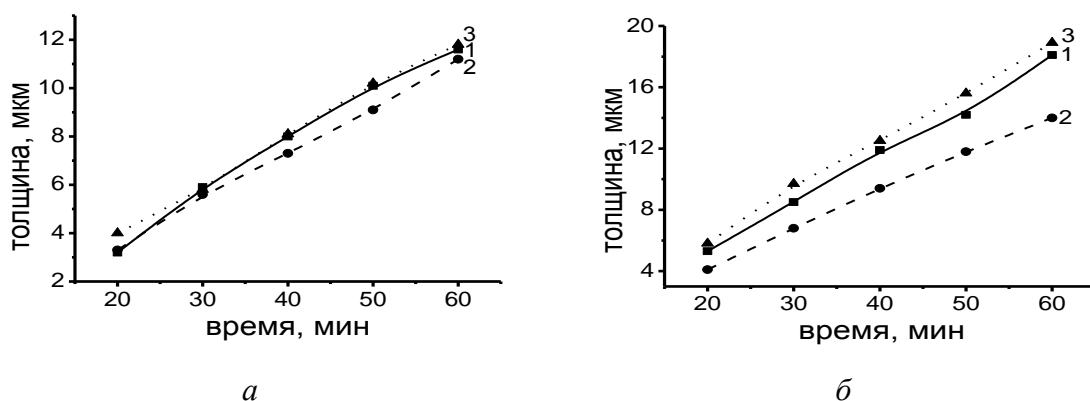
Влияние частиц SnO₂ на катодные и анодные процессы при осаждении покрытий, оценивали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Использовали трёхэлектродную ячейку с рабочими электродами из медной или алюминиевой фольги. ЦВА-кривые записывали в потенциодинамическом режиме (потенциостат ПИ 50-1 с программатором ПР-8, скорость развёртки потенциала 50 мВ/с). Микротвердость образцов измеряли на приборе ПМТ-3 (индентор – алмазная пирамидка, нагрузка 20 г). Коэффициент трения определяли на трибометре ТАУ-1М в условиях сухого трения с нагрузкой 20 г.

Методами РФА и ПЭМ определено, что образец № 1 представляет собой нанокристаллический порошок SnO₂ со средним размером частиц 13 нм (величина ОКР 6 нм), однако отдельные агломераты достигают величины до 50 нм. Частицы золя оксида олова(IV) (образец № 2) после их коагуляции и высушивания без прокаливания рентгеноаморфны, монодисперсны и имеют размер 2 нм. Частицы образцов № 1 и 2 не меняют форму и размеры при их введении в пирофосфатный электролит меднения, его эксплуатации и хранения.

Установлено, что введение как порошка, так и золя SnO₂ в электролит при плотности тока 1,0 А/дм² практически не влияет на скорость осаждения покрытий, которая составляет 11 мкм/ч. При увеличении плотности тока до 1,5 А/дм² добавка № 1 замедляет рост покрытий с 19 до 14 мкм/ч. Рост покрытий резко замедляется при введении оксида олова в количестве более 1,0 и 0,5 г/л (образцы № 1 и 2 соответственно).

Выход меди по току (ВТ) при осаждении из пирофосфатного электролита в отсутствие частиц SnO₂ составляет 91±3 % и 87±5 % при плотности тока 1, 0 и 1,5 А/дм² соответственно. В случае невысокой плотности тока введение в электролит образцов № 1 и 2 почти не влияет на ВТ. С увеличением плотности тока до 1,5 А/дм² ВТ снижается до 87±5 и 66±12 % при осаждении из электролитов без добавок и содержащих образец № 1. При повышении плотности тока до 1,5

А/дм² ВТ в присутствии золя SnO₂ № 2, наоборот, наблюдается увеличение ВТ до 95±5 %.



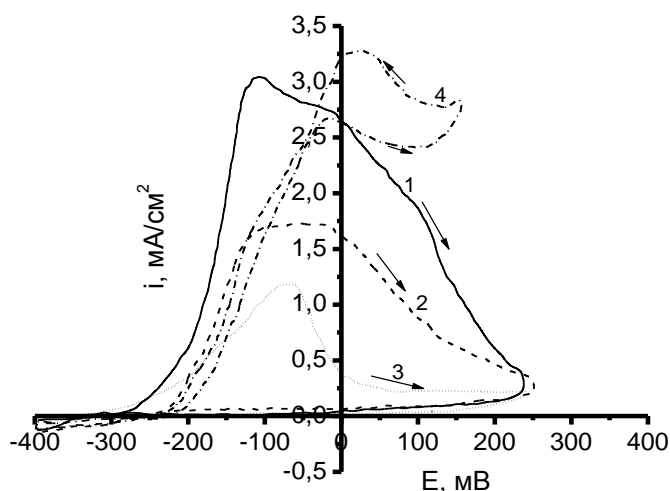
a – плотность тока 1,0 А/дм², *б* – 1,5 А/дм²; 1 – электролит без добавки SnO₂, 2, 3 – с добавкой SnO₂, образцы № 1, 2 соответственно

Рисунок 1 – Зависимость толщины покрытий на алюминиевой фольге от времени электроосаждения

Результаты электрохимического исследования свидетельствуют, что введение в электролит SnO₂ (образцы № 1 и № 2) приводит к уменьшению плотности тока, заметному лишь в области высоких абсолютных значений потенциалов. Анодное окисление алюминия начинается при более отрицательном потенциале, чем анодное окисление меди (–280 мВ и –210 мВ соответственно, рисунок 2, кривые 1 и 4). Более того, алюминиевый электрод, покрытый в процессе записи катодной ветви ЦВА-кривой тонким (23 нм) слоем меди, пассивируется в процессе анодного окисления. В результате анодный ток на обратной ветви кривой близок к нулю, в отличие от тока на медном электроде. При введении SnO₂ в электролит площадь пика анодного окисления существенно уменьшается, а начало и вершина пика сдвигаются в анодную область, что особенно заметно в случае добавки образца 2. Данный факт свидетельствует, что медное покрытие, осажденное в присутствии SnO₂, лучше защищает алюминий от коррозии, чем в случае, когда добавка образцов № 1 и 2 отсутствует.

Методом EDX показано, что SnO₂ № 1 и 2 включается в покрытия в количестве, не превышающем 1 ат. % (в пересчете на олово). Методом РФА оксид олова в покрытиях не обнаружен.

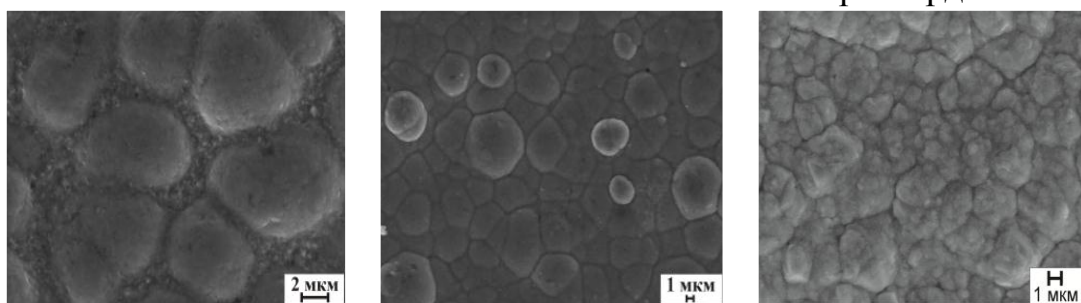
Введение в электролит обоих образцов оксида олова обуславливает получение более мелкозернистых покрытий. Средние размеры зёрен покрытий, осажденных из электролитов с добавками № 1 и 2, составляют 4 и 3 мкм против 6 мкм в случае медных покрытий в отсутствие SnO₂ (рисунок 3). Покрытия, полученные из электролита с добавкой № 2, наиболее мелкозернисты и однородны.



1 – без добавок; 2 и 3 – с добавками SnO₂
№ 1 и № 2 соответственно

Рисунок 2 – Анодные ветви ЦВА-кривых, характеризующие поведение алюминиевого (1, 2, 3) и медного (4) электродов в пирофосфатном электролите меднения

Изменение микро-структуры покрытий в присутствии SnO₂ существенно влияет на их свойства. Наилучшим набором функциональных свойств обладают покрытия, осаждённые из электролита с добавкой золя SnO₂ (образец 2). Они, в отличие от медных и с добавкой 1, характеризуются пониженным коэффициентом трения (0,10 против 0,20), увеличенной на 30% микротвёрдостью.



а – медь, б, в – композиционное покрытие с добавкой частиц SnO₂
(образцы № 1 и № 2 соответственно)

Рисунок 3 – СЭМ фотографии поверхности покрытий

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Антропов, Л.И., Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л.И. Антропов, Ю.М. Лебединский. – Киев, 1986. - 400 с.
- 2 Кудрявцева, И.Д. Высокопроизводительные малоотходные технологии электроосаждения металлов из электролитов-коллоидов / И.Д. Кудрявцева, В.Н. Селиванов // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. Т.2, № 4. –С. 33–36.
- 3 Свиридова, Т.В. Синтез и свойства ультрадисперсных частиц MoO₃/SnO₂ и металл-матричных композитов на их основе: / Т.В.Свиридова, Д.В. Свиридов / сб. ст. Свиридовские чтения. Минск, БГУ, 2011. Вып. 7. –С.85–92.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО-ВИСМУТ НА ПЕРИОДИЧЕСКИХ ТОКАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКА

В современной технологии радиоэлектронного приборостроения широко используются функциональные электрохимические покрытия сплавом олово-висмут, обладающие хорошей паяемостью, сохраняющейся длительное время. Наряду с этим покрытия пластичны, выдерживают обработку изгибом и штамповкой, повышают прочность и твердость изделий. Такое гальванопокрытие очень устойчиво к агрессивным химическим средам. Применение сплава олово-висмут позволяет сократить объем использования сплава олово-свинец и улучшить экологию окружающей среды. Добавка висмута снижает вероятность иглообразования и позволяет уменьшить скорость роста кристаллов на поверхности олова, а также позволяет предотвратить переход белой модификации олова в серую. В промышленности применяются как матовые, так и блестящие покрытия сплавом олово-висмут, осаждаемые из электролитов, отличающихся различным набором ПАВ. Однако присутствие в электролите примесей (соли меди) либо неверный состав электролита изменяют свойства покрытий олово-висмут: электроосаждается сплав темно-серого цвета с плохой паяемостью, срок службы его существенно уменьшится. Вместе с тем детали контактов, как правило, покрываются насыпью в колоколах и барабанах, когда принципиально невозможно добиться равномерного распределения плотности тока, от которой существенно зависит содержание висмута в осадках. Поэтому количество висмута в покрытиях даже на одновременно обрабатываемых деталях может выходить за допустимые пределы. Так, при содержании висмута в сплаве менее 0,5 % положительное его влияние на свойства покрытий не проявляется и в этом случае высокое качество лужения достигается только в случае свежесажженных покрытий. Разработанные и используемые на данный момент в промышленности электролиты и применяемые условия электролиза подразумевают преодоление определенных трудностей при эксплуатации и требуют частой смены электролита.

Как показывает опыт проводимых ранее исследований, максимального эффекта для обеспечения высоких функциональных и защитных свойств при получении сплавов с требуемыми свойствами можно достичь рациональным сочетанием традиционных методов с

нетрадиционными: осаждением на периодическом токе, программным изменением режима электролиза, использованием ультразвуковых колебаний. Было проведено комплексное исследование влияния нестационарных режимов электролиза и ультразвуковых колебаний на структуру, электрофизические и защитные свойства сплава олово-висмут.

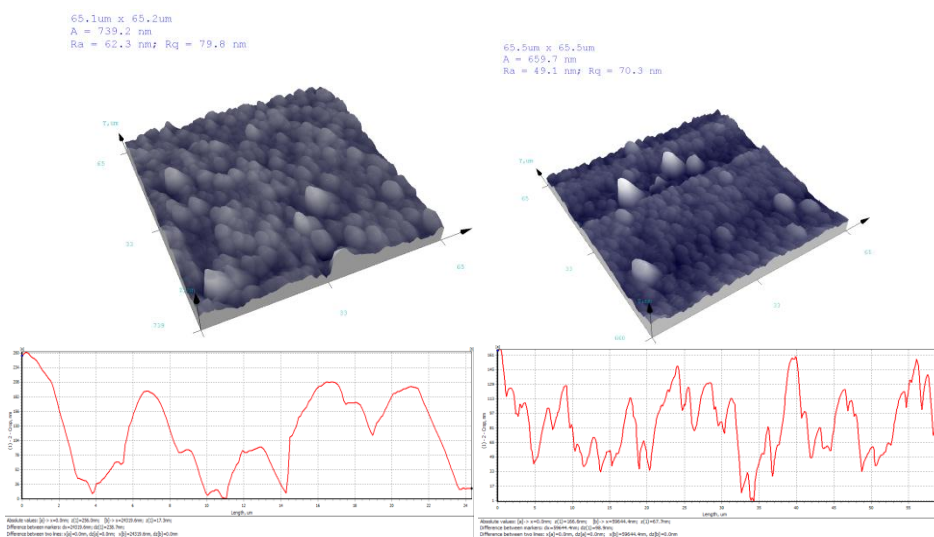
Электроосаждение проводили из электролита следующего состава: сульфат олова SnSO_4 - 45-55 г/л; висмут азотнокислый $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ - 1,3-1,5 г/л; кислота серная H_2SO_4 - 110-140 г/л; неонал АФ-9-10 - 2-8 г/л; добавка ЦКН-32 - 2 г/л. Температура электролита 18-22 °С. Для осаждения использовали разработанный в БГУИР высокочастотный источник питания гальванической ванны импульсно-реверсным током ИП 24-5, предназначенный для формирования в гальванической ванне импульсов тока положительной и отрицательной полярности, параметры которых задаются при помощи органов управления, расположенных на панели управления прибора. Максимальный ток нагрузки источника питания ИП 24-5 составляет 5 А; частота импульсов может задаваться от 1 до 10000 Гц. При исследованиях частота импульсного тока изменялась от 10 до 1000 Гц, амплитудная плотность тока - от 1 до 10 А/дм², длительность импульса и паузы - от 0,1 до 100 мс. Для изучения влияния ультразвуковых колебаний (УЗК) на процесс формирования сплава использовали ультразвуковую ванну со следующими параметрами: частота ультразвуковых колебаний 38 кГц, мощность акустическая 15 Вт, потребляемая мощность 40 Вт, интенсивность 0,33 Вт/см².

Исследования электрофизических, защитных и функциональных свойств проводили согласно ГОСТ 9.302-88.

Установлено, что состав покрытий сплавом определяется природой электролита, соотношением концентрации ионов, разряжающихся на катоде, режимами электролиза. Применение ультразвука и периодических токов позволяет увеличить содержание висмута в покрытии. Наибольшее количество висмута в сплаве получено при осаждении с использованием реверсированного тока. Покрытия, полученные на постоянном токе, содержат в 3-4 раза меньше висмута по сравнению со сплавами, сформированными при воздействии УЗК и периодических токов. При электроосаждении на постоянном токе ухудшение качества поверхности наблюдается уже при плотности тока 1,8 А/дм². Применение нестационарного тока и УЗК позволяет расширить пределы рабочих плотностей тока и формировать плотные, равномерные, мелкокристаллические покрытия (рисунок 1).

Результаты исследований свойств покрытий олово-висмут, полученных при воздействии интенсифицирующих факторов, приведены на рисунках 2 и 3 и в таблицах 1-3.

Исследования показали, электроосаждение в ультразвуковом поле позволяет интенсифицировать процесс и формировать гладкие, мелкокристаллических покрытий с низкой пористостью и контактном сопротивлением, высокой паяемостью, сохраняющейся длительное время, и защитными свойствами. Использование импульсного тока позволяет снизить в 2-3 раза пористость, уменьшить величину контактного электросопротивления, улучшить паяемость.



а

б

Рисунок 1 – АСМ-изображения и профили поверхности покрытий сплавом олово-висмут, полученных на постоянном токе (а) и при воздействии УЗК

Таблица 1 – Свойства покрытий сплавом олово-висмут, полученных на постоянном токе (1- без перемешивания, 2 - с перемешиванием, 3 - с УЗК I=0,33 Вт/см²)

Плотность тока, А/дм ²	Контактное электросопротивление, МОм			Пористость, пор/см ²		
	1	2	3	1	2	3
0,2	1,47	1,20	1,70	1,25	1,18	1,98
0,5	1,57	1,37	1,92	2,50	1,15	1,18
1,0	2,45	1,25	1,43	3,25	1,19	1,18
1,5	2,63	1,48	1,87	4,88	1,18	1,18
2,0	2,92	1,42	1,67	8,09	1,15	1,14

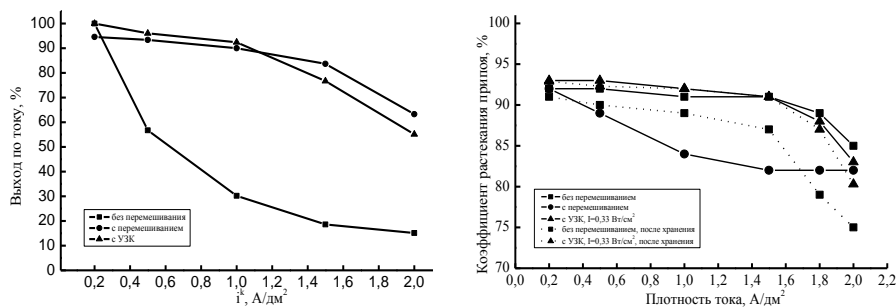


Рисунок 2 – Влияние условий формирования на выход по току (а) и пористость (б) покрытий сплавом олово-висмут

Таблица 2 – Свойства сплава олово-висмут, электроосажденного на импульсном токе (скважность $q=3,33$)

f, Гц	$i_k^{cp} = 0,2 \text{ A/дм}^2$		$i_k^{cp} = 0,7 \text{ A/дм}^2$	
	контактное электросопротивление, МОм	коэффициент растекания припоя, %	контактное электросопротивление, МОм	коэффициент растекания припоя, %
1	1,87	92	2,80	92
10	1,83	93	1,52	93
100	1,62	83	1,78	83
1000	1,65	82	1,40	82
импульсный ток, $i_k^{cp} = 0,2 \text{ A/дм}^2$, $f = 10 \text{ Гц}$				
скважность	контактное электросопротивление, МОм		коэффициент растекания припоя, %	
1,25	1,90		91	
2,0	1,85		92	
2,5	1,72		93	
3,33	1,83		91	
5	2,55		85	
10	2,48		83	

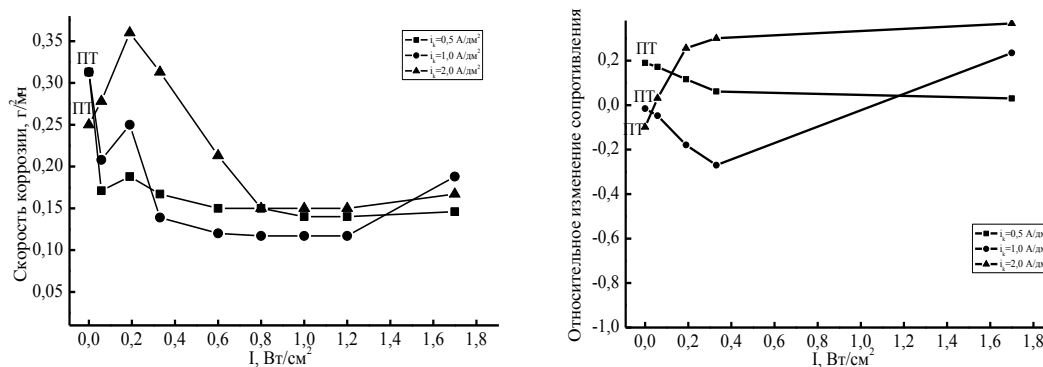


Рисунок 3 – Влияние условий формирования на скорость коррозии покрытий сплавом олово-висмут

В результате проведенной работы установлено, что электроосаждение в ультразвуковом поле и использование периодических токов позволило интенсифицировать процесс электролиза и повысить эксплуатационные свойства покрытий.

УДК 544.654.2+620.17+537.622

Ю.Н. Бекиш, канд. хим. наук; Т.В. Гаевская, доц., канд. хим. наук;
Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук
(НИИ Физико-химических проблем БГУ)

СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ КОБАЛЬТ–БОР

Применение кобальта и его сплавов в различных областях науки и техники связано с их высокой износостойкостью, жаропрочностью, коррозионной устойчивостью и хорошими магнитными свойствами [1]. Ранее было показано, что легирование металлических покрытий подгруппы железа бором и фосфором позволяет существенно улучшить их функциональные характеристики, такие как микротвердость, износостойкость и коррозионную стойкость [2–4]. Наиболее изученными бор- и фосфорсодержащими сплавами являются Ni–В и Ni–Р. Информация об электрохимически осажденных борсодержащих покрытиях на основе кобальта малочисленна [4, 5] и касается, в основном, изучения особенностей их электрохимического осаждения и структуры. Систематическое исследование важнейших функциональных характеристик для покрытий Со–В таких, как микротвердость, износостойкость, коррозионная стойкость и коэрцитивная сила не проводилось.

Цель настоящей работы состояла в электрохимическом осаждении покрытий кобальт–бор в широком диапазоне концентраций бора, исследовании их коррозионных, физико-механических (микротвердость, износостойкость) и магнитных свойств.

Содержание бора в покрытии определяли методом потенциометрического титрования. Структуру и фазовый состав покрытий изучали рентгенодифракционным методом на дифрактометре HZG-4A Carl Zeiss (JENA) с использованием монохроматизированного Co K_α -излучения. Микроструктуру покрытий исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе LEO-906E. Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 в потенциодинамическом режиме (0,5 мВ/с). Спектры импеданса были получены на потенциостате Gamry в области частот от $5 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^{-3}$ Гц. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1 Н. Триботехнические испытания образцов покрытий проводили на автоматизированном трибометре АТВП в условиях трения без смазки. На образцах с разомкнутой магнитной цепью с помощью феррометра на частоте 50 Гц в полях до 200 Э определялась коэрцитивная сила.

Покрyтия Co–B с содержанием бора от 4 до 22 ат.% были получены методом электрохимического осаждения в гальваностатическом режиме из раствора состава (моль/л): CoCl_2 – 0,8, H_3BO_3 – 0,6, декагидро-клизо-декаборат натрия – $3 \cdot 10^{-4}$ – 0,1, pH 4 [4, 5].

Рентгенофазовый анализ показал, что покpытия Co–B, содержащие менее 8 ат.% бора, представляют собой твердый раствор бора в гексагональном α -Co замещено-внедренного типа [5]. С увеличением содержания бора в покpытиях происходит увеличение дефектности кристаллической решетки. Сплавы с содержанием бора 8–13 ат.% имеют аморфно-кристаллическую структуру, а осадки с содержанием бора 15 ат.% и более – аморфные (таблица 1) [5]. Методом просвечивающей электронной микроскопии была изучена микроструктура аморфных сплавов Co–B. Показано, что покpытия Co–B неоднородны и характеризуется наличием областей различного фазового контраста с размерами 5–10 нм, которые в рамках модели сеточного строения вещества интерпретированы как области с различной плотностью вещества и различной степенью ближнего порядка (рисунок 1). Установлено, что с ростом концентрации атомов бора области с различной плотностью вещества становятся более крупномасштабными и ярко выраженными, изменяют свою форму с овальной на многогранную (рисунок 1).

Таблица 1 – Влияние содержания бора на структуру, микротвердость (H), интенсивность изнашивания (I_q) и коэрцитивную силу (H_c) покpытий Co и Co–B

Содержание бора, ат. %	Структура	H, МПа	I_q , (мкг/м)	H_c , Э
0	кристалл.	2300	32	–
4	кристалл.	3400	10	–
6	кристалл.	3800	6	–
8	аморфно-кристалл.	4300	12	13
10	аморфно-кристалл.	4700	15	3,5
13	аморфно-кристалл.	5200	19	0,4
15	аморфная	6100	10	0,2
20	аморфная	6500	4	0,2

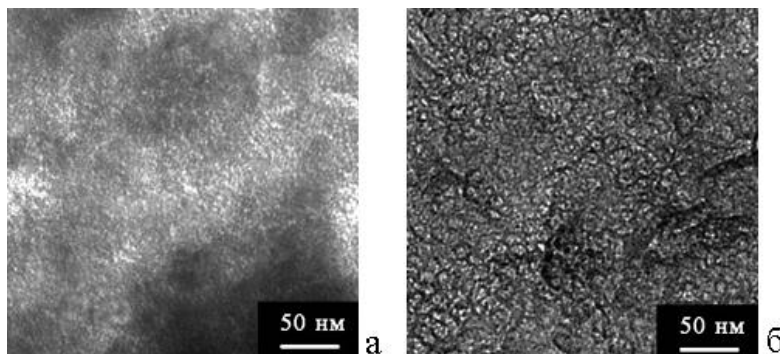


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии аморфных сплавов Co–B, содержащих 15 (а) и 20 (б) ат.% бора

Методами вольтамперометрии и импедансной спектроскопии изучены электрохимическое поведение и коррозионные свойства покрытий Co–В. Показано, что при анодной поляризации они активно растворяются как в кислом растворе 0,5М H₂SO₄, так и в нейтральном растворе 0,6М NaCl. В случае кислого раствора с увеличением содержания бора тафелевский наклон анодных поляризационных кривых растет и коррозионный потенциал смещается в более положительную область, что свидетельствует о затруднении протекания анодных процессов (рисунок 2 а). В нейтральном растворе NaCl коррозионная стойкость покрытий также повышается, что выражается в увеличении рассчитанных значений сопротивления переноса заряда R_{пз} (рисунок 2 б). На поверхности покрытий Co–В в хлоридсодержащей среде образуется пленка продуктов коррозии, препятствующая растворению сплавов.

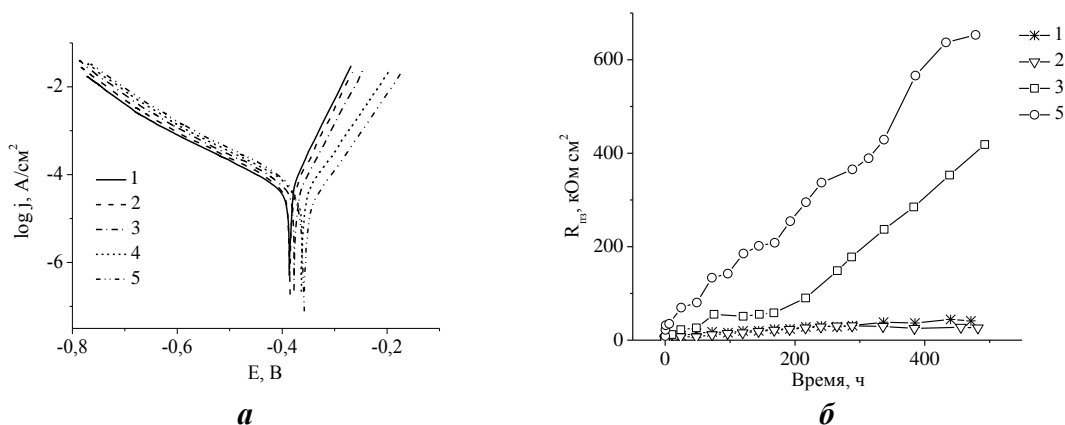


Рисунок 2 – Поляризационные кривые в растворе 0,5М H₂SO₄ (а) и изменение сопротивления переноса заряда в растворе 0,6М NaCl для покрытий Co–В, содержащих 0 (1), 4 (2), 8 (3), 13 (4) и 20 (5) ат.% бора

Микротвердость и износостойкость покрытий Co–В превышают соответствующие характеристики покрытий без бора. С увеличением содержания бора микротвердость покрытий возрастает (табл. 1). Интенсивность изнашивания (I_q) с ростом содержания бора изменяется немонотонно: при повышении концентрации бора от 4 до 6 ат.% I_q уменьшается в 3 и 5 раз; в интервале концентраций бора 8–13 ат.% I_q повышается, при 15–20 ат.% бора – вновь снижается (табл. 1). Таким образом, покрытия с метастабильной аморфно-кристаллической структурой характеризуются невысокой износостойкостью, что связано с их повышенной склонностью к механической кристаллизации в условиях сухого трения.

Значительный интерес представляют аморфные покрытия Co–В в качестве предельно мягких ферромагнетиков. В таблице 1 приведены значения коэрцитивной силы для покрытий Co–В с содержанием

бора от 8 до 20 ат.%. Из полученных данных видно, что с увеличением содержания бора в покрытии с аморфно-кристаллической структурой (8–13 ат.% бора) наблюдается резкое уменьшение коэрцитивной силы от 13 до 0,4 Э, что связано с повышением доли аморфной составляющей в покрытии, для которой характерно отсутствие кристаллографической анизотропии и межзеренных границ. Минимальными значениями H_c (0,2 Э) обладают аморфные покрытия Со–В, содержащие 15–20 ат.% бора.

Таким образом, установлено, что комплексом наилучших функциональных свойств, а именно: повышенной микротвердостью (6500 МПа), износостойкостью (скорость износа – 4 мкг/м), коррозионной стойкостью (сопротивление переносу заряда после 500 часов выдерживания в растворе 0,6М NaCl – 655 кОм·см²), низким значением коэрцитивной силы (0,2 Э), характеризуются аморфные покрытия Со–В, содержащие 20 ат.% бора.

ЛИТЕРАТУРА

1 Nickel, Cobalt, and Their Alloys: ASM specialty handbook // ASM International Materials Park; Ed. J.R. Davis.–ОН 44073, 2000.–420 p.

2 S.S. Djokic. // J. Electrochem. Soc.– 1999.–Vol.146.–P.1824-1828.

3 T.V. Gaevskaya, I.G. Novotortseva, L.S. Tsybul'skaya. // Metall Finish.–1996.–Vol.94.–P.100-103.

4 Л.С. Цыбульская, В.А. Кукареко, Ю.Н. Бекиш, Т.В. Гаевская, А.Г. Кононов. // Журн. прикл. Химии.– 2008.–Т.81.–№9.–С.1479-1483.

5 Ю.Н. Бекиш, Т.В. Гаевская, Л.С. Ивашкевич, Л.С. Цыбульская. // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.–2007.–№1.–С.36-40.

УДК 544.654.2:546.74

Е.В. Михедова, асп.; В.В. Яскельчик, студ.;
А.А. Черник, доц.; И.М. Жарский, проф.
(БГТУ, Г. Минск)

ПУТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ НА РАБОЧУЮ ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Целью данного исследования являлось изучение путей интенсификации процесса меднения стальных изделий из цитратного электролита.

Покрытия осаждались из электролита следующего состава: CuSO₄ – 100 г/л, (NH₄)₂SO₄ – 200 г/л, NaCl – 26 г/л, лимонная кислота – 48 г/л, NaOH до pH 7,5–8,5. Осаждение в импульсном режиме проводилось на потенциостате ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. В качестве элект-

трода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод. Диапазон рабочих плотностей тока определяли с помощью угловой ячейки Хулла объемом 250 см³. Выход по току определяли гравиметрически. Пористость медного покрытия определяли в соответствии с ГОСТ 9.302–88. Рассеивающую способность электролита определяли согласно ГОСТ 9.309-86 в щелевой ячейке Моллера с разборным катодом. Исследования по влиянию ультразвука (УЗ) проводили в ультразвуковой гальванической ванне (емкость 3,5 дм³) с донным расположением ультразвуковых излучателей. Частота УЗ колебаний составляла 22 кГц. Микрофотографии образцов выполнены на оптическом микроскопе Leica DFC Camera CD (DFC and DC500 Camera Software) Release Notes V 6.4.1 при увеличении 100× с окуляром 10×.

Результаты измерений в ячейке Хулла позволили выявить изменение диапазона рабочей плотности тока при различных соотношениях длительности импульса и паузы (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты измерений в ячейке Хулла

τ_k , мс	τ_n , мс	$i_{\text{раб}}$, А/дм ²
5	2	1,0–3,5
	5	1,2–5,1
	10	2,0–10,2
10	2	1,7–2,9
	5	1,3–3,9
	10	2,0–6,0
20	2	1,3–3,9
	5	2,0–4,5
	10	3,3–7,0
50	2	2,0–3,9
	5	2,4–3,9
	10	1,7–3,9
100	2	2,0–3,9
	5	1,7–3,9
	10	1,7–4,5

В стационарном режиме этот диапазон составил 1,0–2,2 А/дм².

Как видно из таблицы, максимальная плотность тока достигается при $\tau_k = 5$ мс и $\tau_n = 10$ мс. Верхний предел плотности тока увеличился в 3 раза, а также значительно расширился диапазон рабочих плотностей тока.

При определении выхода по току и пористости осаждение в стационарном режиме проводилось при плотности тока 2 А/дм². При осаждении в импульсном режиме эффективная плотность тока имела значение 2 А/дм².

Из рисунка 1 видно, что наибольшее значение выхода по току меди соответствует длительности паузы в 2 мс. Также явно заметно, что максимальные значения выхода по току достигаются при соотношении $\tau_k : \tau_{п} = 1 : 2$. Выход по току при осаждении меди в стационарном режиме имеет значение 80,91%.

Покрытия с минимальной пористостью осаждаются при следующих значениях длительности импульса и паузы соответственно: 50 : 10, 100 : 2, 100 : 5, 100 : 10.

Влияние УЗ на диапазон рабочих плотностей тока исследовали в угловой ячейке Хулла. Выявлено, что наложение ультразвукового поля позволяет расширить диапазон рабочих плотностей тока и увеличить его верхний предел. При электролизе в стационарных условиях диапазон рабочих плотностей тока составил $1,0 \div 2,2$ А/дм², а при электролизе с УЗ – $0,8 \div 3,5$ А/дм². Таким образом, наложение ультразвукового поля позволяет интенсифицировать процесс осаждения меди в 1,5 раза.

РС как по току, так и по металлу увеличивается при наложении ультразвука. Это обусловлено уменьшением значения поляризации

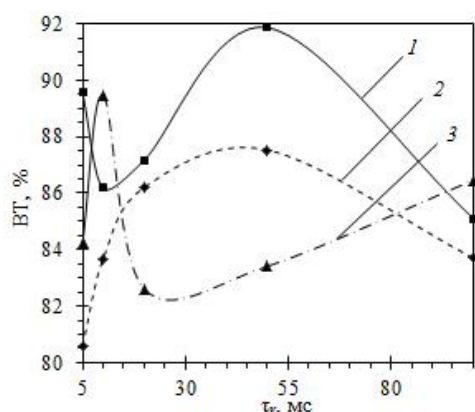
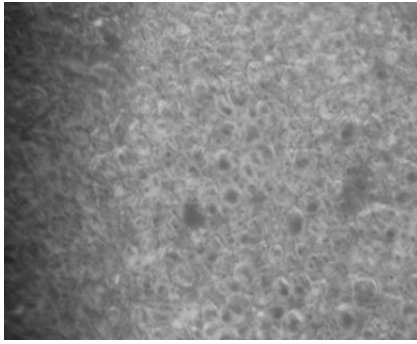


Рисунок 1 – Зависимость выхода по току меди от длительности импульса при следующих значениях длительности паузы:

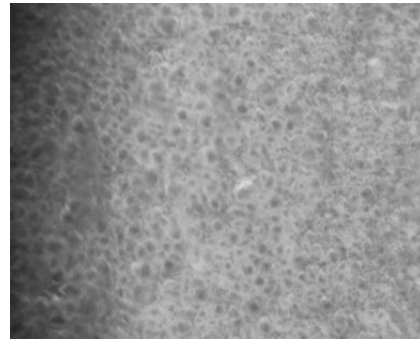
1 – 2 мс; 2 – 5 мс; 3 – 10 мс

при наложении УЗ, что вызвано облегчением подачи к катоду разряжающихся комплексных частиц благодаря кавитационным явлениям. При значениях плотностей тока 2,2 и 3,5 А/дм² рассеивающая способность электролита при электролизе с наложением ультразвукового поля практически осталась неизменной и составила соответственно 70,0 и 69,6 %, в то время как при данных плотностях тока рассеивающая способность по металлу увеличилась с 53,7 % до 76,5 %.

На рисунке 2 представлены микрофотографии с увеличением 1000× медного покрытия, осажденного из цитратного электролита в стационарных условиях (а), в импульсном режиме (б) и с наложением ультразвукового поля (в). Покрытия осаждались при плотности тока 2 А/дм².



а)



б)

Рисунок 2 – Микрофотографии медного покрытия, осажденного в стационарных условиях (а) и с наложением ультразвукового поля (б)

Как видно из рисунка 2 при наложении УЗ поля покрытия получают более однородные по структуре и с меньшими размерами зерен.

Таким образом, установлено, что применение импульсного электролиза при осаждении меди позволяет значительно увеличить рабочую плотность тока. значениях длительности импульса 5 мс и длительности паузы 10 мс рабочая плотность тока может быть увеличена в 3 раза, что существенно интенсифицирует процесс осаждения меди. Увеличение выхода по току и уменьшение пористости покрытий, полученных при любых соотношениях длительности импульса и паузы, в сравнении с их свойствами при стационарных токовых нагрузках.

Выявлено, что наложение ультразвукового поля облегчает процесс разряда ионов меди и увеличивает рассеивающую способность цитратного электролита, как по току, так и по металлу, что позволяет осаждать равномерные покрытия на изделиях сложной конфигурации. Также УЗ положительно влияет на растворение анодов, увеличивая ток пассивации и смещая его потенциал в более электроположительную область. УЗ позволяет интенсифицировать процесс осаждения меди из цитратного электролита в 1,5–1,6 раза и получить более равномерные гладкие и мелкокристаллические осадки.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЬ-АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АЦЕТАТНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Композиционные покрытия имеют широкое распространение в повседневной жизни людей. Никелевое покрытие получило распространение благодаря своим эксплуатационным и декоративным характеристикам в качестве защитного и защитно-декоративного. Однако представляет интерес использование электрохимического никеля в качестве связки для закрепления инертной фазы. Показано [1-4], что внедрение алмазов, боридов, карбидов, оксидов приводит к увеличению прочности, износостойкости, твердости, коррозионной стойкости покрытия. Для закрепления инертной фазы используют разнообразные по составу электролиты и режимы осаждения. Интерес представляет получение композиционных покрытий из электролитов, не требующих нагрева, что позволит избежать активного испарения электролита и реже корректировать ванну. В работе [5] установлена возможность осаждения никеля с ацетат ионами при комнатной температуре. Однако, в качестве основной соли поставщика ионов в данном электролите используется сульфат никеля, который имеет низкую растворимость и электропроводность [6] по сравнению с хлоридом никеля, применение которого представляется предпочтительным [7].

Цель исследования состояла в получении никелевых и никель-алмазных композиционных покрытий из низкотемпературных электролитов и изучении их свойств.

Объектом исследования являлись ацетатно-хлоридные электролиты с содержанием Ni 15–80 г·дм⁻³. Электроосаждение осуществляли при температуре 20-25 °С. Средний размер внедряемых алмазных частиц составляет 120/160 мкм, количество 0,5-5 г/л. Необходимое значение pH устанавливали концентрированными растворами CH₃COOH и NH₃·H₂O с помощью pH-метра pH-150. Для приготовления растворов использовали NiCl₂·6H₂O и CH₃COONH₄ марок х. ч. Катодный выход по току (ВТ) никеля определяли гравиметрическим методом. Процесс комплексообразования изучали при помощи спектрофотометра Specord 200 и фотоэлектрокалориметра КФК-2. Покрытия получали в гальваностатическом режиме с помощью стабилизированного источника питания Б5-47. Качество получаемых покрытий оцени-

вали визуально. Шероховатость никелевого покрытия, была определена на профилографе-профилометре Абрис ПМ-7. Потенциостатический режим, а также импульсный гальваностатический реализовали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в стеклянной трехэлектродной ячейке. Фиксирование потенциала во времени осуществляли с помощью мультиметра АРРА 207. Предварительную подготовку поверхности производили по известным методикам [8]. Время установления равновесного потенциала составляло 5–7 минут. Значения потенциалов пересчитывали в шкалу нормального водородного электрода. Буферные свойства определяли методом потенциометрического титрования с помощью универсального ионометра со стеклянным индикаторным электродом. Определение рассеивающей способности (РС) проводили по ГОСТ 9.309–86 в ячейке Молера.

Исследование равновесного состава, что при содержании $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ $15 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ и $\text{pH}=4,8$ в растворе находится низкое количество комплексов (6,49 %). Следовательно, роль комплексообразования в формировании покрытия незначительна.

Буферные свойства исследованных электролитов определяли методом потенциометрического титрования, по которым произвели расчет буферной емкости. Установлено, что увеличение содержания $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с 5 до $50 \text{ г} / \text{дм}^3$ позволяет обеспечить стабильную работу электролита в широком диапазоне pH , благодаря чему можно осаждать качественные никелевые покрытия с выходом по току 85-93% при $i=1-6 \text{ А} / \text{дм}^2$ в присутствии $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и температуре $20-25^\circ\text{C}$

Из ацетатно-хлоридных электролитов получают матовые, хорошо сцепленные с основой покрытия. Использование импульсного электролиза позволяет получить покрытия с небольшим блеском.

В целевой ячейке Молера исследовали влияние различного состава электролита при стационарном режиме осаждения, а также в условиях импульсного электролиза на рассеивающую способность по току и по металлу в ацетатно-хлоридных электролитах. Результаты измерений показали, что наибольшей рассеивающей способностью обладает электролит с содержанием Ni $80 \text{ г} / \text{л}$. При плотностях тока $1-4 \text{ А} / \text{дм}^2$ рассеивающая способность по току данного электролита почти в 2 раза больше, чем в электролите с содержанием Ni $15 \text{ г} / \text{л}$ и составляет 15–27%. Изучено влияние концентрации ацетата аммония на рассеивающую способность по току и металлу при постоянном содержании никеля. Увеличение концентрации ацетата аммония способствует незначительному увеличению рассеивания (на 1-2 %). Исследование влияние импульсного электролиза на рассеивающую способ-

ность, показывает незначительное улучшение рассеивания по металлу, при времени импульса 1 сек и паузы 0,1 сек.

SEM-фотографии поверхности осажденного никелевого покрытия показывают, что на покрытиях осажденных из ацетатного электролита при стационарном режиме электролиза способствует образованию столбчатой дендритообразной структуры, в импульсном режиме прослеживается мелкокристаллическая структура в виде мелких сферических кластеров однородного размера с четко выраженными границами зерен. Однако для них характерно присутствие трещин, указывающих на значительные внутренние напряжения.

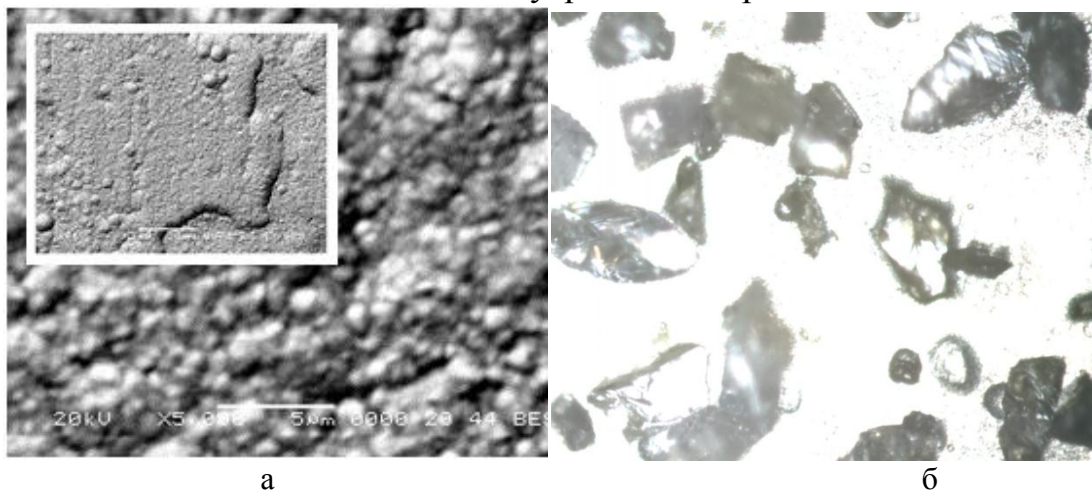


Рисунок 1 – Микрофотографии а) никелевого покрытия при $i=3$ А/дм², б) никель-алмазного покрытия при $i=1$ А/дм².

Установлено, что импульсный режим оказывает значительное влияние на шероховатость покрытия. При уменьшении времени паузы с 0,5 до 0,05 сек при импульсе 1 сек, а также с 0,05 до 0,005 сек при импульсе 1 сек наблюдается уменьшение Ra в 4,5 раза.

Исследованы механические свойства никелевых покрытий. Микротвердость никелевых покрытий колеблется в диапазоне 170-190 кгс/мм². Низкая микротвердость никелевых покрытий делает изученные электролиты перспективными для использования никеля в качестве металла-связки.

Из исследованных электролитов получено никель-алмазное покрытие донным способом. Алмазы закрепляли на толщину 30 мкм при $i=1$ А/дм², а затем заращивали на 70 мкм при $i=1$ А/дм².

Таким образом, установлено, что исследуемые ацетатно-хлоридные электролиты никелирования можно использовать для получения как никелевых, так и никель-алмазных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1 Павлатоу, Э.А. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из чи-

стого никеля и никелевых композитов / Э.А. Павлатоу, Н. Спиреллис // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 802-811.

2 Целуйкин, В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В.Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 287-301.

3 Нагаева, Л.В. Применение нанопорошков в электролитах никелирования как способ получения никелевых покрытий, по свойствам не уступающих хромовым покрытиям / Л.В. Нагаева // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – Т. 45, № 9. – С. 32-36.

4 Xue, Yu-Jun Electrodeposition and mechanical properties of Ni-La₂O₃ nanocomposites / Yu-Jun Xue, Di Zhu, Fei Zhao // Journal of materials science. – 2004. – Т. 45, № 39. – P. 4063-4066.

5 Целуйкин, В.Н. Свойства композиционных покрытий никель-фуллерен C₆₀ / В.Н. Целуйкин, И.В. Толстова, Н.Д. Соловьева, И.Ф. Гунькин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2006. – Т. 14, № 1. – С. 28 – 31

6 Хейфец, В. Л. Электролиз никеля. М.: Металлургия, 1975. 333 С

7 Балакай, В.И. Подщелачивание прикатодного слоя при электроосаждении никеля из хлоридного электролита/ В.И. Балакай, А.В. Арзуманова, К.В. Балакай // Журн. прикл. хим. 2010. Т. 83, вып.1. С. 67–73

8 Бахчисарайцян, Н.Г. [и др.] Практикум по прикладной электрохимии: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В. Н. Варыпаева. – Л.: Химия . 1990. 304 С.

УДК 621.375.826 + 621.357.7

Д.И. Боровик; Ф.И. Пантелеенко, проф., д-р техн. наук
(БНТУ, г. Минск)

ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗНОГО ПОКРЫТИЯ

Для восстановления и упрочнения быстроизнашиваемых деталей машин широко используются технологии электрохимического (гальванического) осаждения. Ярким примером технологии электрохимического восстановления является процесс электрохимического железнения (осталивания), как наиболее производительный, дешевый и безопасный в практике производства. Однако существующие технологии электрохимического осаждения железа не удовлетворяют все возрастающим требованиям к восстанавливаемым поверхностям по твердости, износостойкости и некоторым другим свойствам. Одним из наиболее перспективных способов улучшения свойств электрохими-

ческих покрытий по нашему мнению, является способ лазерного модифицирования поверхности.

Лазерное излучение интенсивно нагревает поверхность материала до свехкритических температур, а после прекращения действия излучения нагретый участок охлаждается за счет быстрого теплоотвода во внутренние слои металла. Сверхвысокие скорости теплоотвода, достигаемые при этом, обеспечивают своеобразное «замораживание» расплава, образование металлических стекол (метгласса) или аморфного состояния поверхностного слоя. В результате достигается высокая твердость аморфизированного материала [1].

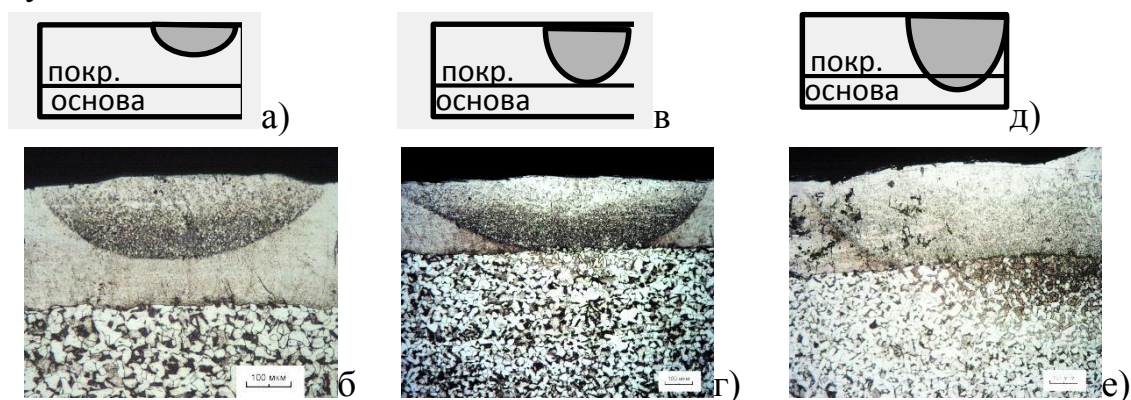
Несмотря на все вышесказанное, применение лазерных технологий сдерживается малым количеством информации о процессах структурообразования в электрохимическом железном покрытии под воздействием мощного лазерного излучения. Поэтому целью исследований было изучение лазерного модифицирования электрохимического железного покрытия.

Методика проведения исследований. Изучение влияния лазерной обработки на физико-механические свойства электрохимического железного покрытия проводили на примере железного электрохимического железного покрытия (ЭЖП), которое получали из хлористого электролита-суспензии (ЭС) ($C_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} = 350 \text{ г/дм}^3$) при механическом перемешивании и следующих режимах электролиза: температура электролита 65-70 °С, плотность катодного тока 30 А/дм² и водородный показатель (рН) - 1,0. Покрытия толщиной ~0,3 мм наносили на образцы из стали Ст3 размером 32×32×6 мм. Анодную обработку образцов и деталей проводили в 30%-ном растворе серной кислоты при плотности анодного тока 60 А/дм². При проведении экспериментов был использован комплекс лазерной наплавки, состоящий из установки лазерной наплавки Комета – 2 и манипулятора (переоборудованного станка 16А20Ф3РМ139). Для увеличения площади обработки и глубины обработки использовали лазер с непрерывным излучением. Основные характеристики комплекса: мощность – до 1,5 кВт; подача образца – 0...7,5 м/мин.

Режимы лазерной обработки ЭЖП предусматривали три варианта: нагрев без оплавления покрытия (мягкий режим), с частичным оплавлением покрытия (средний), с частичным оплавлением покрытия и подложки (жесткий).

Результаты исследований. ЭЖП до лазерной обработки получались качественными, плотными, без внешних дефектов. Микротвердость матрицы ЭЖП до лазерной обработки была HV ~ 4000 МПа, что соответствует твердости железного покрытия при оса-

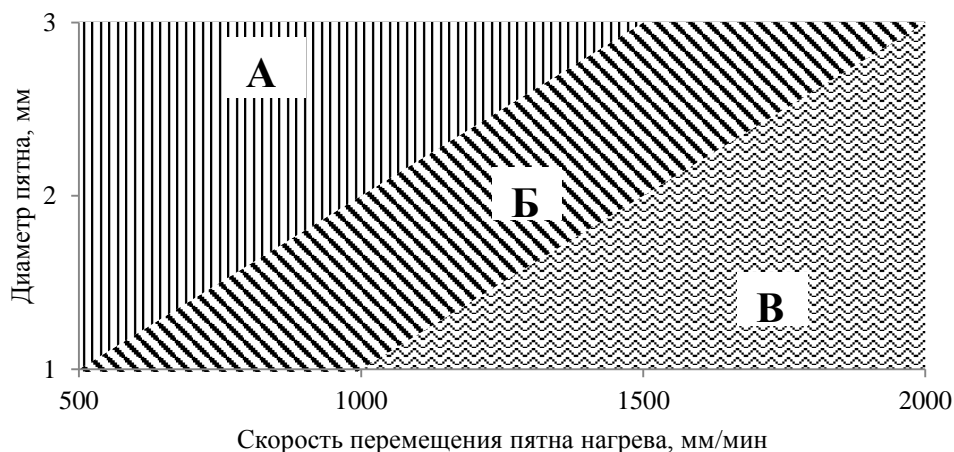
ждении на «средних» режимах. В результате лазерной обработки ЭЖП получили следующие микроstructures, представленные на рисунке 1.



а, в, д – схемы вариантов оплавления; б, г, д – микроstructures ЭЖП.

Рисунок 1 – Структура ЭЖП после лазерной обработки при различных режимах оплавления покрытий

В процессе обработки покрытия лазерным излучением происходит интенсивный нагрев и выведение водорода из ЭЖП, который движется перпендикулярно касательной фронта нагрева. При этом водород активно насыщает стальную подложку, образуя гидриды железа. В свою очередь ЭЖП вне фронта нагрева слабо насыщается водородом, т. к. уже был насыщен им в процессе электрохимического осаждения.



А – частичное оплавление покрытия; **Б** – частичное оплавление покрытия;
В – частичное оплавление покрытия и подложки

Рисунок 2 – Лазерная обработка электрохимического железного покрытия

Очевидно, что по мере рассеяния тепловой энергии от пятна нагрева выявляются различные по свойствам слои покрытия. В зоне пятна нагрева формируется область гетерогенного материала, в котором происходят фазовые изменения и активные диффузионные про-

цессы в жидком состоянии. Затем следует область с фазовыми и структурными превращениями в твердом состоянии и область с незначительным тепловым воздействием, в которой видимых изменений в структуре покрытий не происходит. Анализируя рисунок 2 можно говорить о том, что для уверенного оплавления покрытия и увеличения адгезии покрытия к основе следует выбирать режимы с частичным оплавлением покрытия или частичным оплавлением покрытия и подложки.

Анализируя зависимости, можно говорить о том, что фазовые и структурные превращения в твердом состоянии во втором слое приводят к значительному увеличению, в частных случаях в 2-3 раза, микротвердости покрытия. Очевидно, причиной столь резкого роста микротвердости покрытия служат гидриды железа, однако этот вопрос требует дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1 Бахарев, М.С. Структура и прочность материалов при лазерных воздействиях / М.С. Бахараев, Л.И. Миркин, С.А. Шестериков, М.А. Юмашева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 224 с.

2 Пантелеенко, Ф.И., Формирование композиционных покрытий на основе железа при электрохимическом осаждении из растворов электролитов с керамическими наполнителями / В.В. Саранцев, Е.Ф. Пантелеенко, Д.И. Боровик, Б.Б. Хина // Упрочняющие технологии и покрытия. -2009. – № 4. С. 27 – 33.

3 Восстановление деталей машин: Справочник / Пантелеенко Ф.И., Лялякин В.П., Иванов В.П., Константинов В.М., под ред. Иванов В.П. . - Москва : Машиностроение, 2003. - 672 с.

УДК 66.087.7: 669.715 (047.31)

П.П. Строкач, проф., канд. техн. наук;

Н.П. Яловая, доц., канд. техн. наук;

С.В. Басов, доц., канд. техн. наук;

Э.А. Тур, доц., канд. техн. наук (БрГТУ, г. Брест);

Т.Н. Воробьева, проф., д-р хим. наук (БГУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ МЕДНЕНИЯ И НИКЕЛИРОВАНИЯ

Для защиты от коррозии изделий из алюминия и алюминийсодержащих сплавов и придания им долговечности и декоративного внешнего вида, на поверхность металла наносятся защитно-декоративные или функциональные слои методом фосфатирования, хроматирования, анодирования, электрохимического осаждения ме-

таллических покрытий и др. Методы анодирования и электрохимического осаждения металлических покрытий обеспечивают более надежную защиту, но процесс анодирования требует значительных затрат электроэнергии и приводит к потере электропроводности приповерхностными слоями изделий. Этих недостатков лишен метод электрохимического осаждения металлических покрытий (например, меди, никеля) из растворов.

Варьируя химическую природу осаждаемого металла, фазовый состав сплавов и микроструктуру покрытий можно обеспечить получение изделий широкого ассортимента, обладающих в каждом конкретном случае требуемыми защитно-декоративными и функциональными свойствами. Перспективным является осаждение композиционных материалов типа металл – дисперсная фаза, поскольку такие материалы нередко обладают повышенной твердостью, износостойкостью, коррозионной устойчивостью. Тем не менее, обеспечить осаждение металлических покрытий на алюминий или его сплавы – трудная и не решенная до настоящего времени задача, что, главным образом, связано с высокой химической активностью алюминия и частичным растворением его приповерхностных слоев в используемых электролитах. В проведенном исследовании были изучены процессы коррозии алюминия и алюминийсодержащих сплавов в растворах пирофосфатных электролитов меднения и никелирования, с добавкой и без добавки диоксида кремния в диапазоне концентраций от 0,5 до 2 г/л, и проведено сравнение коррозионного действия фоновых растворов электролитов без ионов металла и аналогичных растворов с ионами никеля и меди, восстанавливающихся на поверхности алюминия и различных алюминийсодержащих сплавах.

Для проведения исследования готовился электролит меднения следующего состава, г/дм³:

- пирофосфат калия ($K_2P_2O_7$) – 200;
- сульфосалицилат натрия ($C_7H_5O_6SNa$) – 20;
- медный купорос ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) – 40;
- оксид кремния (SiO_2) – 0-2.

и электролит никелирования следующего состава, г/дм³:

- пирофосфат калия ($K_2P_2O_7$) – 160;
- хлорид аммония (NH_4Cl) – 20;
- сульфат никеля ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$) – 40;
- тетраборнокислый натрий ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) – 3;
- оксид кремния (SiO_2) – 0-2.

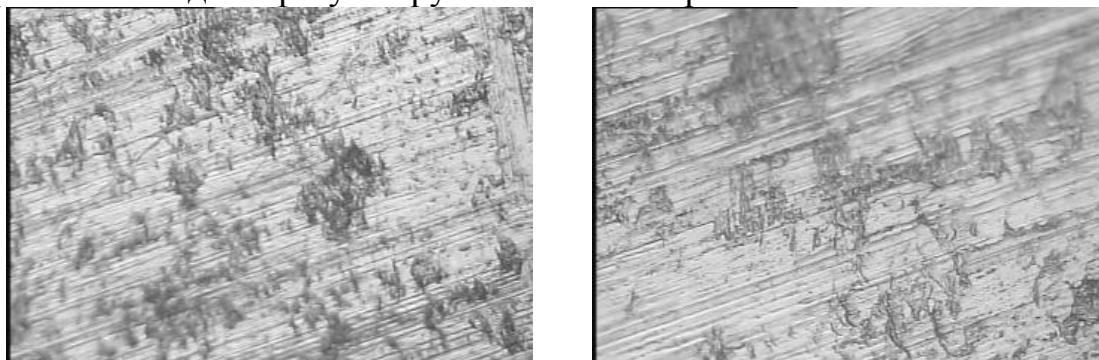
Все компоненты электролитов растворялись в дистиллированной воде при постоянном перемешивании, после чего последовательно смешивались в указанном порядке. Затем, при постоянном перемешивании, добавлялась дистиллированная вода до необходимого

объема. Навеска оксида кремния (IV) для обеспечения равномерного распределения частиц в объеме электролита вводилась в смесь при включенной мешалке перед погружением образцов.

Подготовка поверхности образцов алюминия и алюминийсодержащих сплавов включала обезжиривание их поверхности ацетоном с последующим промыванием в дистиллированной воде; взвешивание на лабораторных электронных весах Ohaus Pioneer PA214C с погрешностью $\pm 0,0001$ г и травление, необходимое для удаления оксидной пленки, в течение 10 секунд при температуре 70°C в растворе следующего состава, г/дм³:

- гидроксид натрия (NaOH) – 10;
- нитрат натрия (NaNO₃) – 5;
- карбонат натрия (NaCO₃) – 12.

После травления образцы тщательно промывались в дистиллированной воде и сразу погружались в электролит.

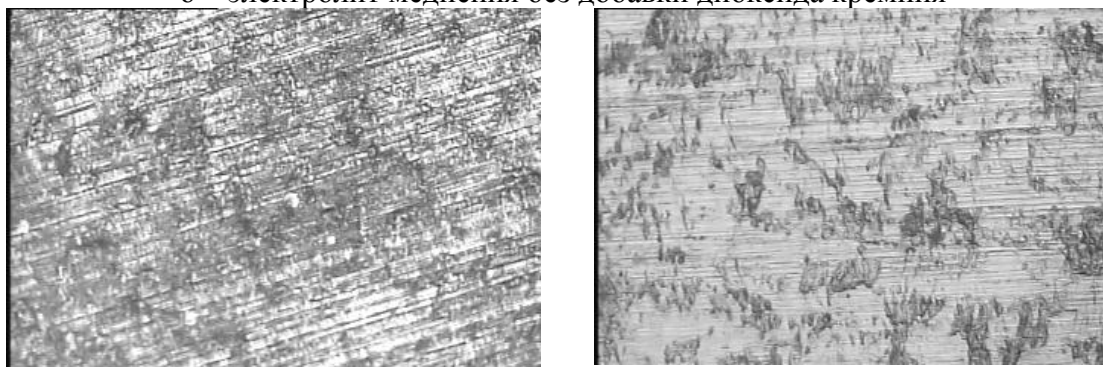


а

б

Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности алюминия при полном погружении образцов в пирофосфатный электролит меднения без добавки и добавкой диоксида кремния:

- а – электролит меднения с добавкой диоксида кремния 1 г/л,
- б – электролит меднения без добавки диоксида кремния



а

б

Рисунок 2 – Микрофотографии поверхности алюминия при полном погружении образцов в пирофосфатный электролит никелирования без добавки и с добавкой диоксида кремния 1 г/л:

- а – электролит меднения с добавкой диоксида кремния 1 г/л;
- б – электролит меднения без добавки диоксида кремния

По окончании заданного времени коррозионного испытания с поверхности образцов удалялись продукты коррозии химическим методом по ГОСТ 9.907 в растворе азотной кислоты ($300 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ плотностью $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$ на 1 дм^3 раствора) в течение 10 с при температуре $18\text{-}20^\circ\text{C}$ [1]. Процесс удаления продуктов коррозии контролировался визуально. Затем образцы промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались, после чего проводилась изучение и микрофотографирование поверхности образцов на металлографическом микроскопе МКИ-2М-1 Планар в диапазоне увеличения 125-1000 раз. Микрофотографии поверхности образцов чистого алюминия после выдержки в электролитах с добавкой и без добавки частиц оксида кремния приведены на рисунках 1, 2. Кроме того, была проведено определение изменения массы образцов до и после коррозионных испытаний, при этом площадь поверхности образца определялась до погружения его в электролит.

В результате проведенных исследований коррозионной стойкости алюминия и алюминийсодержащих сплавов (АМГ и ЦАМ) в пирофосфатных электролитах меднения и никелирования в присутствии ультрадисперсных частиц оксида кремния SiO_2 и без него было установлено, следующее.

1 При полном и переменном погружении алюминия и алюминийсодержащих сплавов в пирофосфатные электролиты меднения и никелирования наблюдается относительно высокая коррозионная активность. При этом пирофосфатные электролиты никелирования менее коррозионно агрессивны электролитов меднения.

2 Наиболее устойчивыми являются образцы из чистого алюминия. Скорость разрушения сплава АМГ несколько выше, чем сплава ЦАМ, как в фоновых растворах электролитов без ионов металла, так и в аналогичных растворах с ионами никеля и меди, восстанавливаемых на поверхности алюминия и различных алюминийсодержащих сплавах.

3 Ультрадисперсные частицы оксида кремния SiO_2 , в диапазоне концентрации 1-2 г/л оказывают некоторое стабилизирующее воздействие на коррозионную стойкость, как алюминия, так и исследованных образцов алюминийсодержащих сплавов (АМГ и ЦАМ) в пирофосфатных электролитах меднения и никелирования, однако механизм стабилизирующего воздействия требует дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1 Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий, магний и их сплавы. Методы ускоренных коррозионных испытаний: ГОСТ 9.913–90. – Введ. 01.01.1992. – Минск: Межгос. совет по стан-

дартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2004. – 21 с.

УДК 544.6.018.47-039.6

Е.М. Мороз асп.; А.А. Черник доц., канд. хим. наук;
И.М. Жарский проф., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЦИНКОВАНИЯ И ПРОМЫВНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Развитие современных технологий обработки поверхности и нанесения гальванических покрытий не всегда соответствует развитию технологий утилизации и регенерации рабочих растворов. Применение технологий, использующих отстаивание, электрокоагуляцию, ионообменные фильтры является достаточно громоздкими, сложными в монтаже, требует значительных эксплуатационных затрат на расходные материалы, приводит к значительным затратам воды, образованию большого количества гальванических шламов [1]. С другой стороны, отработанные электролиты можно перерабатывать для регенерации ценных компонентов, таких как Zn (II). Возврат металла позволит снизить нагрузку на очистные сооружения, вернуть в производство ценные продукты, в некоторой степени решить проблемы ресурсосбережения и импортозамещения. Наиболее эффективным методом восстановления цинка из отработанных растворов как по реализации в гальваническом производстве, так и в аппаратурном исполнении является электролиз [2–4].

В связи с этим промышленная переработка отработанных электролитов цинкования и промывных вод ванны улавливания с последующим извлечением цинка является актуальной задачей.

В качестве объекта исследования был взят отработанный электролит цинкования, применяемый на РУП «МТЗ», следующего состава, г/л:

$ZnCl_2$ – 40–50

NH_4Cl – 190–200

блескообразователь А – 30–40

блескообразователь В – 5–15

блескообразователь С – 5–15.

Извлечение ионов металла осуществляли в двухкамерной ячейке с катионообменной мембраной КМ-40. В качестве анолита использовали раствор Na_2SO_4 , католита – отработанный электролит цинкования. В качестве материала катода использовали электроосажденный цинк, анода – графит.

Извлечение цинка проводили циклами в гальваностатическом режиме при ступенчатом снижении плотности тока с $1,2 \text{ А/дм}^2$ до $0,1 \text{ А/дм}^2$ и комнатной температуре. Корректировку значений pH осуществляли раствором HCl до значений 5–5,5. Остаточную концентрацию ионов металла в исследуемом растворе определяли гравиметрическим и титрометрическим методами.

Для подбора материала катода проводили поляризационные измерения (рисунок 2). В качестве материала катода использовали электроды из графита, стали, электрохимически осажденного цинка. Было установлено, что материал электрода не оказывает значительного влияния на ход катодного процесса. Бестоковые потенциалы на данных электродах составляют: $0,378 \text{ В}$, $-0,271 \text{ В}$, $-0,746 \text{ В}$ соответственно для графита, стали, электрохимически осажденного цинка. Катодный процесс на графите протекает с меньшей поляризацией $E = -0,828 \text{ В}$, на стали и цинке осаждение металла наблюдается при $E = -0,938 \text{ В}$ и $E = -0,934 \text{ В}$ соответственно. По прошествии некоторого времени электролиза поверхность электрода покрывается слоем цинка, вид материала основы полностью нивелируется.

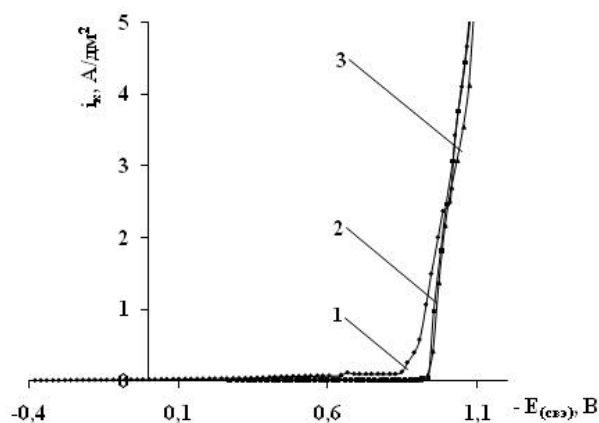


Рисунок 2 - Потенциостатические поляризационные кривые в отработанном электролите цинкования для различных материалов катода

Исходя из поляризационных кривых предельный ток диффузии Zn^{2+} составляет $2,5 \text{ А/дм}^2$. Область плотностей тока, где цинк осаждается в виде компактного осадка, находится до $1,2 \text{ А/дм}^2$ (рисунок 2).

В процессе электролиза наблюдалось снижение выхода по току цинка, что обусловлено уменьшением концентрации катионов металла в объеме раствора и увеличением скорости выделения водорода в течение всего эксперимента. Для поддержания приемлемого выхода по току металла, плотность тока в процессе электролиза постепенно

снижали до 0,1 А/дм². Металл осаждался в виде мелкокристаллического, компактного, плотносцепленного с поверхностью осадка.

В ходе эксперимента рассчитывалась степень извлечения цинка. В процессе проработки электролита степень извлечения металла достигала 40 %. Значение параметра с течением времени снижалось, ввиду уменьшения концентрации Zn²⁺ и снижения плотности тока.

В работе установлено, что применение мембранного электролиза при постепенном снижении плотности тока позволяет эффективно извлекать цинк из отработанного электролита цинкования. Как следует из полученных данных, за 13 ч электролиза, с количеством пропущенного электричества около 30 А·ч/л, происходит снижение концентрации цинка с 24,84 г/л до 1,31 г/л, при этом расход электроэнергии составляет 62,89 кВт·ч/кг.

ЛИТЕРАТУРА

1 Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. – М.: Глобус, 1998. 302 с.

2 Виноградова А.В., Кладити С.Ю., Виноградов С.С. Регенерация цинка из ванны улавливания после цинкования в серноокислом, цинкатном и аммиакатном электролитах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. № 2. С.49 – 56.

3 Тураев Д.Ю. Опыт применения метода мембранного электролиза в гальваническом производстве на участке цинкования и кадмирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2006. № 3. С.28 – 33.

4 Тураев Д.Ю. Извлечение катионов тяжелых металлов из кислых растворов методом мембранного электролиза // Химия и химическое производство. 2008. № 3. С. 59 – 64.

УДК 621.785

Галынская Н.А., ст. науч. сотр., канд. техн. наук;

Кухарева Н.Г., доц. канд. техн. наук,

Петрович С.Н., ст. науч. сотр.; Стасевич Г.В., ст. науч. сотр.

(БНТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАСЫЩАЮЩИХ СРЕД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОБОРИСТЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Соблюдение требований экологической безопасности производства и окружающей среды при нанесении гальванических покрытий влечет за собой значительные экономические затраты. Кроме того, для сложнопрофильных изделий весьма проблематичным является достижение равномерности наносимых гальванических покрытий. Поэтому

актуальным является исследование возможности их замены на более экологически безопасные, экономически и технологически целесообразные покрытия, в частности, термодиффузионные боридные, характеризующиеся высокой твердостью и износостойкостью в различных условиях трения и износа, коррозионной стойкостью в различных жидких и газовых агрессивных средах, повышенной окалинстойкостью, в частности, на воздухе до 800 °С, а также горячей твердостью до 600°С.

Нами разработаны новые синтезированные порошковые среды для борирования высокой насыщающей способности, получаемые методом внепечной металлотермии по принципу процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Источником насыщающего элемента являлся оксид бора (B_2O_3), восстановителем - порошок алюминия. В качестве балластной добавки (инертного разбавителя) использовали оксиды алюминия и циркония, назначение которых - поглощение части тепла и улучшение технологических свойств порошковых сред. Для получения сред заданной активности и легирования получаемых покрытий в исходную шихту при приготовлении смеси вводили оксид железа, порошок железа, оксиды хрома, никеля, молибдена, вольфрама и меди.

Составы насыщающих сред и характеристики диффузионных слоев, формирующиеся из них на стали 20, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние состава порошковых сред на толщину, микротвердость и соотношение фаз в боридных слоях, формирующихся на стали 20 при $T=950$ °С в течение 4 ч

№	Состав реакционной смеси (% масс.)	Фазовый состав и толщина слоя, мкм			Микротвердость, МПа	
		общая	FeB	Fe ₂ B	FeB	Fe ₂ B
1	2	3	4	5	6	7
1	22% Al_2O_3 + 15% Cr_2O_3 + 26% B_2O_3 + 28% Al + 6% NiO + 3% ZrO_2 Источники бора: CrB₂, Ni₄B₃, AlB₁₂	200	60	60	12900-18900	11700-16800
2	25% Al_2O_3 + 15% Cr_2O_3 + 25% B_2O_3 + 27% Al + 5% Ni + 3% ZrO_2 Источники бора CrB₂, Ni₄B₃, AlB₁₂	240	60-80	180-160	10200-18900	11700-17800
3	8% Al_2O_3 + 9% Cr_2O_3 + 23% B_2O_3 + 22% Al + 10% Ni + 25% Fe + 3% ZrO_2 Источники бора: CrB₂, Ni₄B₃	140-160	0	140-160	-	10600-15100
4	12% Al_2O_3 + 9% Cr_2O_3 + 23% B_2O_3 + 22% Al + 6% CuO + 25% Fe + 3% ZrO_2 Источники бора: FeB, CrB	140-160	0	140-160	-	11700-18900

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
5	24% Al ₂ O ₃ + 15% Cr ₂ O ₃ + 25% B ₂ O ₃ + 28Al + 5% WO ₃ + 3% ZrO ₂ Источники бора: CrB, AlB₁₂	240	40	200	15100-17800	10200-18900
6	24% Al ₂ O ₃ + 15% Cr ₂ O ₃ + 25% B ₂ O ₃ + 28Al + 5% Fe ₂ O ₃ + 3% ZrO ₂ Источники бора: FeB, CrB, CrB₂, AlB₁₂	320	120-160	120-160	12900-15100	10000-18200
7	22% Al ₂ O ₃ + 15% Cr ₂ O ₃ + 26% B ₂ O ₃ + <u>6% CuO + 28%</u> <u>Al + 3% ZrO₂</u> Источники бора: CrB₂, AlB₁₂	380-400	220-300	80-180	12900-20100	13100-20100
8	24% Al ₂ O ₃ + 15% Cr ₂ O ₃ + 25% B ₂ O ₃ + <u>28Al + 5%</u> <u>MoO₃ + 3% ZrO₂</u> Источники бора: CrB₂, AlB₁₂	260-320	120	140-200	11700-21400	13800-18900

Металлографические и дюротметрические исследования диффузионных слоев из разработанных смесей показали их аномальность. Во-первых, по толщине боридные слои, образованные в разработанных смесях, в 1,2-1,8 раз превосходят слои, полученные в традиционных алюмотермических смесях и смесях на основе карбида бора.

Во-вторых, микротвердость на границе фаз практически не изменяется, оставаясь на уровне значения высшего борида, (таблица 1), а в некоторых случаях (смеси № 7-8) в области низкобористой фазы (по центру слоя) она даже повышается до 20000-21400 МПа.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что содержание бора (до 35 мас.%) в слоях, сформированных из разработанных смесей, превышает его содержание, в высшем бориде FeB, составляющее 16,2 мас.%.

Многолетняя практика исследования в области ХТО свидетельствует о том, что высшим боридом, образующимся в диффузионном слое при термодиффузионном борировании, является борид FeB. Однако, анализ литературных данных показывает, что все переходные металлы, близкие к железу в периодической системе элементов, образуют с бором металлоподобные фазы, содержащие более 50 ат. % бора, в частности дибориды – фазы типа MeB₂. Кроме того, проведенные белорусскими учеными исследования [1] экспериментально полученных железобористых сплавов, содержащих от 2 до 38,7 вес. % бора, доказали возможность образования в системе Fe-B соединения FeB₂ – диборида железа, обладающего твердостью более 20000 МПа.

По теории чистой или атомной диффузии при формировании диффузионного слоя вначале должны возникать фазы низшего состава

ва, затем среднего и, наконец, высшего в соответствии с полной диаграммой состояния. Имеющийся обширный теоретический и экспериментальный материал, основанный на применении прецизионных методов исследования фазового и химического состава диффузионного слоя, убеждает нас в том, что во многих случаях образование диффузионного слоя не подчиняется равновесным условиям, а протекает прерывисто и может начаться с образования фазы высшего или среднего состава. Структура диффузионного слоя в этом случае не является равновесной. С возникновением теории о неравновесных системах появилась возможность влиять на структуру и свойства диффузионных слоев за счет изменения динамики самого процесса насыщения. Изменяя состав насыщающей среды введением дополнительных компонентов, можно воздействовать на систему и тем самым изменять кинетику диффузионных процессов.

Очевидно, введение в насыщающую среду для борирования чистых металлов и их оксидов при протекании металлотермической реакции приводит к образованию сложных композитов и появлению дополнительных источников бора (таблица 1), что в свою очередь приводит к усложнению диффузионных потоков. Кроме этого, следует отметить, как установлено в наших исследованиях, что при протекании металлотермических реакций температура в реакционной среде повышается до 2000 °С. В современной теории о строении материи [2] показано, что атомы способны объединяться в ранее неизвестные нам комплексы, названные нанокластерами, которые формируются в открытых нелинейных системах, получающих достаточное количество энергии из внешнего источника, участвуют в появлении новых свойств материи.

В диффузионном же слое происходят внутренние процессы, такие, как изменение растворимости диффундирующих элементов, повышение плотности дефектов кристаллического строения, образование зон повышенной концентрации легирующих элементов, влияющих на подвижность бора. Многообразие физико-химических механизмов реализации структурных состояний насыщаемого металла приводит к появлению новых, неожиданных эффектов и изменению устойчивости системы.

По-видимому, указанное выше неравновесное состояние насыщающей и формирующейся систем и приводит к формированию аномальных боридных структур.

Таким образом, в представленной части работы разработаны порошковые композиты на основе боридов железа и тугоплавких металлов, насыщение из которых позволило получить на поверхности угле-

родистой стали 20 диффузионные покрытия на основе бора, отличающиеся большей толщиной, нетрадиционным характером распределения микротвердости, повышенной атмосферостойкостью и значительно меньшей скальваемостью а также большим количеством бора по сравнению с покрытиями, получаемыми из ранее известных порошковых сред. Изготовлены опытные партии порошковых композиций. Разработанная порошковая среда для двухфазного борирования на сумму 47,52 млн. рублей передана в рамках х/д работ РУП "Гомельский завод сельскохозяйственного машиностроения "Гомсельмаш" для упрочнения деталей комбайнов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ворошнин, Л.Г. Структура сплавов системы Fe – В / Л.Г. Ворошнин [и др.] //Металловедение и термическая обработка металлов. – 1970. - № 9. – С 14 -17.

2 Иванов, В.С. От наноматериалов к интеллектуальным материалам /В.С. Иванов, Г.Э. Фолманис // Металлургия машиностроения. – 2007. - № 1.

УДК 621

В.В. Поплавский, В.Г. Матыс (БГТУ, г. Минск)

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ

В связи с ужесточающимися требованиями к охране окружающей среды следует ожидать все большего замещения гальванических технологий нанесения металлических покрытий на технологии альтернативные, в частности, использующие вакуумное осаждение металлов [1]. Несмотря на невысокую производительность вакуумных методов получения покрытий, можно ожидать их распространения в области наиболее проблемных гальванических технологий, таких как хромирование. При этом наиболее качественные покрытия формируются методами, в которых вакуумное осаждение металлов сочетается с ионным облучением поверхности ускоренными ионами, которые перемешивают атомы осаждаемого металла с атомами подложки, что позволяет получать адгезионно прочные покрытия.

В данной работе представлены результаты исследований, направленных на разработку альтернативного гальваническому методу формирования коррозионно-стойких защитных покрытий посредством ионно-ассистируемого осаждения металлов. Отличительной особенностью предложенного метода осаждения является использование в качестве ассистирующих ионов осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами по-

верхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Получаемые слои отличаются повышенной адгезией к подложке по сравнению с покрытиями, формируемыми вакуумным осаждением металлов [2].

В качестве подложек выбраны основные конструкционные материалы: углеродистая сталь Ст3, нержавеющая сталь 1X18H9T, алюминий марки А7 и алюминиевый сплав марки Д16. Формирование покрытий осуществлялось путем ионно-ассистируемого осаждения хрома, молибдена, цинка, циркония, никеля, ванадия, кадмия и свинца. Предварительная подготовка образцов включала механическую полировку подложек с использованием абразивной полировальной пасты «Полихим-ЭКО-ГОИ» ППМК-ЛР, промывку и обезжиривание в этаноле. Формирование покрытий осуществлялось при ускорении ассистирующих ионов металлов напряжением 10 кВ. По данным спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния содержание осажденных металлов в покрытиях составляет $\sim 1-3 \cdot 10^{16}$ см⁻², толщина формируемых слоев ~ 100 нм. Испытания на коррозионную устойчивость проводились методом поляризационных кривых в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве коррозионной среды использовались растворы: 3%-ый NaCl и 1М HCl. Поляризационные кривые снимались при скорости развертки потенциала 0,2 мВ/с.

Осаждение Cr, Mo, Zn, Zr, V, Cd и Pb как на алюминий, так и на сталь приводит к подавлению катодного процесса восстановления водорода и к снижению токов коррозии по сравнению с немодифицированными образцами (рисунок 1, таблицы 1, 2).

Таблица 1 – Потенциалы и токи коррозии исследуемых образцов в 3%-м NaCl

Образец	E_{corr} , В	j_{corr} , мА/см ²	Образец	E_{corr} , В	j_{corr} , мА/см ²
Al	-0,65	$1,6 \cdot 10^{-4}$	1X18H9T	-0,21	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Cr\Al	-0,56	$6,3 \cdot 10^{-5}$	Cr\1X18H9T	-0,22	$5,97 \cdot 10^{-6}$
Mo\Al	-0,75	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Mo\1X18H9T	-0,19	$7,8 \cdot 10^{-6}$
Zn\Al	-0,69	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Zn\1X18H9T	-0,55	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Zr\Al	-0,71	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Ni\1X18H9T	-0,11	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Ni\Al	-0,62	$3,6 \cdot 10^{-3}$	Ст3	-0,55	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Д16	-0,67	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Cr\Ст3	-0,57	$5,6 \cdot 10^{-3}$
Cr\Д16	-0,62	$1,12 \cdot 10^{-4}$	Mo\Ст3	-0,56	$6,3 \cdot 10^{-3}$
Mo\Д16	-0,56	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Zn\Ст3	-0,47	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Zn\Д16	-0,72	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Zr\Ст3	-0,61	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Zr\Д16	-0,54	$6,3 \cdot 10^{-4}$	Ni\Ст3	-0,39	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Ni\Д16	-0,60	$8,7 \cdot 10^{-3}$			

Данные металлы характеризуются невысокой каталитической активностью в реакции выделения водорода (таблица 3). Анализ токов коррозии (таблицы 1, 2) показывает, что снижение коррозионного то-

ка не зависит от природы осаждаемого металла. По-видимому, снижение токов коррозии после осаждения этих металлов обусловлено в основном изменением микроструктуры (аморфизацией) поверхности в результате ионно-лучевой обработки.

Осаждение никеля и платины на поверхность алюминия и алюминиевого сплава Д16 приводит ускорению катодного процесса восстановления водорода и к значительному (в 10 и более раз) возрастанию плотности токов коррозии (рисунок 1; таблицы 1, 2). Данные металлы отличаются высокой активностью в реакции катодного выделения водорода (таблица 3). Осаждение никеля на стальные образцы приводит к незначительному (в 3–4 раза) снижению токов коррозии. Активность Ni и Fe в реакции выделения водорода примерно одинакова (таблица 3).

Таблица 2 - Потенциалы и токи коррозии исследуемых образцов в 1М НСl.

Образец	E_{corr} , В	j_{corr} , мА/см ²	Образец	E_{corr} , В	j_{corr} , мА/см ²
Al	-0,82	$8,6 \cdot 10^{-2}$	Д16	-0,77	2,0
V\Al	-0,81	$9,0 \cdot 10^{-3}$	Mo\Д16	-0,82	$3,6 \cdot 10^{-2}$
Pt\Al	-0,76	9,4	Zn\Д16	-0,73	0,59
Zr\Al	-0,81	$4,4 \cdot 10^{-2}$	Zr\Д16	-0,77	0,29
			Cd\Д16	-0,81	$4,8 \cdot 10^{-2}$
			Pb\Д16	-0,81	0,64

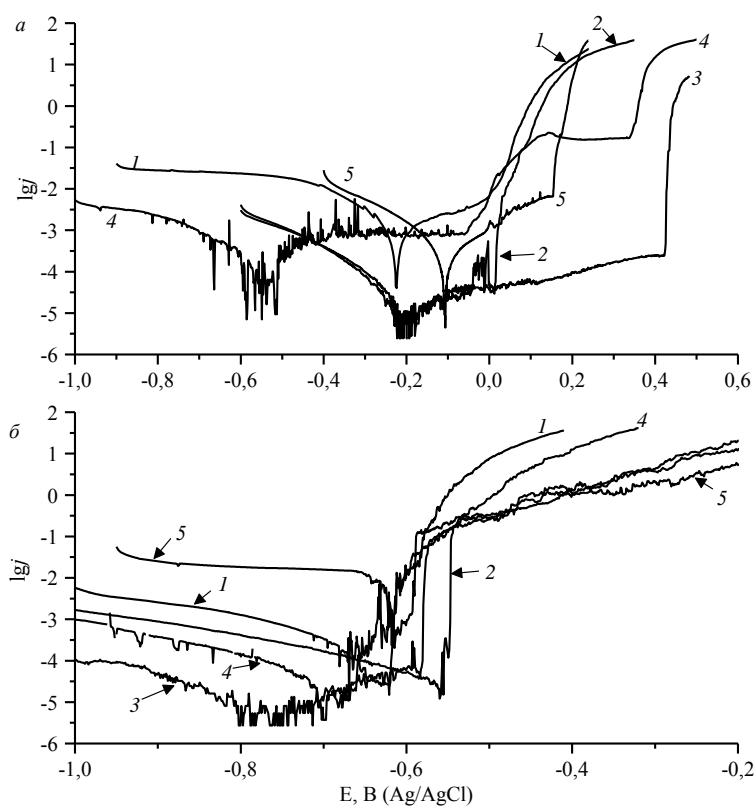


Рисунок 1 – Поляризационные кривые исследуемых образцов: а – алюминия А7; б – нержавеющей стали 1Х18Н9Т в 3% NaCl: 1 – без покрытия, и с покрытиями, полученными осаждением: 2 – Cr; 3 – Mo; 4 – Zn; 5 – Ni

Таблица 3 – Плотности тока обмена реакции катодного выделения водорода на различных металлах

Металл	j_0 , мА/см ²	Металл	j_0 , мА/см ²
Al	$\sim 10^{-5}$ [3]	Zr, V	$\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ [5]
Fe	$\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ [3]	Ni	$\sim 10^{-2}$ [3]
Cr, Mo	$\sim 10^{-4}$ [3, 4]	Pt	~ 1 [3]
Zn	$\sim 10^{-7} - 10^{-8}$ [3]	Cd, Pb	$\sim 10^{-8} - 10^{-9}$ [3]

Таким образом, установлено, что ионно-ассистируемое осаждение на стали, алюминий и его сплав металлов с низкой активностью в реакции катодного выделения водорода (Cr, Mo, Zn, Zr, V, Cd, Pb) приводит к повышению коррозионной устойчивости, тогда как осаждение металлов с высокой активностью (Ni, Pt) – к снижению коррозионной устойчивости алюминия и практически незначительно повышает устойчивость стали. Повышение коррозионной устойчивости обусловлено, по-видимому, изменением микроструктуры поверхности в результате воздействия ускоренных ионов в процессе нанесения покрытий. Наибольшее снижение токов коррозии (более чем в 100 раз) наблюдалось для нержавеющей стали, а наименьшее (в 2–4 раза) для углеродистой стали.

ЛИТЕРАТУРА

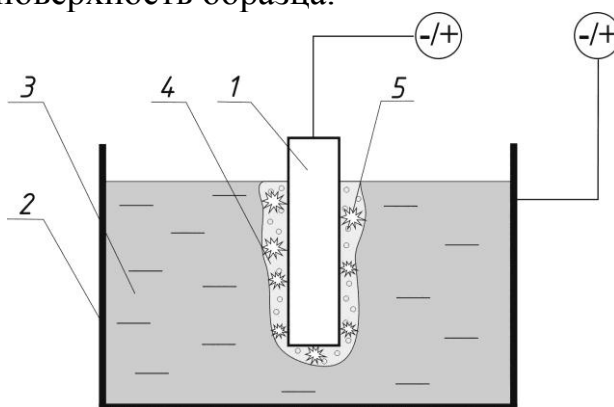
- 1 Navinsek B., Panjan P., Milosev I. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes // *Surface and Coatings Technology*. – 1999, Vol. 116–119. – P. 476–487.
- 2 Adhesive and corrosion-resistant zirconium oxide coatings on stainless steel prepared by ion beam assisted deposition / H. Nasuyama [et al.] // *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B*. – 1997. – Vol. 127–128. – P. 827–831.
- 3 Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
- 4 Popic J. P., Drazic D. M. Electrochemistry of active chromium. Part III. Effects of temperature. / *J. Serb. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 68. – P. 871–881.
- 5 Jacksic M. M., Volcano plots along the periodic table, their causes and consequences on electrocatalysis for hydrogen electrode reactions / *J. of New Materials for Electrochemical Systems*. – 2000. – Vol. 3. – P. 167–182.

ПРИМЕНЕНИЕ КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ СТАЛИ

Электролитно-плазменная обработка (ЭПО) является относительно новой технологией инженерии поверхности, которая включает в себя как анодные процессы (такие как очистка, полирование, создание окисных пленок и т.п), так и катодные процессы (например, термическая и химико-термическая обработка, очистка и т. д.).

ЭПО имеет электрохимическую природу аналогичную гальваническим процессам. Однако применяемое рабочее напряжение во всех технологических процессах ЭПО значительно выше, чем в обычных гальванических технологиях.

Двухфазная система электрод-электролит, возникающая при обычном электролизе превращается в четыре составляющих: электрод, парогазовая оболочка (ПГО), газовый электрический разряд и электролит (рисунок 1). В канале электрического разряда образуется низкотемпературная плазма, оказывающая химическое и термическое воздействие на поверхность образца.



1 – деталь (анод или катод); 2 – ванна; 3 – электролит;
4 – парогазовая оболочка; 5 – электрический разряд

Рисунок 1 – Схема электролитно-плазменной обработки

Типичная зависимость плотности тока от рабочего напряжения и полярности детали (вольт-амперная характеристика) процесса ЭПО представлена на рисунке 2. На характеристике можно выделить три характерных зоны независимо от полярности детали: 0-1к, 0-1а - электрохимический процесс электролиза в жидком электролите; 1к-2к, 1а-2а – переходной (коммутационный) процесс с периодическим образованием парогазовой оболочки за счет кипения электролита у поверхности детали; 2к-3к, 2а-3а – зона устойчивого пленочного ки-

пения электролита с образованием стабильной ПГО. Для технологического применения обычно используются режимы в зоне 2-3.

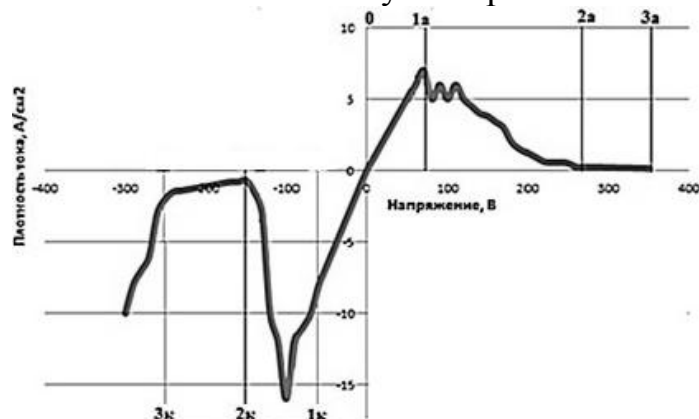


Рисунок 2 – Зависимость плотности тока от рабочего напряжения и полярности детали

Для определения возможности нанесения металлических покрытий на изделия в катодном процессе ЭПО были проведены исследования по нанесению цинка и никеля на плоские образцы из стали Ст3. В качестве электролитов использовались сульфаты металлов, формирующих гальванические покрытия (цинка и никеля). Разработанная схема нанесения покрытий представлена на рисунке 3. Обрабатываемое изделие 2 закрепляется над поверхностью бака с электролитом и подключается к отрицательному полюсу источника питания 1. Электролит из бака 6 с помощью циркуляционного насоса 7 прокачивается через спрейер 3 и направляется на поверхность заготовки-катода. В спрейере находится электрод 5, подключенный к положительному полюсу источника питания.

Положительно поляризованный электролит, выходя из спрейера, создает на поверхности заготовки-катода парогазовую оболочку, в которой одновременно протекают два процесса: электролиз в жидкой среде за счет разности потенциалов между заготовкой (катодом) и рабочей ванной (анодом) и возникновение электрических разрядов в парогазовой оболочке вокруг поверхности заготовки, за счет чего происходит формирование электролитной плазмы. Эти особенности процесса катодной ЭПО обеспечивают высокую адгезию наносимого гальванического покрытия. Установлено, что прочное соединение покрытия с основой достигается за счет электрических разрядов в электролитной плазме, которые приводят к локальному нагреву микрочастиц детали и осажденного покрытия выше температуры плавления и получению сплава материала детали и покрытия. В результате образуется плавный переход от материала детали к материалу покрытия без переходной зоны, в отличие от традиционного гальванического покрытия.

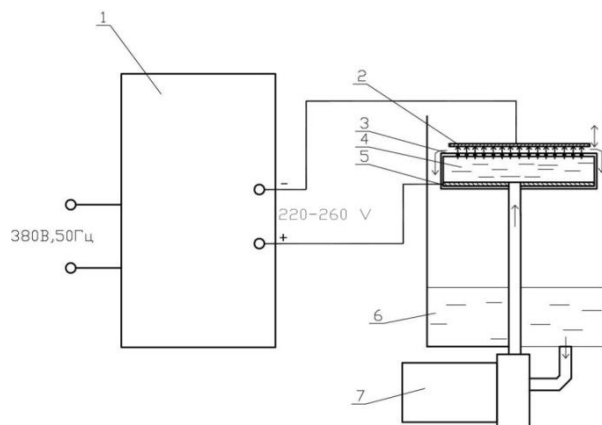


Рисунок 3 – Схема нанесения гальванических покрытий на плоские образцы в режиме катодной ЭПО

Проведенные микроструктурные исследования полученных цинковых и никелевых покрытий, позволили установить, что в зависимости от технологических параметров обработки толщина наносимого покрытия может достигать 30...40 мкм.

В результате экспериментальных исследований установлены зависимости, характеризующие влияние температуры электролита (рисунок 4) и рабочего напряжения (рисунок 5) на скорость нанесения гальванических цинковых покрытий.

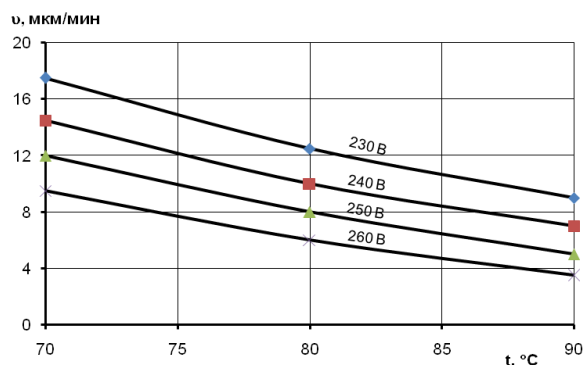


Рисунок 4 – Влияние температуры электролита на скорость нанесения гальванических цинковых покрытий

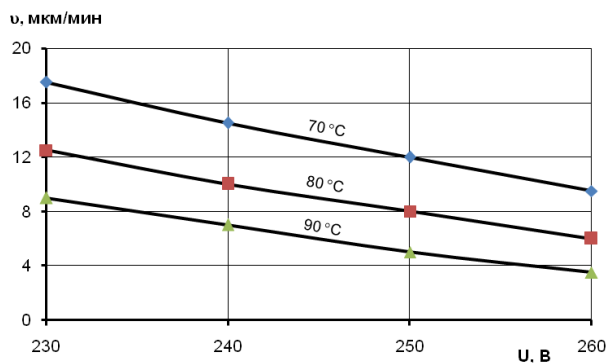


Рисунок 5 – Влияние рабочего напряжения на скорость нанесения гальванических цинковых покрытий

Из полученных зависимостей видно, что производительность процесса нанесения покрытий повышается при снижении температуры электролита и при снижении рабочего напряжения. Повышение скорости нанесения покрытий при снижении температуры электролита происходит из-за уменьшения парообразования в парогазовой оболочке, что обеспечивает уменьшение её толщины. Уменьшение толщины парогазовой оболочки приводит к повышению плотности рабочего тока и, соответственно, производительности процесса нанесения покрытий.

Установлено, что формирование качественных покрытий возможно в следующих диапазонах технологических параметров: концентрация электролита – 16...24 %, температура электролита – 75...90 °С, рабочее напряжение – 200...260 В, продолжительность обработки – 30...90 сек.

Исследование технологических особенностей разработанного метода позволило сделать вывод о том, что наиболее перспективной областью его применения является нанесение гальванических покрытий на поверхности плоских и цилиндрических профилей бесконечной длины, получаемых прокаткой и волочением и требующих защиты от коррозии. В частности метод может быть использован для нанесения покрытий на поверхность катанки, ленты, листа, проволоки, прутка, арматуры и др.

УДК 674.055

П.В. Рудак, доц., канд техн. наук;
Д.В. Куис, зав. кафедрой, канд. техн. наук;
О.Ю. Пискунова, инж.; О.Г. Рудак, ассист.; магистр техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

МЕТОДИКА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ РЕЖУЩИХ ПЛАСТИН С ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ПРИ ФРЕЗЕРОВАНИИ ПЛИТНЫХ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

При разработке составов эффективных вакуумно-плазменных покрытий дереворежущего инструмента, следует учитывать особые условия его эксплуатации, в частности величины усилий, действующих на поверхностях режущего клина. Эти усилия могут быть рассчитаны по известным аналитическим соотношениям теорий резания древесины и древесных материалов. Точность данных расчетов решающим образом зависит от достоверности констант, в том числе и коэффициентов трения.

Многочисленные особенности процесса резания древесных материалов значительны и уникальны – не могут быть всецело воссозданы на испытательных машинах для исследования триботехнических характеристик по стандартным методикам (например, по схеме возвратно-поступательного движения контактирующих тел на трибометре). Таким образом, коэффициент трения следует устанавливать по результатам экспериментальных исследований в условиях реального процесса резания. Такие данные отсутствовали.

Цель работы – разработать методику и экспериментальную установку, позволяющие в реальных условиях фрезерования в широких диапазонах параметров режима резания установить коэффициенты трения, характеризующие процесс обработки ДСтП инструментом, оснащенным ножами из вольфрамокобальтового твердого сплава с вакуумно-плазменными покрытиями.

На рисунок 1 представлена схема сил на лезвии ножа фрезы в процессе резания.

Заменим эпюру нормальных давлений в зоне передней поверхности лезвия сосредоточенной силой N и векторно прибавим к ней силу трения T (рисунок 1).

Полученную силу F спроецируем на направление V_e скорости главного движения и на нормаль к нему. Получим следующие силы:

F_{xn} – касательную силу резания по передней поверхности; F_{zn} – нормальную силу резания по передней поверхности.

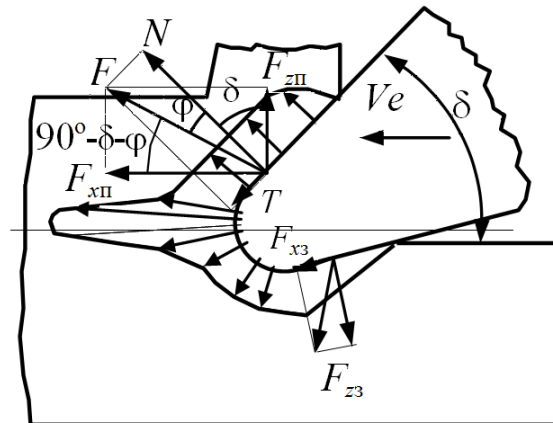


Рисунок 1 - Схема сил на лезвии ножа фрезы в процессе резания

Радиальная составляющая силы резания находится путем следующих рассуждений. Силы N и F образуют между собой угол трения φ ($\varphi = \arctg \mu$, где μ – коэффициент трения древесины по передней грани) [1]. При этом силы F_{zn} и F_{xn} связаны между собой следующим уравнением:

$$F_{zn} = F_{xn} \operatorname{tg}(90^\circ - \delta - \varphi), \quad (1)$$

где δ – угол резания.

Обращаясь к силам резания на задней грани, можно получить касательную силу резания по задней поверхности F_{xz} и нормальную силу резания по задней поверхности F_{z3} . Так как упругопластическое деформирование поверхности резания задней гранью невелико (на величину радиуса округления режущей кромки, то есть не более 0,06 мм) [2], можно рассматривать касательную силу по задней грани как силу трения:

$$F_{xz} = f \cdot F_{z3}, \quad (2)$$

где f – коэффициент трения по задней поверхности лезвия.

При обработке ДСтП фрезерованием образуется крупковидная стружка. Характер стружкообразования практически не зависит от толщины стружки. Трение стружки такого вида по передней поверхности лезвия невелико, при этом износ лезвия происходит по задней поверхности с образованием характерной фаски износа. Качество обработанной поверхности и ресурс ножа определяются величиной фаски по задней грани.

В связи с этим, при исследованиях триботехнических свойств неперетачиваемых твердосплавных пластин с вакуумно-плазменными покрытиями, с целью разработки составов эффективных покрытий, целесообразно определять значение коэффициента трения задней поверхности лезвия и примыкающей к ней части режущей кромки.

Разработанная на кафедре материаловедения и технологии металлов БГТУ методика определения коэффициента трения f задней поверхности лезвия и примыкающей к ней части режущей кромки при фрезеровании ДСтП основывается на синхронном динамометрировании касательной и нормальной сил резания по задней поверхности лезвия в процессе фрезерования с нулевой высотой снимаемого припуска.

Отличительной особенностью методики является использование для исследований коэффициентов трения разработанной экспериментальной установки на основе современного деревообрабатывающего центра с числовым программным управлением и оснащенного двумя рабочими столами (рисунок 2).

На первом рабочем столе 5 реализуют процесс фрезерования заготовок ДСтП на промышленных режимах, что позволяет воссоздавать температурный и др. режим процесса реальной эксплуатации инструмента. В непосредственном продолжении заготовок первого стола 5 – на втором столе 6 размещают универсальный динамометр 3 с образцом обрабатываемой плиты. Применение современной тензометрической системы и математических методов фильтрации позволяет с

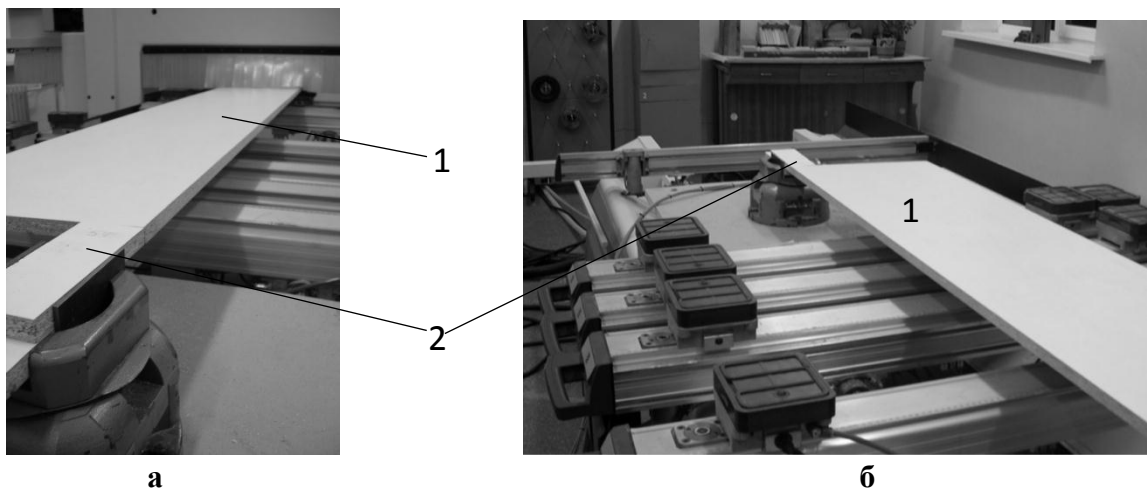
высокой точностью устанавливать действующие силы, которые используются для определения коэффициентов трения.



1 – notebook; 2 – операционный блок обрабатывающего центра с ЧПУ ROVER B 4.35; 3 – УДМ – 1200; 4 – вторичный преобразователь SONY; 5 – первый рабочий стол; 6 – второй рабочий стол

Рисунок 2 - Экспериментальная установка

Схема крепления заготовок на рабочих столах станка при проведении экспериментов представлена на рисунок 3. Заготовка ДСтП на первом рабочем столе станка 1 (рисунок 3, а.) устанавливается встык с заготовкой для динамометрирования 2 (рис. 3, б.)



1 – заготовка ДСтП на первом рабочем столе;
2 – заготовка ДСтП для динамометрирования

Рисунок 3 - Схема крепления заготовок на рабочих столах станка при проведении экспериментов

Динамометр УДМ с зафиксированной заготовкой 2 жестко закреплен на втором столе станка. Регистрирующий прибор – тензомет-

рическая измерительная система EX – UT10 с i.Link интерфейсом (SONY, Япония), опрашивает тензодатчики УДМ и позволяет определять действующие в зоне резания усилия по трем взаимно перпендикулярным направлениям, а также величину момента в горизонтальной плоскости [3].

Поскольку регистрирующий прибор выдает оцифрованные данные, то рационально использовать цифровые способы фильтрации сигналов. Для обработки сигнала от измерительной системы возможно применение фильтрация методом усреднения накопленных значений с накоплением 128 сэмплов с использованием цифрового запоминающего осциллографа ТЕКТРОНИХ TDS 2024В (США).

ЛИТЕРАТУРА

1 Любченко, В.И. Резание древесины и древесных материалов / В.И. Любченко. – М. : МГУЛ, 2002. – 310 с.

2 Бершадский, А.Л. Резание древесины / А.Л. Бершадский, Н.И. Цветкова. – Минск : Вышэйшая школа, 1975. – 304 с.

3 Рудак, П. В. Силовые показатели процесса обработки плитных древесных материалов концевым фрезерным инструментом / П. В. Рудак // Труды БГТУ. Сер. II. Лесная и деревообраб. пром-сть. – 2009. – Вып. XVII. С. 301–305.

УДК 674.055:621.934(043.3)

А.А. Гришкевич, доц., канд. техн. наук;

В.В. Чаевский, доц., канд. физ.-мат. наук;

В.Н. Гаранин, ст. препод., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);

А.К. Кулешов, зав. лаб., канд. физ.-мат. наук (БГУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО МЕТОДА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ НА НОЖАХ ДЕРЕВОРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

В настоящее время в Республике Беларусь в дереворежущем инструменте применяют только импортные дорогостоящие ножи, показатель периода стойкости которых при резании древесных композиционных материалов существенно уменьшается. При деревообработке значительную роль в разрушении лезвий твердосплавных ножей инструмента играют химические механизмы износа (коррозия и окисление) [1]. По мере роста температуры в режущем контакте инструмента продукты дерева разлагаются на множество химических соединений (до 213). Формирующиеся при резании химически активные продукты распада взаимодействуют с кобальтом, инициируя процессы выкрашивания зерен WC, а также окислительные процессы в зернах WC и

кобальтовой связке, в результате чего твердосплавное лезвие ножа быстро теряет свою остроту и режущую способность. Поэтому увеличение периода стойкости ножей как основного показателя ресурса работы дереворежущего инструмента является актуальной и экономически обоснованной задачей.

Одним из современных направлений в области модификации поверхности конструкционных материалов является нанесение на различные основы композиционных электролитических покрытий (КЭП) с углеродными наноматериалами (УНМ), среди которых выделяется Cr – КЭП с УНМ, показывающий высокие физико-механические и электрохимические свойства [2]. Однако, несмотря на высокую микротвердость (~ 1000 кгс / мм²), Cr – КЭП с УНМ имеют достаточно высокое значение коэффициента трения по стали Ст3 ($\sim 0,4 - 0,6$), что предполагает неэффективность данного типа покрытий на дереворежущем инструменте. В настоящее время сформированные с помощью метода конденсации вещества из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности (КИБ) покрытия на базе нитридов тугоплавких металлов (Ti, Mo, Zr, Cr), обладавая повышенной твердостью и износостойкостью, позволяют увеличить коррозионную и окислительную стойкость и, соответственно, улучшить эксплуатационные свойства инструмента при деревообработке [3]. Выбор этих нитридов металлов обусловлен тем, что во время трения они формируют плотные оксидные пленки, защищающие инструмент от окисления. Химико-термическая обработка (ХТО) поверхностных слоев твердых сплавов с целью их обогащения элементами N, C, B и др. также способствует образованию оксидных антифрикционных пленок [4]. Поэтому применение комбинации методов ХТО и КИБ для формирования износостойких покрытий представляет научный и практический интерес.

Целью данной работы была разработка технологических основ комбинированного метода ХТО и КИБ упрочнения лезвий ножей фирмы Leitz (Германия) хвостовых фрез и исследование периода стойкости ZrN-покрытий, сформированных методом КИБ, и покрытий на основе циркония, сформированных комбинированным методом, на лезвиях ножей с учетом их фазового и элементного состава.

Комбинированный метод ХТО - КИБ двухлезвийных ножей фрез заключался в химико-термической обработке ножей в порошке тиомочевины NH₂-CS-NH₂ (сульфацианирование) в течение 6 ч при постоянной температуре и последующем осаждении ZrN-покрытий на поверхность ножей методом КИБ. ZrN-покрытия осаждались на поверхность ножей на установке ВУ-1Б «Булат» на кафедре деревообработки

вающих станков и инструментов БГТУ в два этапа – с предварительной обработкой ионами циркония в вакууме 10^{-3} Па при потенциале подложки -1 кВ и последующим нанесением покрытий при токе горения дуги катода 100 А и опорном напряжении -100 В в атмосфере азота при давлении 10^{-1} Па. Температура при осаждении покрытий соответствовала 400 – 450 °С. Толщина полученных покрытий не превышала 1,5 мкм.

Для выяснения элементного состава покрытий и ножей фрезы были выполнены с помощью методов рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO-1455VP фрактографические исследования морфологии образцов. Фазовый состав полученных ZrN-покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра ДРОН-3.0. Измерения микротвердости ZrN-покрытий выполнялись на приборе ПМТ-3.0 методом Виккерса. Период стойкости ножей фрезы исследовался на многооперационном обрабатывающем центре ROVER-C6.65 при следующих режимах: частота вращения фрезы – $12\ 000\ \text{мин}^{-1}$; скорость подачи – 4 м / мин; припуск – 5,0 мм / проход. Критерием потери режущей способности резца являлось появление сколов отделки плиты. Фрикционные испытания проводились на трибометре по методу «палец-поверхность» в условиях сухого трения при возвратно-поступательном движении столика с образцами со скоростью 4 мм / с и нагрузке 0,5 Н на твердосплавный индентор. Было установлено, что ZrN-покрытия имеют ОЦК структуру с текстурой (111), формирование которой связано с ростом зерен в направлении плазменного потока. Микротвердость ZrN-покрытий составила 38,3 ГПа. Определен состав испытуемых ножей – WC ~ 96%, Co ~ 4%, что соответствует твердому сплаву ВК-3. На основании измерения размеров зерен кобальта на РЭМ-снимках поверхности материала инструмента и классификационных данных твердых сплавов различных фирм-производителей был сделан вывод, что материал импортного инструмента соответствует мелкозернистому твердому сплаву T03SMG фирмы TIGRA (Германия).

Полученные результаты резания ДСтП (табл.) показывают, что наличие ZrN-покрытий и комбинированных покрытий на основе циркония на лезвиях твердосплавных ножей хвостовых фрез способствуют одинаковому увеличению их периода стойкости в 1,3 раза.

Осаждение ZrN-покрытия на поверхность ножа изменяет характер износа его лезвия: наблюдается сглаживание образующихся в процессе износа трещин поверхности материала, в результате чего хрупкое разрушение лезвия ножа в виде скалывания и выкрашивания

в процессе резания уменьшается, а износостойкость лезвия, соответственно, увеличивается.

Таблица 1 – Результаты резания ДСтП

Полученное значение параметра	Нож без покрытия	Нож с покрытием	
	Leitz (Германия)	комбинированным на основе Zr	ZrN
Значение длины пути ножа в обрабатываемом материале до потери стойкости, м. п.	1203,0	1560,0	1565,6

Исследования характера распределения элементов по глубине твердого сплава Т15К6 в результате воздействия ХТО показали (рисунок 1), что на поверхности образца образуется поверхностный слой с увеличенным содержанием серы и углерода толщиной 0,5 мкм. Кроме того, в глубине образца твердого сплава (1-2 мкм) также наблюдается неравномерное увеличенное распределение серы. Это свидетельствует о проникновении серы вглубь сплава по границам карбидов, где преимущественно локализован кобальт [5].

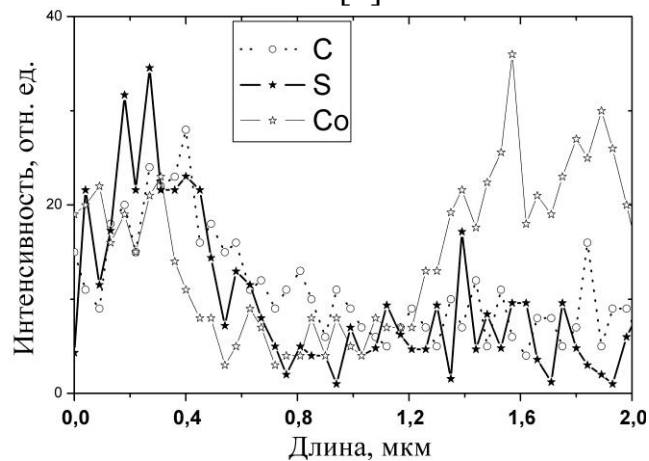


Рисунок 1– Распределение интенсивностей характеристического рентгеновского излучения от элементов (C, S, Co) по поперечному шлифу сплава Т15К6 с поверхности после ХТО.

Формирование на поверхности твердого сплава слоя с увеличенным содержанием серы способствует уменьшению коэффициента трения сплава ВК3 в 1,8 раза [5]. Поэтому наличие слоя-смазки серы в комбинированном покрытии на основе циркония влияет на увеличение периода стойкости модифицированного ножа фрезы.

ЛИТЕРАТУРА

1 United States Patent, 6241799. – Corrosion resistant cemented carbide. – Jun 5, 2001.

2 Коррозионные и триботехнические свойства хромовых покрытий, содержащих УНМ / В.В. Чаевский [и др.] // Наноструктурные

материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2010): тезисы II Междунар. науч. конф., Киев, 19 – 22 окт. 2010 г. – Киев: Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, 2010. – С. 566.

3 Mason, W. Специальные фрезы фирмы Sandvik Coromant / W Mason // Manufacturing Engineering. – 2002. – V. 128. – № 2 – P. 85 – 88.

4 Гуревич, Ю.Г. Поверхностное азотирование твёрдых сплавов на основе карбида титана / Ю.Г. Гуревич // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2009. – № 9. – С. 28 – 29.

5 Химико-термическая обработка деревообрабатывающего твердосплавного инструмента / В.В. Углов [и др.] // Сборник материалов VII Междунар. науч.техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» 19-21 сентября 2012г., Минск. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2012. – Кн. 2. – С. 152 – 157.

УДК 621.833

А.И. Сурус, доц., канд. техн. наук;

М.Н. Пищов, ст. преп., канд. техн. наук;

С.Е. Бельский, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ПОВЫШЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ КОРРОЗИИ ДЕТАЛЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОСНАСТКИ ЖИДКОСТНОЙ КАРБОНИТРАЦИЕЙ

Одной из причин ускоренного выхода из строя деталей машин (особенно их ходовой части), работающих в сложных атмосферных условиях, является коррозия. Нередко очаги коррозии, возникающие в случае простоев машин, инициируют последующий интенсивный износ сопрягаемых поверхностей.

Азотирование является одним из методов повышения коррозионной стойкости изделий, работающих в условиях сочетания агрессивных сред и контактных нагрузок [1]. В связи с этим в настоящей работе исследовано поведение упрочненных жидкостной карбонитрацией поверхностей в различных агрессивных средах.

Образцы для коррозионных испытаний изготавливались в форме стержней диаметром 6 мм и длиной 64 мм из стали 45 и подвергались поверхностному упрочнению при температуре 843°K и времени выдержки 2,5 ч. После этого они помещались на 2 ч в раствор едкого натра при температуре 333°K, а затем после промывки в проточной воде вытирались и высушивались на воздухе. Результаты взвешиваний, выполненных с точностью до 0,0001 г, показали (таблица 1), что масса образцов практически не изменилась. Отмечено

только потемнение обработанной поверхности с образованием плотной окисной пленки.

В условиях эксплуатации лесных машин на коррозионную повреждаемость их деталей могут оказывать значительное влияние кислоты, содержащиеся в растительных соках, атмосферных осадках и пр. В связи с этим проведены исследования воздействия режимов упрочнения на коррозию образцов, определенную по потере веса (Δm) после выдержки их в течение 24 ч в 7%-ном водном растворе серной кислоты, результаты которых приведены на рисунке 1. Следует отметить, что даже непродолжительная карбонитрация в течение 0,5 ч значительно снижает величину Δm по сравнению с образцами, не проходившими диффузионного насыщения ($\Delta m=4515$ мг). По мере возрастания времени обработки до 2 ч потери веса снижаются, что связано в первую очередь, с формированием поверхностного карбонитридного слоя, обеспечивающего защиту материала образца от разрушения.

Таблица 1 – Результаты коррозионных испытаний упрочненных образцов в 20%-ном растворе едкого натра

Масса образцов, г			Температура, °К	Время, ч
до обработки	после обработки	изменение массы		
13,8363	13,8361	0.0002	60	2
13,7558	13,7556	0.0002	60	2
13,5785	13,5784	0.0001	60	2
13,5517	13,5514	0.0003	60	2
13,6214	13,6212	0.0002	60	2

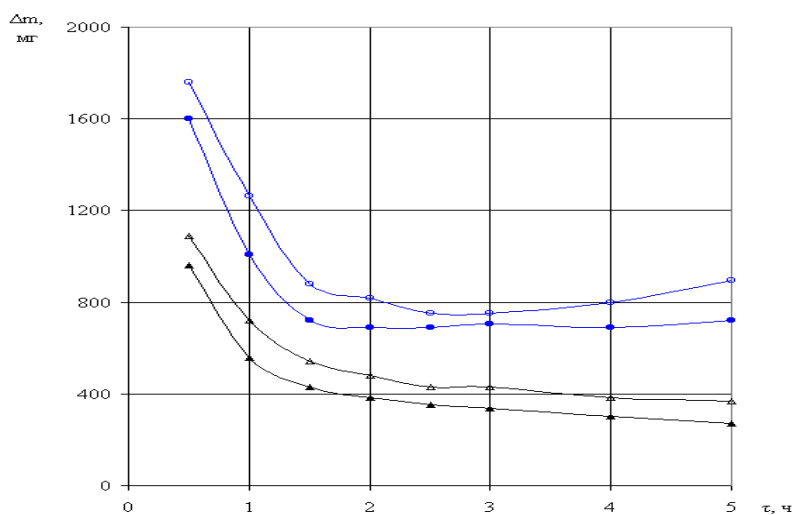


Рисунок 1 - Потери веса Δm от коррозии в 7%-ом водном растворе H_2SO_4 образцов из стали 45, прошедших жидкостную карбонитрацию при различных схемах, температурах и времени процесса:

○, ● - обработка без использования колебаний; Δ, ▲ - обработка с колебаниями (18 кГц, в расплав); ○, Δ - температура насыщения 550 °С; ●, ▲ - температура насыщения 570 °С.

С повышением времени выдержки свыше 3 ч величина Δm постепенно возрастает, что объясняется образованием более рыхлого карбонитридного слоя. В меньшей мере разрыхление слоя и коагуляция карбидов и нитридов характерны для температуры 823°К, поэтому при превышении времени обработки свыше 4 ч величина Δm в этом случае меньше. Применение колебаний частотой 18 кГц, вводимых в расплав, для интенсификации процесса обеспечило существенное повышение коррозионной стойкости упрочненной поверхности при всех временных режимах обработки, что связано, как отмечалось выше, с ускоренным образованием карбонитридного слоя повышенной плотности. Снижение потерь веса в случае применения колебаний составило 30-50% при времени обработки 2-3 ч.

После времени карбонитрации в течении 2-х ч и температуре процесса 843°К в результате испытаний в 10%-ном водном растворе H₂SO₄ в течение 12 ч определены изменение массы образца, отнесенное к единице поверхности и единице времени (K_m), и глубинный показатель п (проникновение коррозии) мм/год (таблица 2), что соответствует ГОСТ 5272-50.

Таблица 2 - Влияние вида и схемы упрочнения на коррозионную стойкость сталей

Марка стали	Вид и схема упрочнения	K _m г/мм ² ч	п, мм/год
Сталь 40X	Улучшение	7,40	7,90
	Карбонитрация без использования колебаний	1,10	1,17
	Карбонитрация с колебаниями частотой 18 кГц, вводимых в расплав	0,53	0,63
Сталь 40ХГТ	Улучшение	12,05	12,84
	Карбонитрация без использования колебаний	5,75	6,09
	Карбонитрация с колебаниями частотой 18 кГц, вводимых в расплав	4,12	4,28

Полученные результаты подтверждают вывод о благоприятном влиянии разработанного процесса поверхностного упрочнения на коррозионную стойкость сталей. Причем применение высокочастотных колебаний дополнительно увеличивает коррозионную стойкость стали 40X на 92 %, стали 30ХГТ на 67 %. Показатели K_m и п для стали 40X для обеих схем упрочнения выше, чем у стали 30ХГТ, что объясняется большей толщиной плотного беспористого карбонитридного слоя стали 40X, обладающего высокими антикоррозионными свойствами.

Таким образом, применение диффузионного насыщения обеспечивает наряду с улучшением износостойкости и прочностных характеристик значительное снижение коррозионного разрушения обработанных поверхностей, что может обеспечить существенное повышение эксплуатационного ресурса деталей, работающих в атмосферных условиях и агрессивных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1 Лахтин И.М., Коган Л.Д. Азотирование стали // М. Машиностроение, 1976. – 256 с.

УДК 621

Д. С. Карпович, канд. техн. наук;

В. Б. Михайлов, канд. физ.-мат. наук (БГТУ, Минск)

С.Д. Латушкина, канд. техн. наук (ФТИ НАН Беларуси, Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИНСТРУМЕНТА С МНОГОСЛОЙНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Современная технология увеличения стойкости режущего инструмента основана на нанесении упрочняющих покрытий, в том числе и многослойных [1]. Знание величины и характера деформации всей конструкции или отдельных её элементов дает представление о нормальных или аварийных условиях эксплуатации отдельных узлов и конструкции в целом. Величина деформации многослойных элементов зависит от многих параметров [2]: количества слоев, их размеров, свойств [3], величины вылета, связи между ними [4] и т. д.

Для измерения величины деформации многослойных элементов разработана установка для измерения деформаций (рисунок 1).

В результате проведения измерений деформации были получены зависимости между количеством и толщиной отдельных элементов многослойной конструкции и величиной прогиба (деформацией) в зависимости от прилагаемого внешнего усилия. Для обработки результатов были составлены программы на языке MatLab для получения математических моделей.

На рисунке 2 представлены графики зависимости деформации элементов Δ от массы груза m при разном количестве пластин n .

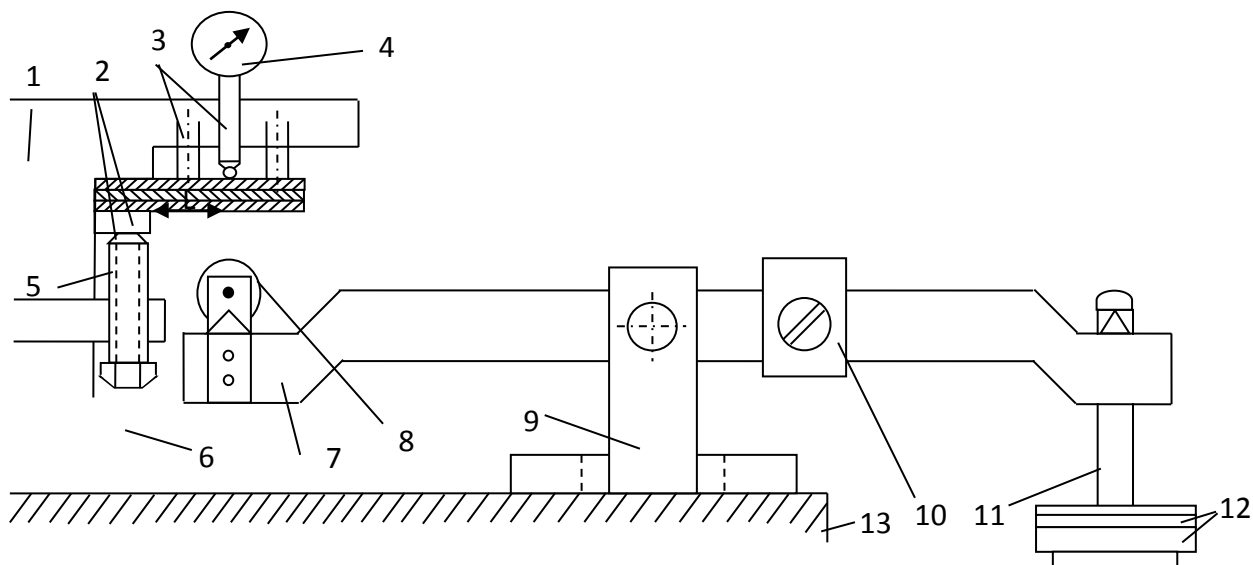


Рисунок 1 - Схема приспособления для измерения деформации: 1 - корпус для фиксации многослойных элементов; 2 - многослойные элементы; 3 - отверстия для крепления стойки индикатора; 4 - индикатор часового типа; 5 - подкладка; 6 - зажимной болт; 7 - рычаг для передачи нагрузки через опорный ролик 8; 9 - опора рычага; 10 - балансовый груз; 11 - подвеска для грузов; 12 - съемные грузы; 13 - плита с Т-образным пазом

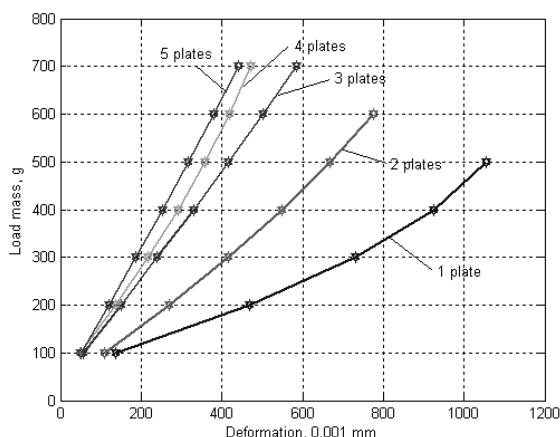


Рисунок 2 - Величина деформации конструкции в зависимости от количества слоёв и изгибающей нагрузки

По результатам исследований были определены уравнения линейной регрессии и коэффициенты корреляции R , представленные в таблице 1.

Таблица 1 — Параметры модели

Количество пластин, n	Уравнение регрессии, $\Delta=f(m)$	Коэффициент корреляции, R
1	$\Delta=0.6482 \cdot m-10.0000$	0.9984
2	$\Delta=0.7054 \cdot m-4.2857$	0.9954
3	$\Delta=0.8804 \cdot m-26.4286$	0.9974
4	$\Delta=1.3329 \cdot m-2.3333$	0.9961
5	$\Delta=2.2900 \cdot m-24.0000$	0.9811

Для анализа влияния на деформацию двух параметров - массы груза m и количества пластин n был построен трехмерный график изменения деформации от параметров m и n , представленный на рисунке 3.

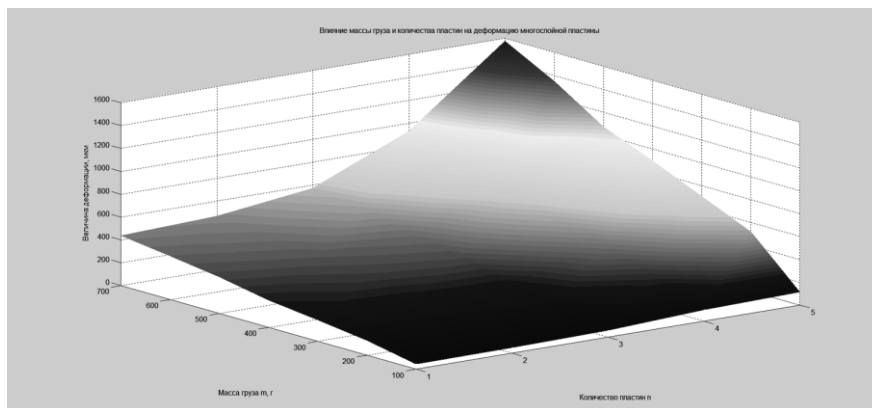


Рисунок 3 - Влияние массы груза m и количества пластин n на деформацию многослойной пластины

Анализ полученных графиков позволяет сделать вывод об отличиях двухпараметрической модели: зависимость деформации от количества слоев (пластинок) является нелинейной. Задаваясь различными формами зависимости, можно найти математическую модель, связывающую и массу груза m и количество пластин n с деформацией пластины Δ . Полученное уравнение имеет вид:

$$\Delta = 1275,407 - 0,457 \cdot m + 571,596 \cdot n - 1877,874 \cdot n^{\frac{1}{2}} + 16,963 \cdot m^{\frac{1}{2}} + 0,391 \cdot m \cdot n.$$

Графически решение уравнения приведено на рисунке 4. Сравнение графиков, представленных на рисунке 3 и рисунке 4 позволяет сделать вывод об удовлетворительном соответствии экспериментальных данных и полученной модели.

При этом достаточно использовать полиномиальную модель со степенью уравнений не более второй для обеспечения приемлимого качества математической модели. Связь между величиной усилия деформации или массой груза и непосредственно прогибом образцов для двухпараметрической модели можно считать линейной и подчиняющейся закону Гука.

Анализ полученной зависимости позволяет сделать следующий вывод: даже при рассмотрении модели многослойного покрытия в качестве отдельных связанных между собой пластин на макроуровне с учетом одинаковых свойств пластин поведение всей совокупности многослойного покрытия является сложным и нелинейным. Поэтому для получения модели, связывающей основные параметры многослойной пластины с эксплуатационными характеристиками необходимо учитывать отдельные слои и их взаимодействие между собой,

например, остаточные напряжения, возникающие при создании многослойных пленочных покрытиях.

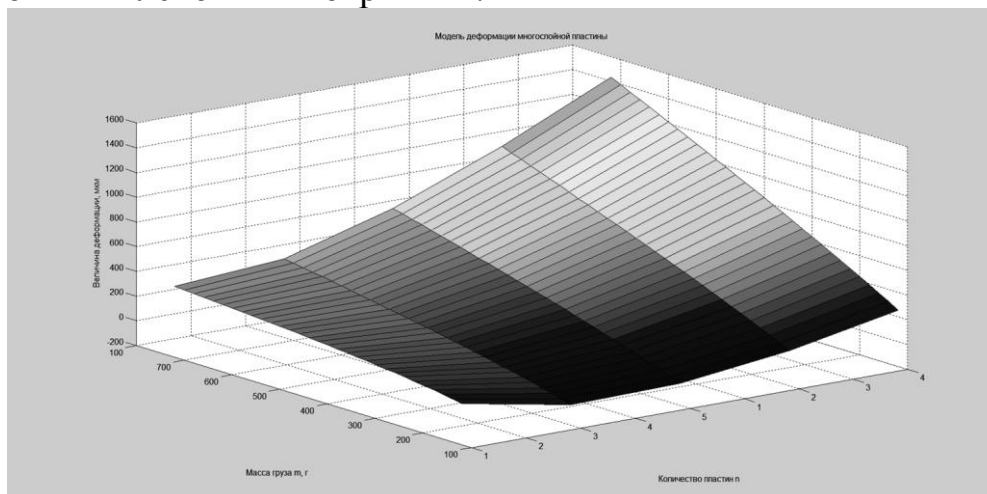


Рисунок 4 - Влияние массы груза m и количества пластин n на деформацию многослойной пластины

ЛИТЕРАТУРА

1 Третьяков И.П., Верещака А.С. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – Москва: Машиностроение, 1986.

2 Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. – Москва: Машиностроение, 1991.

3 Табаков В.П. Применение покрытий на основе карбонитрида титана для повышения стойкости режущего инструмента // Станки и инструменты. (№ 11), 1991.

4 Табаков, В. П. Повышение эффективности режущего инструмента путем направленного изменения параметров структуры и свойств материала износостойкого покрытия: дис. ... д-р техн. наук / В. П. Табаков. – Ульяновск, 1992. – 641 с.

УДК 621.793: 620.1

Леванцевич М.А., доц., канд. техн. наук;

Шипко А.А., проф., д-р техн. наук; Сидоренко А.Г., канд. техн. наук;

Штолик Т.Н., асп. (ОИМ НАН Беларуси);

Гурченко П.С., проф., д-р техн. наук; Синиченко Т.Н., асп.

(БНТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАР ТРЕНИЯ «СТАЛЬ - РЕЗИНА» С ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ХРОМОВЫМ ПОКРЫТИЕМ

Важнейшей задачей современного машиностроения является обеспечение надежности уплотнительных устройств, предназначен-

ных для герметизации подвижных и неподвижных сопряжений. При этом широко используют манжетные резиновые уплотнения. Перспективным способом повышения их ресурса является использование методов инженерии поверхностей, в том числе, с нанесением защитных покрытий [1–4].

Цель исследований заключалась в сравнительной оценке триботехнических характеристик и износостойкости стальных образцов с электролитическим хромовым покрытием, подвергнутых различным видам упрочняющей термической и химико-термической (ТО, ХТО) обработке, при их фрикционном взаимодействии с резиной.

Для проведения испытаний изготовлены образцы в виде дисков из стали 40Х диаметром 71 мм и толщиной 5 мм и контрообразцы - цилиндрические ролики диаметром 6 и длиной 12 мм из маслобензостойкой резины с модулем упругости 7,3 МПа. Хромовое покрытие толщиной 15 – 45 мкм на образцы наносили по серийной технологии ОАО «БАТЭ». После нанесения хромового покрытия образцы подвергли термической и химико-термической обработке в производственных условиях ОАО «МАЗ (таблица 1).

Сравнительные испытания на трение и изнашивание выполняли на установке, реализующей трение торцевой поверхности резинового ролика по плоской поверхности вращающегося диска подвергнутого упрочняющей обработке. Скорость вращения диска составляла 1000 мин^{-1} , что соответствовало линейной скорости относительного скольжения 2,4 м/с; удельная нагрузка – 0,5 МПа. Испытания каждой пары трения проводились в режиме «сухого» трения в течение 1 ч, что соответствовало пути трения 8478 м. Регистрировали коэффициент трения скольжения, характер фрикционного взаимодействия испытываемых образцов, продолжительность выхода на установившийся стационарный режим трения и прирост температуры образца и контрообразца в процессе испытаний. Износ роликов и дисков оценивали по величине убыли их массы с точностью до 0,00001Г.

Таблица 1 - Химико-термической обработка и механические характеристики образцов из стали 40ХН после нанесения электролитического хромового покрытия

№ п/п	Вид покрытия и метод упрочнения	Толщина хромового покрытия, мкм	Микротвердость поверхностного слоя, HV _{0,1}	Шероховатость поверхности Ra, мкм
1	2	3	4	5
0	Без покрытия (объемная закалка)	0	768 - 770	0,32
1	Хромовое покрытие (хром молочный) без ТО (ручная шлифовка на наждачной бумаге).	15	615 - 616	0,18

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
2	ХТО в линии «IPSEN» (ручная шлифовка на наждачной бумаге после ТО)	15	569 - 570	0,45
2(1)	ХТО в линии «IPSEN» (ручная шлифовка на наждачной бумаге после ТО)	0	615 - 616	0,24
3	Нормализация	20	285	-
4	Цементация в печи Ц105	30	1551	-
5	Цианирование в печи-ванне С-100	25	370-373	
6**	Цианирование в печи-ванне С-100 и закалка	15	602	-
6(1)	Цианирование в печи-ванне С-100 и закалка (прошлифованная сторона после ТО на плоско-шлифовальном станке)	15	805	0,63
7	Хромовое покрытие (хром молочный) без ТО.	45	-	-
8	ХТО в агрегате «Irsen»	30	603	-
8(1)	ХТО в агрегате «Irsen» (прошлифованная сторона после ТО на плоско-шлифовальном станке)	30	546	0,63
9	Цианирование в печи-ванне С-100 и закалка	30	628	-
9(1)	Цианирование и закалка в печи-ванне С-100 (прошлифованная сторона после ТО на плоско-шлифовальном станке)	30	681	-
10	Без покрытия. Цементация в печи Ц – 105) (ручная шлифовка на наждачной бумаге после ТО)	0	445 - 592	0,75 – 0,88
10(1)	Без покрытия. Цементация в печи Ц – 105 (ручная шлифовка на наждачной бумаге после ТО)	0	240 - 245	1,0

Анализ результатов испытаний. Анализ данных проведенных испытаний показал, что свойства поверхности образцов, сформированные после химико-термической обработки, оказывают существенное влияние на износостойкость и триботехнические характеристики пар трения «сталь - резина». (Рисунок 1).

Из диаграммы видно, что ряд трущихся пар имеет минимальные значения коэффициента трения скольжения и его разброса за время испытаний. Большой разброс значений коэффициента трения скольжения для пар №№: 3, 5, 7, 8, 9, 10 свидетельствует о нестабильности процесса трения в течение всего цикла испытаний, что, по-видимому, связано, помимо шероховатости поверхности, с особенностями структуры поверхностного слоя.

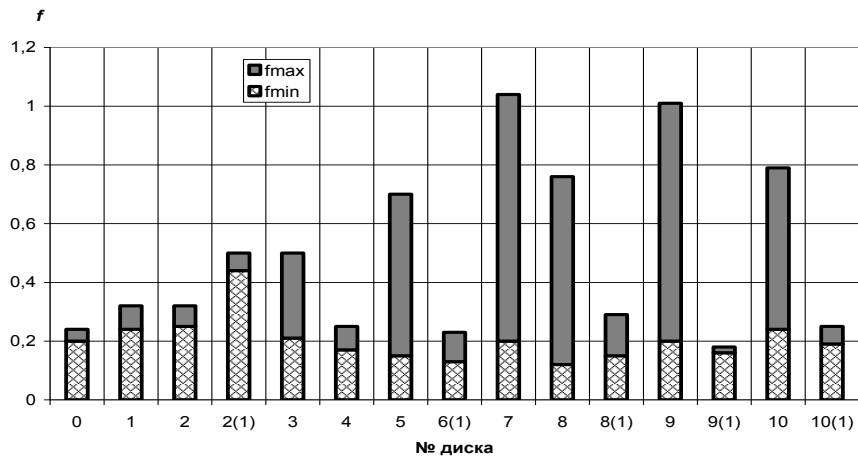


Рисунок 1- Диаграмма изменений коэффициента трения скольжения f в парах трения «резина - сталь» в зависимости от вида термической обработки

У пар трения № 3, 6, 7, 8, 9, 10 (рисунок 3) процесс трения отличался большой нестабильностью и в большинстве случаев сопровождался шумом, свистом и вибрациями. Однако, как показал анализ данных по износу, нестабильность процесса трения еще не означает, что это обусловит большой износ трущихся деталей (рисунок 2.) Например, в парах трения №3, 5, 7, 9 при большом разбросе значений коэффициента трения скольжения износ деталей трущихся пар был минимален.

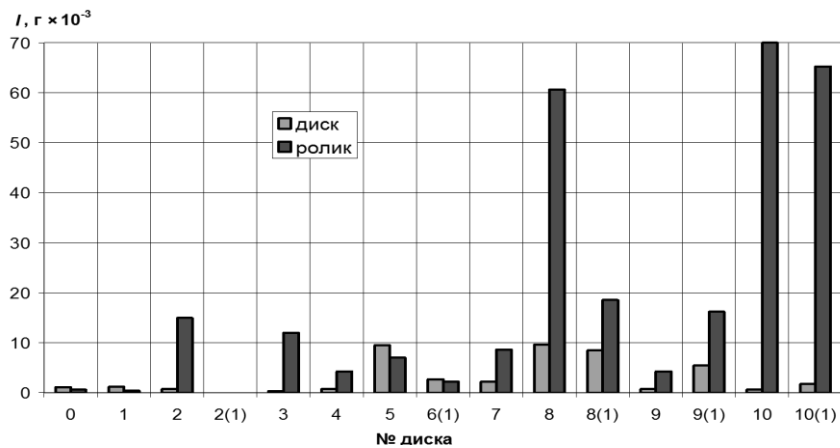


Рисунок 2 - Диаграмма весового износа испытываемых пар трения за время испытаний

Наблюдения за ходом процесса трения, а также анализ топографии поверхности образцов показывают, что на поверхности диска могут образовываться как тонкие (0,5..1,5 мкм), так и толстые (10,0...20,0 мкм) резиноподобные пленки, состав которых в настоящее время изучается.

В случае образования тонких пленок процесс трения отличается высокой стабильностью и минимальным износом. При этом поверх-

ность резинового ролика является гладкой и блестящей. При толстой пленке – процесс нестабилен, сопровождается большим износом ролика. По-видимому, нестабильность процесса связана, во-первых, с интенсивным адгезионным взаимодействием поверхности ролика с пленкой на диске, в результате чего образуются мостики схватывания, влекущие отрыв частичек материала и нарушение ее сплошности. Во – вторых, в ряде случаев, причиной интенсивного износа роликов может быть специфический микрорельеф поверхности диска, обуславливающий интенсивное истирание его торца.

Фотографии отдельных микроструктур поверхности образцов приведены на рисунке 3.

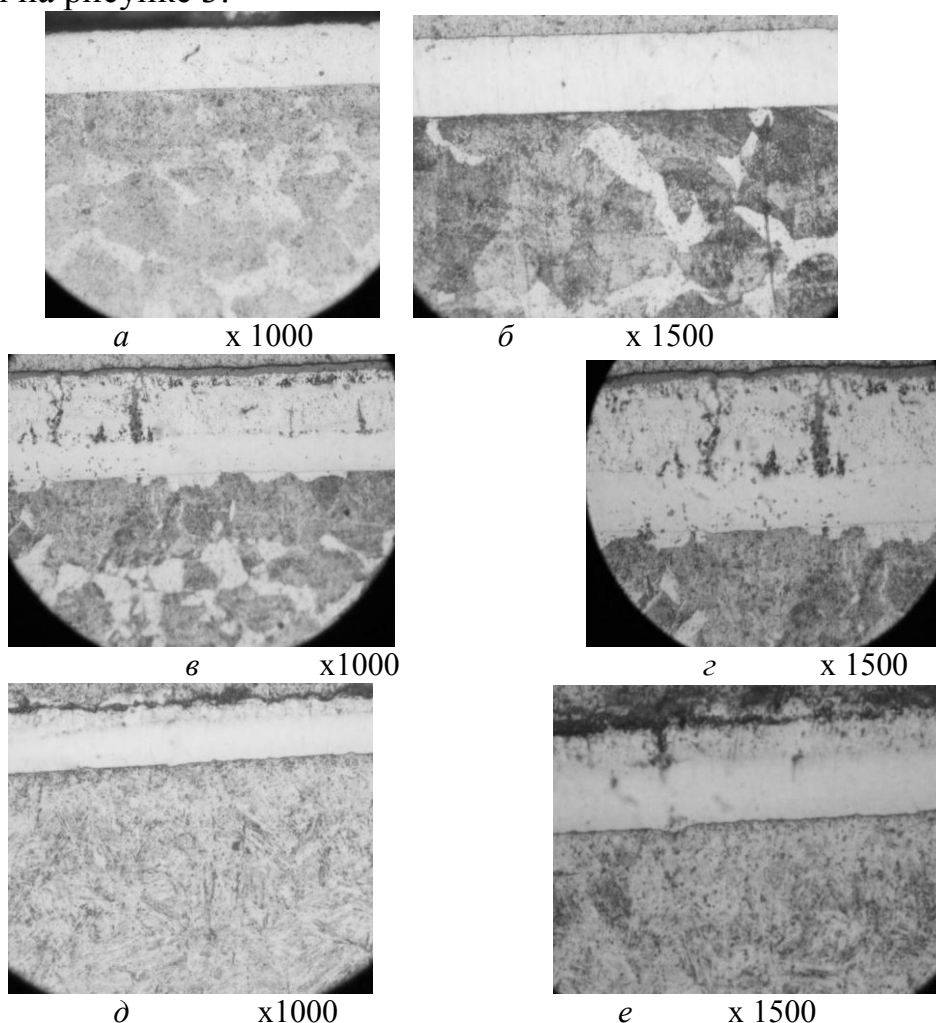


Рисунок 3 - Микроструктура образцов из стали 40X, подвергнутых трибо-техническим испытаниям: *a, б* - образец № 1 (хромирование, слой 15 мкм, без термообработки); *в, г* – № 4 (хромирование, цементация в печи Ц-105, охлаждение на воздухе); *д, е* - № 2 (Цементация+закалка+отпуск в «Ipsen»)

Так, например, на образце без термообработки имеется слой хрома, структура соответствует нормализованному состоянию. Под хромом диффузионный слой отсутствует (рисунки 3 *a, б*). После це-

ментации происходит карбидизация хромового покрытия на $2/3$ толщины слоя, под ним имеется диффузионный цементованный слой небольшой толщины, структура основы соответствует нормализованному состоянию (рисунки 3 в, г). После закалки на половине толщины хромового покрытия просматривается карбидизированный слой, а на границе покрытия со стальной подложкой также наблюдается диффузионный слой незначительной толщины (рисунки 3 д, е).

Последующие рентгеноструктурные исследования позволят установить фазовый состав карбидизированного хромового покрытия.

Выводы. Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что вид химико-термической обработки стальных изделий, в том числе со сформированным электролитическим хромовым покрытием, оказывает существенное влияние на структуру поверхностного слоя и характер фрикционного взаимодействия пар трения «резина - сталь».

Установлено, что в процессе трения на поверхности стальной детали могут образовываться как тонкие (толщиной $0,5 \dots 1,5$ мкм), так и толстые (толщиной $10,0 \dots 20,0$ мкм) эластичные резиноподобные пленки. Тонкие пленки оказывают положительное влияние на процесс трения и характер фрикционного взаимодействия пары трения «резина-сталь». Толстые пленки - обуславливают нестабильность процесса трения, повышенный износ деталей. При этом достаточно сложно сделать вывод об однозначной зависимости износостойкости и триботехнических характеристик испытываемых пар трения от микротвердости поверхностного слоя с покрытием, что требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1 Голубев Г.А. Контактные уплотнения вращающихся валов. – М.: «Машиностроение», 1976. – 264 с.

2 Комиссар А.Г. Уплотнительные устройства опор качения. – М.: Машиностроение, 1980. – 192 с.

3 Шнейдер Ю.Г. Образование регулярных микрорельефов на деталях и их эксплуатационные свойства. Л., «Машиностроение», 1972, 210 с.

4 Кондаков Л.А. Рабочие жидкости и уплотнения гидравлических систем, – М.: Машиностроение, 1982, - 216 с, Левитский Г.С. «Хромирование деталей машин и инструмента». – Изд. 2-е.– Киев-Москва: Машгиз, 1956.

5 Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М, Машиностроение. 1965, 492 с. 4. Р

6 Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Федосов С.Н. Нанесение защитных покрытий в вакууме. Москва. 1976.

УДК 621.791.92

В.А. Стефанович, С.В. Борисов, А.В. Стефанович (БНТУ, г. Минск)
**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАПЛАВЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ ПРОВОЛОКИ,
ПОДВЕРГНУТОЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОМУ
НАСЫЩЕНИЮ АЗОТОМ И БОРОМ**

При гальваническом осаждении цинка и меди на непрерывно движущуюся проволоку используют скользящие контакты, работающие в условиях агрессивной среды. Основными требованиями, предъявляемыми к данным контактам, является высокая коррозионная стойкость, электропроводность, износостойкость и отсутствие искр в зоне передачи тока. При возникновении искры на поверхности проволоки образуются зоны закалки. В дальнейшем в процессе волочения проволоки данные зоны не деформируются, образуя микронеровности, которые вызывают несплошность гальванического покрытия, что является браком. Искрообразование практически отсутствует, если скользящий контакт изготовлен из материала, имеющего аустенитную структуру.

В работе [1] выполнено обоснование выбора материала для повышения износостойкости скользящих контактов, который должен иметь структуру, состоящую из аустенитной матрицы с включениями твердых боридов и выбран способ изготовления присадочного материала для наплавки рабочей поверхности скользящего контакта.

Выполненные исследования фазового состава структуры наплавленных покрытий при использовании наплавочного материала в виде проволоки из аустенитной стали 06X19H9T подвергнутой насыщению только бором показало, что структура состоит из аустенита, боридов железа и α -фазы. Наличие α -фазы в структуре будет вызывать искрообразование в зоне передачи тока от скользящего контакта к проволочной заготовке. Исследование распределения легирующих элементов между фазами наплавленного покрытия позволило установить, что содержание карбидообразующих элементов в боридовых фазах больше, чем в твердом растворе: титана в 3,9–4,6 раза, хрома в $\approx 1,4$ раза; некарбидообразующего элемента никеля в боридовых фазах меньше в 1,3–1,4 раза, чем в твердом растворе. Снижение хрома в аустените с 19% до 16...16,5% и неравномерность распределения никеля по зернам твердого раствора от 9,53% до 10,43% приводит к появлению α -фазы в структуре в участках с пониженным содержанием никеля. С целью устранения α -фазы в структуре наплавленного покрытия было проведено дополнительное легирование проволоки для наплавки азотом сильным аустенитообразующим элементом. Поэтому процесс хи-

мико-термической обработки наплавочного материала проводился ступенчато: при 550°C в течение 2 часов осуществлялось насыщение азотом, а затем при 900°C в течение 4 часов бором. Рентгеноструктурный фазовый анализ наплавленных покрытий, полученных из наплавочного материала подвергнутого ступенчатому насыщению азотом и бором показал, что в структуре отсутствует α -фаза, а фазовый состав состоит из аустенита, боридов на основе железа и нитрида титана.

ЛИТЕРАТУРА

1 Стефанович В.А. Обоснование выбора материалов для повышения стойкости скользящих контактов при гальваническом осаждении металлов / В.А. Стефанович, С.В. Борисов, А.В. Стефанович // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий. Материалы Республиканского научно-технического семинара. - Минск, 2011г.- С. 88-92.

УДК 504.064.47:621.357.7

В.Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук;

А.В. Лихачева, доц., канд. техн. наук;

О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук;

В.И. Романовский, ассист., канд. техн. наук

Л.А. Шибека, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОСНОВЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Воздействие на окружающую среду гальванического производства в значительной степени зависит от организации водного хозяйства, эффективности работы очистных сооружений и использования образующихся в процессе производства осадков и шламов. Основные компоненты технологических растворов, которые оказывают решающее влияние на качество продукции (покрытия) используются в виде растворимых соединений, представлены ионами тяжелых металлов, разнообразными анионами, поверхностно-активными веществами, многие из которых обладают низкой способностью к биологическому разложению и кумулятивным эффектом.

Сточные воды, наибольшее количество которых образуется на операциях промывки и после очистки до установленных допустимых концентраций, отводятся в систему хозяйственно-бытовой канализации населенных пунктов. При превышении установленных допустимых концентраций и залповых сбросах загрязненных сточных вод

может нарушаться работа очистных сооружений канализации, значительно увеличивается концентрация тяжелых металлов в осадках, что делает невозможным их использование.

Выбранная схема водоснабжения и водоотведения оказывает решающее влияние на эффективность использования реагентов и материалов. Поэтому совершенствование гальванического производства и его экологических характеристик связано с совершенствованием водного хозяйства.

Сточные воды предприятий, на которых используются гальванические технологии, являются объектом повышенного внимания, так как они являются основными поставщиками тяжелых металлов на очистные сооружения канализации. Требования к этим сточным водам периодически пересматриваются в сторону уменьшения допустимых концентраций. В таблице [2-4] приведены требования к сточным водам, установленные для сточных вод. Для сравнения приведены требования к воде для гальванического производства для двух категорий потребителей [1].

Таблица

Показатель	Бель- гия	Фран- ция	Герма- ния	Хель- синки	Минск	ТКП 17.06-08- 2012 (02120)	ГОСТ 9.314.90	
							1	2
Ag (серебро)	0,1		0,1	0,2		3		
Al (алюминий)	10	5	3					
Cd (кадмий)	0,6	0,2	0,2	0,01	0,5	0,2		
CN ⁻ (свободный цианид)		0,1	0,2	0,5				
Cr (хром VI)	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
Cr (хром общий)	5	3	0,5	1,0	0,4 ¹	0,5	5,0 ¹	0,5 ¹
Cu (медь)	4	2	0,5	2,0	1,0	0,5	1,0	0,3
F (фтор)	10	15	50					
Fe (железо)	20	5	3		2,0	3,0	0,3	0,1
Hg (ртуть)		0,1		0,01				
Ni (никель)	3	5	0,5	0,5	1,0	0,5	5,0	1,0
NO ₂ ⁻		1					45	15
P (фосфаты)	2	10	2		5,0	2,0	30	3,5
Pb (свинец)	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5		
Sn (олово)	2	2	2	2		2,0		
Zn (цинк)	7	5	2	3,0	2,0	2,0	5,0	1,5
ХПК (БПК)	300	150	400		400	400	150	50
ЭДТА			0					
Нефтепродукты		5	0,1		0,9		0,5	0,3
Летучие органические соединения			1,0			1,0		
Взвешенные вещества					300			
Общее солесодержание		без ограничений по сульфатам	без ограничений					
Суммарное содержание ионов тяжелых		15	без ограничений				15	5,0

Показатель	Бель- гия	Фран- ция	Герма- ния	Хель- синки	Минск	ТКП 17.06-08- 2012	ГОСТ 9.314.90
металлов							

Примечание: 1 - Cr³⁺

В Республике Беларусь в настоящее время требования к сточным водам, отводимым в канализацию, устанавливаются местными исполнительными и распорядительными органами и могут существенно отличаться для различных населенных пунктов. В связи с введением в действие с 01.01.2013г. ТКП 17.06-08-2012 [3] в республике будут единые нормативы допустимых концентраций, которые ниже действующих в настоящее время.

Это предъявляет повышенные требования в части повышения эффективности как очистных сооружений, так и основных производственных процессов.

Проведено обследование очистных сооружений гальванических цехов (участков) предприятий Республики Беларусь информацию собирали путем направления запросов в виде анкеты на предприятия, посещения предприятий с отбором проб сточных вод, отработанных растворов, гальваношламов, осадков.

На предприятиях республики в качестве основных методов очистки сточных вод используются статическая гальванокоагуляция, совмещенная с электроионной сепарацией, электрокоагуляция, реагентная очистка, в том числе с использованием ферроферригидрозоля. Для доочистки применяют адсорбцию, ионный обмен.

Применяемые на предприятиях технологии очистки с учетом разбавления до выпуска в целом позволяют снизить концентрации загрязняющих веществ до нормативов, установленных для сточных вод, отводимых на очистные сооружения канализации.

Реагентные методы не всегда обеспечивают надежную очистку сточных вод, так периодически наблюдаются превышения по цинку, меди, хрому, нефтепродуктам.

К основным причинам неудовлетворительной работы очистных сооружений относятся:

- несоблюдение технологических параметров обработки сточных вод;
- недостаточный контроль технологических параметров и состава сточных вод (отработанных растворов), поступающих на очистку;
- неправильный выбор режима дозирования и перемешивания реагентов;
- низкая эффективность используемых реагентов.

В настоящее время на большинстве предприятий применяется обезвоживание осадков сточных вод гальванического производства до влажности порядка 70% с последующим хранением на территории предприятия. Обезвоживание осадков осуществляется на вакуум-фильтрах, большинство из которых морально устарело, характеризуются высокой энергоемкостью и влажностью обезвоженных осадков.

По результатам обследования составлена база данных по технологиям и оборудованию очистки сточных вод гальванического производства.

При проектировании новых технологических линий и очистных сооружений в соответствии с требованиями Закона Республики Беларусь «Об охране окружающей среды» от 26 ноября 1992 г. в редакции 2002 г. № 1982-ХІІ должны использоваться наилучшие доступные технические методы (НДТ), обеспечивающие уменьшение и (или) предотвращение поступления загрязняющих веществ в окружающую среду, образования отходов производства по сравнению с применяемыми и являющиеся наиболее эффективными для обеспечения нормативов качества окружающей среды, нормативов допустимого воздействия на окружающую среду при условии экономической целесообразности и технической возможности их применения.

Для оценки технического уровня действующих технологий в части соответствия наилучшим доступным технологиям в области охраны окружающей среды, помимо концентрации загрязняющих веществ в сбрасываемых сточных водах, используются показатели удельного расхода металла на единицу площади (1000 м² поверхности), удельных потерь металла на единицу площади поверхности, расхода электроэнергии на единицу площади поверхности и др.

Для оценки соответствия НДТ необходимо на республиканском уровне установить технологические и экологические критерии оценки технологии гальванического производства. На производстве вести систематический контроль входных и выходных потоков, по результатам которого рассчитывать показатели эффективности и сравнивать с национальными или отраслевыми критериями.

В качестве ориентира могут использоваться критерии, установленные в справочном руководстве по наилучшим доступным технологиям для поверхностной обработки металлов и пластмасс [4]. Оценка технического уровня действующих очистных сооружений на предприятиях республики показывает, что, несмотря на определенную работу по замене устаревшего оборудования и изменению схем водоотведения, большинство из них требует модернизации. В настоящее время упор в этой работе делается на совершенствование очистных

сооружений и меньше внимания уделяется вопросам сокращения водопотребления, максимальному возврату ценных компонентов в производственный цикл.

НДТ включают предотвращение образования, разделение потоков сточных вод и концентрированных растворов, максимально возможную их переработку на месте образования с использованием различных методов. Другие НДТ, способствующие рециклингу, направлены на разделение потоков отходов с целью создания условий для повторного использования получаемых из них материалов или облегчения их переработки на специализированных предприятиях.

На производственных объектах, на которых применяются несколько НДТ, эффективность использования металлов достигает от 70-80% для цинка и 99% для кадмия.

Учитывая реальную ситуацию на предприятиях, новые нормативы допустимых концентраций для сточных вод, сбрасываемых в канализацию, которые вводятся с 01.01.2013г., быстрое внедрение НДТ маловероятно. Повышение эффективности функционирования действующих очистных сооружений может быть достигнуто за счет:

- отдельной обработки промывных вод и отработанных растворов;
- более эффективного использования отработанных растворов обезжиривания после отделения нефтепродуктов в качестве реагентов нейтрализации;
- подбора и использования более эффективных флокулянтов;
- замены вакуум-фильтров на более эффективное оборудование;
- организации контроля входных и выходных потоков для оценки реальной эффективности использования компонентов технологических растворов;
- создания за счет средств инновационных фондов демонстрационных объектов (мембранное концентрирование промывных вод с возвратом концентрата в ванну, вакуум-выпарная установка, отечественные разработки по электроэкстракции металлов из отработанных растворов и др.) для оценки их эффективности и внедрения;
- унификации методик выполнения измерений, используемых в лабораториях предприятий с методиками, используемыми контролирующими организациями (Водоканалы), организация практического семинара по методикам выполнения измерений содержания загрязняющих веществ в сточных водах, отводимым в сети хозяйственно-бытовой канализации.

Экспериментальное апробирование некоторых перечисленных мероприятий сделано при выполнении работ по обследованию очист-

ных сооружений. Проведены исследования процессов обработки медь-, цинк- и никельсодержащих отработанных технологических растворов с целью перевода металлов в соединения, пригодные для дальнейшего использования. Для этого использовали осаждение в виде гидроксидов, фосфатов, выпарку при атмосферном давлении.

Выполнен анализ вариантов отведения и очистки сточных вод с учетом максимального вовлечения в хозяйственный оборот шламов и осадков.

ЛИТЕРАТУРА

1 ГОСТ 9.314.90. «Вода для гальванического производства и схемы промывок общие требования».

2 Об условиях приема сточных вод в коммунальную хозяйственно-фекальную канализацию г.Минска. Решение Минского городского исполнительного комитета от 23 января 2003 г. №55.

3 ТКП 17.06-08-2012 (02120) Охрана окружающей среды и природопользование. Порядок установления нормативов допустимых сбросов химических и иных веществ в составе сточных вод, который устанавливает требования к сточным водам, отводимым в канализацию в разрезе предприятий. – Минск, 2012. – 73 с.

4 Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics [Электронный ресурс]. – 2007-2012. – Режим доступа: <http://eippcb.jrc.es/reference/> – Дата доступа: 14.11.2012.

П.Юзикис (ЗАО “Atotech-Chemeta”, г.Вильнюс,)

ЛАМЕЛЬНЫЕ ЦИНКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ - АЛЬТЕРНАТИВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМУ ЦИНКОВАНИЮ

Покрытия цинка уже много лет являются главными покрытиями удовлетворяющими требования многих отраслей промышленности по обеспечению нужной степени защиты от коррозии.

В связи с увеличением применения высокопрочных сталей (особенно в автомобильной промышленности), уже в конце прошлого столетия значительно вырос спрос на альтернативные покрытия, исключая водородное охрупчивание и обеспечивающие высокую степень защиты от коррозии.

Эти проблемы решают ламельные Zn покрытия!

Применение ламельного Zn покрытия в последние годы значительно выросло и занимает важную часть рынка. Ламельное Zn покрытие содержит около 70% цинка и до 10% алюминия, в виде чешуек (ламелей). Чешуйки цинка, покрытые химически активным связую-

щим веществом, реагирующим с основной стали. Такое покрытие состоит из множества слоев цинковых и алюминиевых частиц (толщиной $< 1\text{ мкм}$, шириной $\sim 10\text{ мкм}$) расположенных параллельно друг другу и покрываемой поверхности, соединенных связывающим веществом.

После подготовки поверхности основы наносится базовое покрытие (Zintek®) определенной толщины. При необходимости, дополнительно наносится верхнее покрытие (Zintek® Top или Techseal® /Techdip), которое придает специальные свойства: повышает коррозионную и химическую стойкость, придает требуемый цвет (например: красный, черный, зеленый и т. д.), обеспечивает определенные фрикционные свойства и т. п.

Ламельные Zn покрытия широко применяются в автомобильной промышленности для обработки крепежных деталей, трубок и пружин. В основном для этих целей применяют черные и серебристые покрытия.

Следующая область применения ламельных Zn покрытий, которая особенно бурно развивается в последние годы – это индустрия ветреной энергетики. Ламельными Zn покрытиями покрывают болты больших размеров до М64. Для покрытия этих болтов предъявляются требования – высокая коррозионная стойкости, исключение риска образования водородной хрупкости.

Ламельные Zn покрытия одобрены такими производителями ветреного оборудования как General Electric и Repower.

В настоящее время и другие отрасли промышленности начинают применять и тестировать ламельные Zn покрытия (например: строительная индустрия, железные дороги и т.д.)

Ламельное Zn покрытие имеет следующие преимущества над гальваническими покрытиями, горячими цинковыми и полимерными покрытиями:

Полимерные покрытия не обеспечивает защиты от коррозии в случае повреждения слоя. Красная коррозия появляется в местах повреждения. Ламельное покрытие – анодное.

Электролитические покрытия цинка или его сплавов не покрывают внутренние части труб и всегда есть риск образования водородной хрупкости изделий, особенно для деталей из высокопрочных сталей;

Горячее цинкование значительно повышает вес детали. В результате высокой температуры процесса может произойти деформирование деталей, высокая температура может также ухудшить прочность стали. Сложно обеспечить осаждение покрытия в углублениях

штамповочных деталей или в отверстиях после сверления. Часто требуется переработка, в результате чего не исключено и повреждение материала основы.

Технологии нанесения ламельного Zn покрытия фирмы Atotech Deutschland GmbH – это технологии минимально воздействующие на окружающую среду, так называемые “зеленые технологий” так как в продуктах отсутствует Cr (VI), тяжелые металлы, не требуется обработка сточных вод.

Инвестиции на организацию производства нанесения ламельного Zn покрытия в разы меньше по сравнению с организацией производства нанесения горячего или гальванического цинкования. Компания Atotech предоставляет весь пакет продуктов и оборудования для нанесения ламельного Zn покрытия и решения Ваших проблем.

Утверждены стандарты на эти покрытия:

ISO 10683 определяет требования к ламельным Zn покрытиям для крепежа с резьбой.

EN 13858 определяет требования к ламельным Zn покрытиям для сборочных деталей.

УДК 667.628.117

Л.С. Ещенко, проф., д-р техн. наук;

Малицкая Л.Ю., науч. сотр; Жук Г.М., мл. науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)
**ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ
И ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ**

В течение года на предприятиях Республики Беларусь при очистке сточных вод после поверхностной обработки металлов образуется около 20 тыс. т. осадков (шлама), содержащих гидратированные оксиды железа, хрома, цинка, меди, никеля, фосфаты, или гидроксофосфаты данных металлов, сульфат и карбонат кальция. Данные отходы складываются на территории предприятий или вывозятся для захоронения на полигоны. К настоящему времени накоплен большой опыт промышленного освоения технологий утилизации гальваношламов при производстве керамзита, черепицы, керамической плитки. В Беларуси промышленно опробовано использование шламов различного состава в производстве фрезы глазурированного покрытия керамической плитки, в качестве добавок для объемного окрашивания облицовочного кирпича и других керамических изделий. Однако практическая их реализация ограничена ввиду ряда причин: осадки (шламы), в зависимости от метода гальванотехники и очистки сточных вод сильно отличаются содержанием соединений железа, хрома, никеля, меди,

алюминия, кальция, титана, цинка, свинца, растворимых солей, содержание воды в них может достигать 90 мас. % и выше; объем образования гальваношламов для предприятий существенно отличается: от десятков тонн до 1000 т в год.

Перечисленные факторы, во многих случаях, осложняют процесс переработки гальваношламов на технические материалы. В то же время важность проблемы утилизации гальваношламов очевидна и требует решения. По мнению многих исследователей, термическая переработка гальваношламов, содержащих хромофорсодержащие соединения, в частности, железа на пигментные материалы, является наиболее перспективной. Ранее отмечено [1], что задача переработки шламов на пигментные материалы с комплексом свойств сводится к установлению критерия химического соответствия, определяющегося содержанием соединений железа и молярным соотношением следующих соединений в пересчете на оксиды: $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \sum(\text{MeO} + \text{Me}_2\text{O}_3)$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{MeO} - \text{ZnO}, \text{CuO}, \text{NiO}$; $\text{Me}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Показано [1], что при молярном соотношении в шламе $\text{ZnO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,05-0,20 : 1,0$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \sum(\text{NiO} + \text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3) = 1 : 0-0,1$ и температуре термообработки $700-800^\circ\text{C}$ могут быть получены красно-коричневые, при $600-700^\circ\text{C}$ $\text{ZnO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,05-0,20 : 1,0$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \sum(\text{NiO} + \text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3) = 1 : 0,1-0,2$ – коричневые пигментные материалы. Продукты термообработки железокальциевого шлама, который образуется в результате очистки сточных вод с помощью известкового молока, имеют оранжевый, рыжий или красно-рыжий цвет.

В данной работе продолжены исследования процессов и продуктов термической переработки гальваношламов, их смесей с целью разработки технологического процесса получения коричневых, красно-коричневых пигментных материалов, в частности пигментов-наполнителей. При выборе типа шламов руководствовались годовым объемом их образования и химическим составом. Сырьевую смесь № 1 получали на основе гальваношламов, образующихся на ОАО «Белорусский металлургический завод», РУП «Минский тракторный завод», ОАО «Белэлектромонтаж», смесь № 2 – с повышенным содержанием соединений никеля, меди, хрома, на основе шламов, образующихся на РУП «Зенит», ОАО «БелАЗ», ОАО «Минский автозавод», ОАО «Белорусский металлургический завод» и других. Основную массовую долю сырьевых смесей составлял железокальциевый шлак. Сырьевые смеси № 1 и № 2 имели следующий состав: содержание (масс. %) $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 30,7$ и $38,1$, $\text{CaO} - 27,8$ и $23,9$; молярное соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \sum(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{NiO}) = (1 : 0,04$ и $1 : 0,13$, соответственно.

В лабораторных условиях сырьевую смесь гальваношламов, содержащую 70,0–80,0 мас. % свободной H_2O гомогенизировали, сушили и подвергали термообработке в муфельной печи в плотно закрытых и открытых тиглях при температурах 700, 800, 850°C в течение 60 минут. Известно [2], что при термообработке железосодержащих соединений протекают окислительно-восстановительные процессы, в результате которых в зависимости от температуры, содержания кислорода в газовой фазе, возможно образование ряда фаз переменного состава в виде твердых растворов кислорода в различных модификациях оксида железа (вюстит FeO , магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma-Fe_2O_3$, гематит $\alpha-Fe_2O_3$). Согласно экспериментальным данным термообработка сырьевой смеси № 1 в интервале температур 700–750°C в открытых тиглях приводит к образованию маггемита, гематита, из которых преобладает гематит. При 850°C в результате ферритизации образуется магнетит со структурной формулой $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ и статическим распределением двух- и трехзарядных катионов в октаэдрических узлах решетки. В продуктах термообработки данной сырьевой смеси в закрытых тиглях при 750°C уже содержится магнетит, а также карбонат кальция и оксид цинка. По-видимому, в замкнутом объеме при недостатке кислорода равновесное состояние системы неустойчивое и сопровождается выравниванием химических потенциалов кислорода и удалением его из решетки оксида железа в газовую среду, с одновременным понижением степени окисления эквивалентного количества Fe^{3+} до Fe^{2+} . Наличие карбоната кальция в продуктах термообработки обусловлено низкой степенью его разложения, определяемой парциальным давлением CO_2 в газовой фазе, а кристаллической фазы ZnO связано, во-первых, с малой растворимостью в оксидах железа и способностью сохранять свой состав, во-вторых, возможностью образования в низко кислородной среде шпинельной фазы $Zn_xFe_{3-x}O_4$, рентгенограмма которой мало отличающейся по значениям межплоскостных расстояний от рентгенограммы ZnO . Термообработка сырьевой смеси № 2 в при температурах 700, 800, 850°C и различном составе газовой среды имеет те же особенности: в закрытых тиглях образуется магнетит, не происходит разложение карбонатов, в открытых тиглях, в зависимости от температуры, продолжительности термообработки, формируются, преимущественно, фаза маггемита. В зависимости от химического состава сырьевой смеси и условий ее термообработки были получены продукты, характеризующиеся коричневым, красно-коричневым цветом, чистота и яркость которого находятся на уровне известных железосодержащих пигментов.

С целью разработки технологии получения пигментных материалов применительно к промышленным условиям на Петриковском керамзитовом заводе с использованием технологической линии производства керамзита «мокрым» способом были проведены опытно-промышленные испытания. В данном случае использовали те же гальваношламы и в таком же массовом соотношении, как и при приготовлении сырьевых смесей № 1 и № 2 в лабораторных условиях. Полученную в глиноболтушке шламовую суспензию насосом перекачивали в промежуточную емкость, после чего дозировали во вращающуюся барабанную печь, производительностью 8 м³ в час. Температурный режим в зонах сушки: 120–180°C, нагрева 230–250°C, термообработки 700–850°C.

Отмечено, что при сушке и термообработке гальваношламов в барабанной вращающейся печи происходит образование гранул с размером 1–3 и 5–20 мм, которые в зависимости от условий термообработки могут иметь красновато-коричневый, грязно-коричневый и даже серо-зеленоватый цвет. Неоднородность цвета обусловлена различным содержанием в продуктах термообработки α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, ферритов. Образование и переход одних фаз в другие по мере термообработки гальваношламов связано, с одной стороны, с изменением температурного режима в зоне печи, парциального давления кислорода в газовой фазе; с другой стороны, с низкой скоростью окислительно-восстановительных процессов в конденсированной фазе, лимитирующейся коэффициентом объемной диффузии. Массоперенос кислорода осуществляется преимущественно путем поверхностной диффузии и зависит от размера гранул, их теплопроводности и газопроницаемости. Согласно экспериментальным данным, гранулы с размером 1–3 мм имеют рыже-коричневый цвет, обусловленный наличием фаз маггемита, гематита; крупные гранулы окрашены неравномерно от поверхности вглубь зерна и имеют грязно-коричневый цвет, обусловленный наличием магнетита. Независимо от размера гранул они легко измельчаются и наносятся на поверхность бумаги, что указывает на их удовлетворительную кроющую способность, характерную для пигментных материалов.

Из совокупности данных, полученных в промышленных условиях следует, что переработка гальваношламов на пигментные материалы в барабанной вращающейся печи принципиально возможна только при поддержании постоянных технологических параметров в зоне термообработки: температуры, содержание кислорода в газовой среде, контролируемое расходом воздуха, подаваемого на форсунки, скоростью отвода газообразных продуктов разложения из зоны твер-

дофазных реакций. Термообработку проводить предпочтительнее при температурах 650–700°C.

В целом, исходя из особенностей топохимических превращений, происходящих при термообработке гальваношламов, ее целесообразно проводить в кипящем слое, что обеспечило бы равномерное образование и формирование структур хромофорсодержащих фаз в объеме печи и, следовательно, получение продуктов термообработки с заданным комплексом цветовых и малярно-технических характеристик, требуемых для пигментных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ещенко, Л. С. О критериях, определяющих состав и свойства пигментных материалов, на основе гальваношламов / Л. С. Ещенко, Е. В. Махрова // Материалы Республ. научно-технич. семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий». – Минск, 2011. – С. 115–119.

2 Левин, Б. Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. / Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк. – М.: Metallurgy, 1979. – 470 с.

УДК 666.3–127:628.3

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
Ю.Г. Павлюкевич, доцент, канд. техн. наук;
Е.О. Богдан, ассистент, канд. техн. наук;
О.В. Кичкайло, мл. науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В настоящее время в Республике Беларусь образуется более 40 млн. тонн отходов производства, причем уровень их использования остается невысоким – около 30 %. Наибольшую трудность представляет переработка опасных отходов, имеющих сложный химический состав. К таким отходам относятся осадки сточных вод гальванических производств.

Вместе с тем, данные отходы, характеризующиеся высоким содержанием оксидов железа, соответствуют требованиям, предъявляемым к керамзитовому сырью, и могут быть использованы в качестве корректирующих добавок для регулирования вспучиваемости глин при производстве керамзитового гравия.

Для получения керамзитового гравия использовалось легкоплавкое глинистое сырье белорусских месторождений: «Кустиха», являющееся основной сырьевой базой Петриковского керамзитового завода ОАО «Гомельский ДСК» и «Лукомль» – ОАО «Новолукомльский завод керамзитового гравия». В качестве корректирующей добавки применялись осадки сточных вод гальванических производств БМЗ и МТЗ в количестве 5–15 %* с шагом 1 %.

Исследования показали, что введение гальванических осадков сточных вод в состав сырьевой смеси в исследованных пределах содержания при получении керамзитового гравия приводит к росту пористости образцов, снижению плотности, что является весьма актуальным в производстве искусственных пористых заполнителей. Наиболее плотная структура отвечает образцам, содержащим наименьшее количество отходов – 5 %. В таких образцах пористость развивается на границах глинистых частиц, где, по всей вероятности, концентрация оксидов железа, вводимых осадками сточных вод, наибольшая. При введении отходов в количестве от 10 до 15 % характер пористости меняется. Поры более равномерно распределены по объему материала, появляются крупные пустоты размером до 1–2 мм. Однако при этом осадки сточных вод при их содержании более 10 % уменьшают интервал вспучивания сырьевой смеси, что может отрицательно сказаться на проведении процесса обжига в заводских условиях.

В результате оценки комплекса физико-химических и технологических свойств образцов определено оптимальное количество вводимых отходов: 8–10 % БМЗ, 7–8 % МТЗ для составов на основе глины «Кустиха» и 7–8 % БМЗ, 6–7 % МТЗ для составов на основе глины «Лукомль». Интервал вспучивания для исследованных сырьевых смесей составил 1130–1160 °С.

Керамзит, полученный из указанных составов, был передан для испытаний в лабораторию Новолукомльского завода керамзитового гравия, где определялась насыпная плотность, гранулометрический состав, сопротивление раздавливанию и морозостойкость пористого заполнителя. Испытания показали, что по всем контролируемым параметрам материал соответствует требованиям СТБ. Потеря массы после 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания составляет 0,83 %, сопротивление раздавливанию – 3,9 Н/мм², насыпная плотность – 515–560 кг/м³, что значительно выше показателей образ-

* – здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

цов, синтезированных с использованием глины без добавок гальванических осадков сточных вод.

Фазовый состав полученного керамзита, согласно данным рентгенофазового анализа представлен α -кварцем, муллитом и гематитом.

При ускоренном обжиге керамзитового гравия оксид железа Fe_2O_3 , оказывающий определяющее влияние на вспучивание материала, образуется при температурах 500–700 °С и сохраняется в окислительной атмосфере печи вплоть до 1000–1100 °С. Поризация материала происходит в узком интервале температур 1130–1160 °С вследствие восстановления оксидов железа за счет CO и H_2 , выделяющихся из глинистых минералов и органических веществ, а также при разложении карбонатов CaCO_3 [1].

На Петриковском керамзитовом заводе переработку сырья осуществляют шликерным способом. В таком производстве обеспечение хорошей текучести и разжижаемости шликера при минимальных значениях влажности является важной производственной задачей, для решения которой в работе были изучены реологические характеристики шликеров в системе «глина – гальванический осадок – вода» и определены условия разжижения глиняной суспензии на основе оптимальной сырьевой смеси. В качестве электролитов использовались широко известные в промышленности разжижители – кальцинированная сода (Na_2CO_3), жидкое стекло (Na_2SiO_3), пирофосфат натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_5$), триполифосфат натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), углещелочной реагент (УЩР). Электролиты вводили с концентрацией 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5 % и т.д. сверх 100 % от массы сухого вещества. Влажность шликера составляла 54 %, плотность – 1530 кг/м³.

Как показали исследования, введение индивидуальных электролитов (кальцинированная сода, жидкое стекло, триполифосфат натрия, углещелочной реагент) в исследуемый шликер нецелесообразно и неэффективно, так как переход системы от структурированного характера течения к ньютоновскому не наблюдается или происходит при высоких концентрациях электролитов, что обусловлено как полиминеральностью используемого глинистого сырья, так и составом гальванических осадков.

Обеспечить необходимые технологические свойства шликера в системе «глина – гальванический осадок – вода» возможно только при использовании комбинаций электролитов, например, кальцинированной соды в сочетании с триполифосфатом натрия. Комбинирование электролитов позволяет значительно снизить влажность (до 48–49 %), коэффициент загустеваемости (до 1,1) и время истечения (до 6 с) шликера. В данном случае эффективное совместное влияние электро-

литов на свойства шликера связано с различной направленностью и механизмом их воздействия, что подтверждает возникновение эффекта синергизма (усиление действия компонентов при их совместном введении) и обуславливает изменение реологического характера течения глинистой суспензии со структурированного на ньютоновский.

С целью определения миграции ионов тяжелых металлов из керамзита в окружающую среду и соответственно максимальной возможности неблагоприятного воздействия на окружающую среду при его использовании исследованы водные вытяжки из керамзита по действующей методике [2].

С помощью атомно-адсорбционной спектроскопии определялись концентрации ионов железа, свинца и цинка в водных вытяжках. Полученные результаты позволили установить, что при увеличении времени экспозиции от 1 до 30 суток, а также температуры выдержки от 20 °С до 40 °С не приводит к миграции из керамического образца ионов свинца (Pb^{2+}) и железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}). По-нашему мнению, данное явление можно объяснить прочной фиксацией указанных ионов в структуре материала. Согласно данным рентгенофазового анализа ионы железа входят в состав кристаллической фазы гематита ($\alpha-Fe_2O_3$), причем связь Fe–O характеризуется достаточно высокой энергией разрыва, составляющей 410,5 кДж/моль. Отсутствие миграции ионов свинца можно объяснить как его невысоким содержанием в керамической массе (0,006 % в пересчете на оксид PbO), так и фиксацией в стекловидной фазе материала.

При температурах выдержки 20 °С и 40 °С концентрация ионов Zn^{2+} в водных вытяжках находится в диапазоне 0–0,84 мг/л в зависимости от времени экспозиции, что не превышает уровень ПДК, составляющий 1 мг/л. Более высокий уровень миграции ионов цинка по сравнению с ионами Fe^{2+} , Fe^{3+} можно объяснить относительно невысокими значениями энергии разрыва связи Zn–O, составляющей 275 кДж/моль. Кроме этого, на основании исследования структуры и фазового состава разработанных материалов установлено, что цинк входит, преимущественно, в состав аморфизированной фазы или адсорбируется на границах раздела фаз, и как следствие обладает более высокой подвижностью по сравнению с ионами, расположенными в узлах кристаллической решетки.

Анализ полученных данных позволил сделать вывод о том, что количество тяжелых металлов в водных вытяжках материала полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым нормативной документацией [3].

Таким образом, использование при производстве керамзита в

качестве корректирующих добавок осадков сточных вод гальванических производств Белорусского металлургического завода и Минского тракторного завода, позволит не только получить материал с требуемой вспучиваемостью и улучшить качество пористого заполнителя, но и расширить диапазон регулирования его свойств. Керамзит, полученный с использованием осадков БМЗ и МТЗ, является экологически безопасным и соответствует требованиям нормативно-технической документации.

ЛИТЕРАТУРА

1 Колесников, Е. А. Вспучивание легкоплавких глин / Е.А. Колесников //Стекло и керамика. – 1974.–№5.– С. 28–30.

2 Методические указания. Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промотходов: МУ 2.1.674-97. – Введ. 08.08.1997. М.: Гос. система санитарно-эпидемиолог. нормирования РФ, 1997. – 26 с.

3 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: ГН 2.1.5.10–21–2003. – Введ. 01.01.2002 / Сб. гигиенич. нормат. по разделу коммунальной гигиены. – Минск, 2002. – 92 с.

А.Л. Шутова, ст. преп., канд. техн. наук;

А.И. Глоба, ассист., канд. хим. наук;

Н.Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук; И.О. Лаптик, инж.;

А.В. Янковский, студ.; А.В. Доброгост, студ.;

В.Ю. Немытькова, студ. (БГТУ, г. Минск)

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ПИГМЕНТОВ В АНТИКОРРОЗИОННЫХ ГРУНТОВКАХ

При эксплуатации различных сооружений, техники, изделий из металлов остро встает проблема их защиты от коррозии. Одним из наиболее надежных и относительно дешевых методов антикоррозионной защиты является нанесение лакокрасочных покрытий, основную противокоррозионную функцию в них выполняет грунтовочный слой, защитное действие которого в основном определяется природой компонентов лакокрасочного материала.

Лакокрасочные материалы – сложные системы, состоящие из большого числа компонентов различной природы (пленкообразователи, пигменты, наполнители, функциональные добавки, растворители) в основном импортного производства, поэтому создание отечествен-

ных антикоррозионных пигментов – весьма актуальная задача для Республики Беларусь.

Целью данного исследования является изучение возможности применения новых синтезированных пигментов для создания антикоррозионных грунтовок.

Для оценки возможности использования синтезированных соединений в качестве пигментов для лакокрасочных материалов были определены их технико-физические свойства (таблица 1).

Таблица 1 – Техничко-физические свойства синтезированных пигментов

Исследуемые пигменты	Содержание веществ, растворимых в воде, %	pH	Маслоемкость, г/100 г
Фосфат Fe	2,66	9,6	34,9
Фосфат Cr	0,35	9,6	24,5
CoO·Al ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅	0,63	11,3	19,5
NiO·Al ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅	1,76	11,3	23,1
Пигмент на основе фторапатита	2,45	12,2	31,0
Пигмент на основе преципитата	0,37	12,3	29,3
Пигмент на основе гальванического шлама ОАО «Атлант»	4,93	11,8	29,5

Небольшое содержание в пигменте водорастворимых веществ – обязательное условие для сохранения барьерных свойств лакокрасочных покрытий, а, соответственно, и их защитных функций. Но для антикоррозионных пигментов допускается применение соединений и с более высокими значениями этого показателя, если это положительно влияет на защитные свойства покрытий.

Как видно из таблицы, pH водных вытяжек исследуемых пигментов смещен в щелочную сторону, следовательно, они потенциально могут проявлять защитное действие аналогичное цинковым белилам, основанное на способности поддерживать щелочной pH на границе покрытие – подложка. Такие пигменты называют активными, и их действие зависит от химической реакции, протекающей в области соприкосновения подложки, пигмента и пленкообразователя или между пигментом и ионами, проникающими в пленку. Окислительно-восстановительные реакции приводят к образованию защитных соединений (оксидов или гидроксидов, которые могут содержать катионы пигмента), омыление пленкообразователя или нейтрализация кислых продуктов разложения – к повышению pH покрытия [1, 2].

Антикоррозионные свойства синтезированных соединений оценивали в грунтовках на основе алкидного пленкообразователя, т.к. он вносит небольшой вклад в определение защитных свойств покрытий, что позволяет наилучшим способом оценить влияние пигментной части. В связи с этим в лабораторных условиях на основе базовых ре-

цептур [3] изготовили 7 грунтовочных составов, в которых в качестве пленкообразователя применяли алкидно-стирольный олигомер «Хим-Алкид 40/60», а в качестве антикоррозионного пигмента вместо цинковых белил использовали новые синтезированные соединения. Количество новых пигментов рассчитывали исходя из величин маслосъемности цинковых белил и исследуемых пигментов, чтобы зафиксировать степень наполнения всех покрытий примерно на одном уровне.

Пигментная часть базовой грунтовки содержала красный железозоксидный пигмент 15 % об. (для достижения хорошей укрывистости), цинковые белила 22,5 % об., наполнители микробарит 22,5 % об. (обладает низкой маслосъемностью, что позволяет увеличить возможность наполнения покрытий) и микротальк 40 % об. (для обеспечения необходимого барьерного эффекта).

После изготовления грунтовку наносили пневмораспылением на стандартные пластины (толщина однослойного покрытия составляла около 20 мкм) и исследовали физико-механические и защитные свойства покрытий (таблица 2): твердость (ГОСТ 5233), эластичность при изгибе (ГОСТ 6806), прочность при ударе (ГОСТ 4765), адгезия методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140, по четырехбалльной шкале), стойкость к статическому воздействию жидкостей (ГОСТ 9.403).

Таблица 2 – Физико-механические и защитные свойства покрытий на основе разработанных композиций

Наименование показателей	Фосфат Fe	Фосфат Cr	CoO·Al ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅	NiO·Al ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅	Пигмент на основе фторопигмента	Пигмент на основе преципитата	Пигмент на основе гальванического шлама
1	2	3	4	5	6	7	8
Внешний вид покрытия	Гладкое однородное, без расслаивания, потеков, посторонних включений покрытие. Допускается небольшая шагрень						
Условная вязкость при температуре (20±0,5)°С по вискозиметру ВЗ-4, с	165	95	80	81	90	95	91
Массовая доля нелетучих веществ, %	53,9	53,4	62,1	66,3	50,0	44,0	40,0
Степень перетира, мкм, не более	40	28	40	38	35	35	40
Укрывистость покрытия, г/м ²	26,4	35,8	28,2	19,7	26,2	69,2	20,2
Время высыхания грунтовки до степени 3 при температуре (20±2)°С, мин	22	25	25	18	13	16	17
Твердость покрытия по ма-	0,36	0,37	0,38	0,43	0,46	0,33	0,26

ятниковому прибору ТМЛ (маятник А), отн. ед.												
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8						
Эластичность покрытия при изгибе, мм	1	1	1	1	1	1	1						
Прочность покрытия при ударе, см	100	100	100	100	100	100	100						
Адгезия покрытия, баллы	1	1	1	1	1	1	1						
Стойкость покрытия к действию, сут.:	Количество слоев покрытия												
	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
	- дистиллированной воды	<1	1	16	16	16	16	28	8	1	1	7	2
	- 0,5% р-р соляной кислоты	<1	<1	<1	<1	14	1	1	1	1	1	2	1
- 3% р-р хлорида натрия	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	2	1	1	2	1	

Все разработанные лакокрасочные композиции позволяют получать покрытия с высокими показателями физико-механических свойств, которые определяются главным образом природой пленкообразователя, а не составом пигментной части. Укрывистость разработанных грунтовок зависит от состава пигментной части, т.е. оказывает влияние и кроющая способность используемого нового пигмента.

Исследования показали, что природа антикоррозионного пигмента оказывает существенное влияние на защитные свойства грунтово-вочных покрытий.

Высокой водостойкостью характеризуются покрытия на основе антикоррозионных пигментов $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и пигментов на основе фторапатита и гальванического шлама, а использование соединения $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ позволяет достичь и хороших показателей по кислотостойкости. Вероятно, в составе антикоррозионных грунтовок они проявляют ингибирующее действие, основанное на способности реагировать с кислотными стимуляторами коррозии и поддерживать в покрытии щелочной рН, тем самым расширяют область пассивного состояния железа, что приводит к увеличению противокоррозионного действия покрытий.

Для некоторых композиций отмечено снижение защитных свойств покрытий при увеличении толщины, что может быть связано с недоотверждением пленкообразователя в объеме покрытия, в результате неполного протекания окислительной полимеризации из-за плохого доступа кислорода воздуха. Данный недостаток можно отрегулировать, изменив технологию получения покрытий – нанесение второго слоя осуществлять только после полного отверждения первого.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что среди изученных синтезированных соединений наиболее выраженными антикоррозионными свойствами обладают

$\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{NiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ и пигменты на основе фторапатита и гальванического шлама при сохранении достаточно высоких физико-механических показателей покрытий. Это дает возможность создания грунтовок, характеризующихся повышенной водо- и кислотостойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1 Дринберг, А.С. Анतिकоррозионные грунтовки / А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко, Т.В. Калинская. – СПб. : НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006. – 168 с.

2 Ермилов, П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: учебное пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л. : Химия, 1987. – 200 с.

3 Оценка защитных свойств покрытий наполненных глифтале-вых композиций электрохимическими методами / А.Л. Шутова [и др.] // Труды БГТУ. – 2011. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 43–49.

УДК 666.291.5

И.В. Пищ, проф., д-р техн. наук;

Гвоздева Н.А., доц., канд. техн. наук;

Соколовский А.Е., доц. канд.хим.наук (БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ

Проблема производства коррозионно-стойких грунтовок и эмалей является актуальной. Одним из компонентов, входящим в их состав, являются неорганические пигменты. Они ингибируют как анодные так и катодные процессы, образуя защитные посевирующие пленки, повышают рН на границе покрытия – металл за счет образования плотных слоев и уменьшения площади катодных участков.

К таким пигментам относятся хроматы, фосфаты, ферриты, а также пигменты, содержащие ионы Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и др. В последние годы особенно востребованы фосфатсодержащие антикоррозионные пигменты. Благодаря их способности образовывать комплексы, защищающие подложки со следами ржавчины. Производство пигментов, содержащих Ca^{2+} , PO_4^{3-} , MoO_3^{2-} , освоенного на ОАО «Кронакрил» (г. Ярославль) [1].

Цель работы – разработка составов антикоррозионных пигментов для производства грунтовок и грунт-эмалей с использованием фосфорсодержащих компонентов, в частности, преципитата – продукта ОАО «Можелит». Для получения антикоррозионных пигментов для грунтовок проводили термическую обработку исходного компонента

в интервале температур от 20 до 600 °С. В результате получен продукт, содержащий СаНРО₄ и другие фосфаты. Предварительные результаты, полученные потенциометрическим методом, подтвердили возможность использования преципитата в грунтовках для стальной подложки.

Для получения коррозионностойких грунт-эмалей разработаны пигменты путем высокотемпературного синтеза. Синтез пигментов осуществляли с использованием не только преципитата, но также кварцевого песка Гомельского ГОКа, технического глинозема, а также 30%-ных растворов солей 3d-элементов Со(NO₃)₂·6Н₂О, Ni(NO₃)₂·6Н₂О и оксидов СоО и NiO. Синтез осуществляли методом пропитки исходных порошков 30%-ными растворами солей Со(NO₃)₂·6Н₂О и Ni(NO₃)₂·6Н₂О с последующей сушкой суспензии при температуре 100–160°С в течении 3 ч и обжигом в интервале температур 1000–1050–1100 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

Химический состав исходных материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов для исходных порошков

Сырьевой материал	Содержание оксидов, %								
	СаО	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃
Преципитат	42,1	53,40	2,5	1,5	–	–	–	–	0,5
Кварцевый песок	0,5	–	1,79	0,05	96,88	0,13	0,15	0,5	–
Глинозем	–	–	99,56	0,04	–	0,4	–	–	–

В результате проведения эксперимента были получены пигменты широкой цветовой гаммы: светло-зеленого, зеленого, серого, голубого, зеленовато-голубого, синего и лазурного цветов. Синтезированные пигменты характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской. Выявлено, что оптимальная температура синтеза 1100°С, при которой получены пигменты с яркой и насыщенной окраской.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на электронном спектрофотометре СФ-18 с автоматической записью спектров отражения в области длин волн 400–750 нм. Для оптимальных составов были определены координаты цветности, доминирующая длина волны и насыщенность цвета пигментов (таблица 2).

Синий и сине-фиолетовый цвет полученных кобальтсодержащих пигментов обусловлен присутствием ионов Со²⁺, находящихся в тетраэдрическом поле ионов кислорода и наличием образовавшейся цветонесущей фазы дифосфата кобальта Со₂Р₂О₇. Кривые отражения

никельсодержащих пигментов с центральной полосой поглощения находятся в области длин волн 530 нм. Окраска никельсодержащих пигментов, вероятно, обусловлена наличием октаэдрического комплекса $[\text{NiO}_6]$, для которого характерны 3 максимума поглощения в разных областях спектра.

Таблица 2 – Цветовая характеристика пигментов оптимальных составов

Ион-хромофор	Координаты цветности		Длина волны, нм	Насыщенность цвета, %	Цвет пигмента
	X	Y			
Co^{2+}	0,269	0,282	472	46	синий
CoO	0,305	0,310	470	35	сине-фиолетовый
Ni^{2+}	0,284	0,388	540	57	лазурный
NiO	0,1911	0,2212	534	49	зеленый

При повышении обжига и концентрации ионов Co^{2+} и Ni^{2+} увеличивается чистота цвета. Для кобальтсодержащих пигментов при концентрации ионов Co^{2+} 10% длина волны составляет 474–476 нм, а чистота цвета – 29–30%, а при концентрации ионов Co^{2+} 20% чистота цвета – 35–46 %. Для сравнения хромофорных свойств синтезированных пигментов вместо растворов солей использовали оксид CoO и NiO в количестве 0,1–0,5 моль. Установлено, что при одинаковых условиях синтеза, при использовании оксидов-хромофоров яркость окраски пигментов снижается на 10–15 %.

Установлено, что пигменты, синтезированные на основе указанной системы, обладают высокой химической стойкостью к 4%-ному раствору уксусной кислоты (таблица 3). Значения pH водных вытяжек оптимальных составов пигментов составляют 8,1–11.

Таблица 3 – Кислотостойкость пигментов в зависимости от состава и температуры обжига

Ион-хромофор	Кислотостойкость, %		
	температура обжига пигмента, С°		
	1000	1050	1100
Co^{2+}	99,13	99,30	99,68
CoO	86,88	98,77	97,90
Ni^{2+}	99,20	99,53	99,66
NiO	90,88	96,33	96,38

По данным рентгенофазового анализа, кристаллическая фаза синтезированных пигментов представлена шпинелью составов CoAl_2O_4 , CoCo_2O_4 , NiAl_2O_4 , также присутствуют дифосфат кобальта $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, алюмосиликат кобальта $\text{Co}_2(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})$ со структурой кордиерита, силикат никеля Ni_2SiO_4 , оксиды кобальта, никеля. Также на рентгенограммах присутствует ортофосфат алюминия, а также ортофосфаты и пирофосфаты кобальта и никеля, количество которых по-

вышается при увеличении температуры синтеза. По мере увеличения температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов шпинели и снижение интенсивности пиков, принадлежащих оксидам переходных металлов, что связано с протеканием процессов фазообразования.

Из выше изложенного можно сделать вывод, что полученные пигменты могут быть использованы в лакокрасочных материалах при приготовлении грунтовок и грунт-эмалей, что позволит улучшить антикоррозионные свойства покрытий, расширить их палитру и снизить объемы их импорта.

ЛИТЕРАТУРА

1 Скоморохова, О.Н. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах / О.Н. Скоморохова, Е.Е. Казакова. – М.: Пэйнт-Медиа, 2005. – 168 с.

УДК 667.622.1'37.27

В.А. Ашуйко, канд. хим. наук, доц.;
Н.Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук;
О.И. Салычиц, канд. хим. наук, ассист.;

А.Л. Шутова, канд. техн. наук, ст. преп.; О.В. Оскирко, асп.
(БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Разрушение металлов, происходящее при атмосферном воздействии вследствие химических и электрохимических процессов, протекающих на их поверхности, наносит большой ущерб промышленности. В промышленно развитых странах потери от химического или электрохимического взаимодействия металлических конструкций с коррозионной средой составляют от 2 до 4 % валового национального дохода. Нанесение на поверхность металлических изделий защитных лакокрасочных материалов (лаки, краски, грунтовки, эмали и др.) является наиболее доступным для широкого круга потребителей и в некоторых случаях более предпочтительным способом защиты металлов от коррозии.

Важной составной частью лакокрасочных материалов являются пигменты – вещества, обеспечивающие цветность и коррозионную устойчивость лакокрасочных материалов (ЛКМ). Сочетание защитной и декоративной функций пигментной части лакокрасочных материалов в большинстве случаев определяет их востребованность.

В связи с этим синтез и исследование физико-химических и антикоррозионных свойств пигментов, обеспечивающих защитные свойства и широкую цветовую гамму ЛКМ, является актуальной задачей.

Одним из основных направлений ее решения является использование пигментных фосфатов. Противокоррозионное действие пигментов этого (ингибирующего) типа обусловлено их способностью к комплексообразованию, результатом которого является формирование на поверхности металла пленок, обеспечивающих повышение адгезии лакокрасочных покрытий и подавление электрохимической коррозии. Кроме того, в условиях коррозионного процесса полифосфатные ионы деполимеризуются и генерируют активные фосфатные радикалы, которые способствуют формированию новых пассивирующих участков на корродирующей поверхности.

Цель настоящей работы – синтез пигментов, содержащих фосфаты и другие соединения переходных металлов (титанаты, карбиды, оксиды, комплексные соединения), обеспечивающих антикоррозионные свойства ЛКМ, и изучение их свойств.

Синтезированы пигменты (таблица 1), включающие соединения переходных металлов в различных степенях окисления – фосфаты, титанаты, карбиды, оксиды, комплексные соединения ($(\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2)$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, CaTiO_3 , WC , Cr_2O_3 , NiO , ZnO , $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_6](\text{OH})_3$) с различным содержанием компонентов.

Таблица 1 – Качественный и количественный состав синтезированных композиций пигментов

Наименование компонента	Содержание компонентов, мас. %							
	№ состава пигмента							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	50	50–60	–	–	–	–	50–55	–
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	–	–	–	35–40	–	–	–	–
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	–	–	–	–	45–55	–	–	–
CaTiO_3	–	–	–	35–40	45–55	–	–	–
WC	–	–	50–60	20–30	–	–	–	75–80
Cr_2O_3	30–40	–	10–20	–	–	–	–	–
NiO	–	–	20–30	–	–	–	–	–
ZnO	10–20	40–50	–	–	–	50–60	–	–
$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_6](\text{OH})_3$	–	–	–	–	–	40–50	45–50	20–25

Синтез компонентов, составляющих пигментную часть ЛКМ, ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, Cr_2O_3 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_6](\text{OH})_3$) проводили по разработанным лабораторным методикам. Приготовление композиций пигментов осуществляли путем смешения индивидуальных веществ (реактивов марки ч.д.а. или синтезированных веществ), в соответствии с заданной рецептурой. Составляющие пигментной части

измельчали на вибрационной центробежно-шаровой мельнице до определенного зернового состава (размер частиц 40–80 мкм) и взвешивали. Смесь взвешенных компонентов подвергали совместному сухому помолу в лабораторной одностаканной планетарной мельнице фирмы «FRITSCHE» до остатка на сите с сеткой № 0063 – 1–2 %.

Определены физико-химические свойства синтезированных композиций пигментов: растворимость в воде, маслосодержание I и II рода, рН водной вытяжки.

На основании проведенных исследований установлено, что композиции синтезированных пигментов зеленого (№№ 1–3), сероголубого (№ 4, 5), коричневого (№№ 6–8) цветов светлых и темных оттенков обладают низкими водорастворимостью ($IP = 1, 02 \cdot 10^{-15} - 4,72 \cdot 10^{-32}$), маслосодержанием I ((11,0±0,7 – 41,0±1,2) г/100 г пигмента) и II рода ((31,0±0,5 – 83,0±2,0) г/100 г пигмента). рН водных вытяжек пигментов составил 4,5–9,5. Установлено увеличение маслосодержания I и II рода синтезированных пигментов по мере увеличения содержания фосфатной составляющей в композиции пигмента.

Противокоррозионную эффективность пигментов исследовали электрохимическим методом по анодной и катодной поляризации стали в суспензиях пигментов в 0,5 М растворе хлорида натрия [1]. Для оценки противокоррозионных свойств пигментов предварительно снимали поляризационные кривые корродирующего металла в среде раствора хлорида натрия в отсутствие пигмента.

Экстраполяция линейных анодных и катодных tafelевских участков поляризационных кривых на стационарный потенциал позволила определить плотности тока коррозии, ток коррозии (при рабочей площади электрода 1 см²) и потенциал коррозии стали в среде хлорида натрия (таблица 2). Количественно действие пигментов-ингибиторов на скорость коррозионного процесса характеризовали весовым K_m и глубинным Π показателями, величиной защитного эффекта Z и коэффициентом защитного действия γ . Скорость коррозии (весовой и глубинный показатель) определены по плотности тока коррозии [2]. Значения рассчитанных коррозионных показателей представлены в таблице 2. Для оценки противокоррозионных свойств пигментов в таблице 2 приведены характеристики коррозионного процесса металла в среде раствора хлорида натрия в отсутствие пигмента (образец NaCl – в сравнении с группой пигментов №№ 1–3 и NaCl* – в сравнении с группой пигментов №№ 4–8).

Как видно из полученных данных (таблица 2), скорость коррозии снижается в 2–11 раз в зависимости от состава пигмента.

Таблица 2 – Антикоррозионные свойства синтезированных пигментов

Образец	Равновесный потенциал коррозии – E , мВ	Плотность тока коррозии, мА/см^2	Скорость коррозии		Эффективность защиты от коррозии	
			весовой показатель K_m , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	глубинный показатель Π , мм/год	защитный эффект Z , %	коэффициент защитного действия γ
NaCl	315	0,126	1,31	1,46	–	–
1	333	0,039	0,41	0,46	68,70	3,16
2	378	0,044	0,46	0,51	51,63	2,07
3	318	0,079	0,82	0,92	37,40	1,59
NaCl*	330	0,091	0,95	1,06	–	–
4	365	0,008	0,08	0,09	91,21	11,38
5	388	0,011	0,12	0,13	87,91	8,27
6	333	0,079	0,83	0,93	12,83	1,15
7	398	0,028	0,29	0,33	69,23	3,25
8	336	0,074	0,77	0,86	18,68	1,23

Эффективность защиты от коррозии в зависимости от состава пигмента составляет 37–94 %. Минимальный ток коррозии и максимальная эффективность ингибирования среди исследованных композиций пигментов отмечены для составов, содержащих фосфаты никеля (II), цинка и железа (II), которые благодаря своей высокой комплексообразующей способности являются хорошими анодными ингибиторами коррозии. Пигменты, содержащие гексабензоат железа (III), характеризуются невысокими показателями коррозионной стойкости, что обусловлено, прежде всего, повышенной кислотностью их водных суспензий. Величина pH суспензий пигментов, содержащих гексабензоатжелеза (III), составляет 4,5–6,1. Известна [2] значительная зависимость скорости растворения металла от кислотности раствора. Однако, как видно из таблицы 2, эффективность ингибирования гексабензоата железа (III) в композиции с ортофосфатом никеля (II) повышается.

Изготовлены образцы грунтовок на основе новых синтезированных пигментов, содержащих ортофосфат никеля (II) в композиции с оксидами переходных металлов. Определены физико-механические и защитные свойства полученных покрытий: условная вязкость при температуре $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ по вискозиметру ВЗ-4 – 90 с; степень перетира – не более 40 мкм; укрывистость высушенного покрытия – 23,44–26,45 г/м^2 ; твердость покрытия по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А) – 0,34 отн. ед.; эластичность покрытия при изгибе – 1 мм; прочность покрытия при ударе – 100 см; адгезия покрытия к стали – 1 балл. Двухслойные покрытия исследованных грунтовочных составов обеспечивают высокую водостойкость (не менее 30 суток) и защиту

металлической поверхности от статического воздействия 3%-ого раствора хлорида натрия.

Таким образом, пигменты, содержащие фосфаты никеля (II), цинка и железа (II) в композиции с другими соединениями переходных металлов, характеризуются малым током коррозии и высокой эффективностью защиты. Это обуславливает целесообразность дальнейшей работы в направлении оптимизации условий синтеза и состава пигментов, содержащих соединения переходных металлов, главным образом фосфаты, направленной на повышение эффективности противокоррозионного действия фосфатсодержащих пигментов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Орехова, С.Е. Пигменты с антикоррозионными свойствами / С.Е. Орехова, В.А. Ащуйко, О.И. Салычиц, О.В. Оскирко // Создание новых и совершенствование действующих технологий нанесения гальванических и их замещающих покрытий, Минск, 6–7 дек. 2011 г. / Бел. гос. технол. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2011. – С. 105–108.

2 Иванов, Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Е.С. Иванов. – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.

УДК 669.58

В.М. Константинов, д-р. техн. наук, доц.; И.А. Булойчик, асп.
(БНТУ г. Минск)

АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЦИНКОВЫХ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

Анализ свойств цинковых покрытий и термодиффузионных слоев, а так же условий их применения в различных областях промышленности показывает, что в ряде производственных ситуаций цинковые покрытия должны обладать не только повышенной коррозионной стойкостью, но также быть устойчивыми к изнашиванию и иметь высокую степень сцепления с поверхностью защищаемого изделия. Термодиффузионные покрытия с этих позиций имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с гальваническими [1]. Применение способов термодиффузионного цинкования в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отрасли промышленности представляет существенный интерес с точки зрения защиты изделий от коррозионно-эрозионного воздействия агрессивных сред [2]. С учетом этого, перспективу представляет создание многокомпонентных диффузионных слоев, состоящих помимо цинка и железа из атомов более тугоплавких элементов по сравнению с цинком. Такие слои обладают в

2 – 2,3 раза более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с однокомпонентными цинковыми слоями [3], а так же повышенным комплексом механических свойств. При легировании цинковых слоев алюминием, медью и титаном наблюдалось уменьшение хрупкости цинковых слоев в 1,1 – 1,3 раза, а так же повышение их износостойкости в 1,2 – 1,3 раза [3].

Обсуждаемые многокомпонентные покрытия имеют определенные отличия в структуре (рис. 1). В отличие от диффузионных слоев, полученных на основе порошков из чистого цинка, где концентрация атомов цинка постепенно изменяется по сечению диффузионного слоя, введение в порошковую смесь дополнительных легирующих элементов позволяет формировать слои с преимущественным концентрированием более тугоплавких легирующих атомов в поверхностной зоне диффузионного слоя.

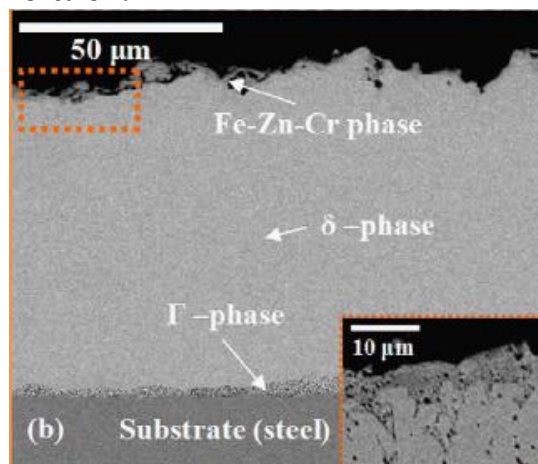


Рисунок 1 – Микроструктура многокомпонентного диффузионного слоя на основе цинка, дополнительно легированного хромом [4]

Результаты спектрального анализа многокомпонентных диффузионных слоев, подтверждают факт нахождения более тугоплавких элементов в поверхностной зоне диффузионного слоя (рисунок 2). Такое строение существенно влияет на характер коррозионного разрушения диффузионного слоя. Так, например, коррозионная стойкость Стали 40Х после цинкования с дополнительным введением атомов меди, титана и алюминия в 2 – 2,3 раза выше, чем после цинкования в порошке из чистого цинка [3]. Данный факт можно объяснить тем, что при взаимодействии с коррозионно – активной средой на поверхности многокомпонентных диффузионных цинковых слоев происходит образование плотных пленок из нерастворимых продуктов окисления железа, цинка и легирующих элементов, более сложного химического состава, чем в случае однокомпонентного насыщения цинком, и более активно препятствующая дальнейшему распространению коррозии. В определенной степени обсуждаемые покрытия по характеру электро-

химического поведения являются комбинированными – анодно-катодными. При этом электрохимическая защита цинксодержащего слоя усиливается изоляционным действием наружной зоны слоя.

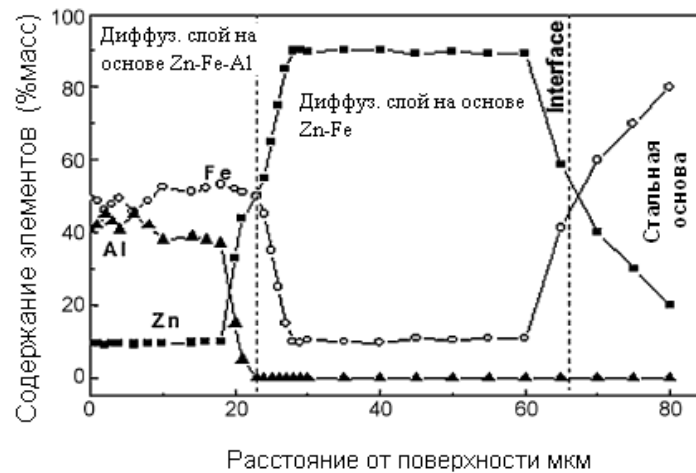


Рисунок 3 - Данные спектрального анализа диффузионного слоя на основе цинка, дополнительно легированного атомами Al [4]

Легирование Al, Cu, Ti, Mg и рядом других элементов также повышает механические характеристики диффузионных слоев на основе цинка (твердость, износостойкость). Наличие более тугоплавких элементов в поверхностной зоне диффузионного слоя, формирует с железом и цинком интерметаллидные соединения, обладающие большей твердостью по отношению к остальной части диффузионного слоя, что так же обеспечивает сжимающие напряжения.

Анализ микрохрупкости показал, что напряжение скола диффузионных слоев, дополнительно легированных атомами меди, титана и алюминия соответствовало $\sigma_{sk} (ZnAl) = 5,2 - 5,6$ МПа и было в 1,1 – 1,3 раза ниже этой характеристики для нелегированных цинковых слоев $\sigma_{sk} (Zn) = 5,7 - 7,3$ МПа [3]. Легирование поверхности диффузионного слоя повышает его релаксационную способность при пластической деформации и уменьшает его хрупкость, что связано с постепенным изменением твердости по всему сечению диффузионного слоя за счет наличия достаточно твердой зоны, представленной интерметаллидным соединением $FeZn_7$ (δ -фаза), которая находится под зоной легированной дополнительными более тугоплавкими элементами.

Дополнительное легирование позволяет формировать защитные термодиффузионные слои повышенной стойкости к истиранию и воздействию агрессивных сред в сравнении с обычными термодиффузионными слоями из цинка и железа.

Присутствие в поверхностной зоне цинкового диффузионного слоя атомов примесных металлов позволит формировать на поверхно-

сти изделия более плотные защитные пленки на основе продуктов взаимодействия легирующих элементов и коррозионно активной среды, снижая интенсивность коррозионного разрушения диффузионного слоя в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ворошнин Л.Г., Пантелеенко Ф.И., Константинов В.М. Теория и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО. – 2-е изд., перераб. и доп. - Минск: ФТИ, 2001. – 148 с.

2 Е.В. Проскуркин, И.В. Петров, Инновационная технология цинкования “Неоцинк” – новые возможности для защиты от коррозии длинномерных металлических изделий и конструкций. // Национальная металлургия, 2009, С. 72-77

3 Ю.А. Баландин, А.С. Колпаков, Е.В. Жарков, Диффузионное многокомпонентное цинкование стали 40Х в виброкипящем слое // Металловедение и термическая обработка металлов, 2009, №1 С. 46-49.

4 D. Chaliampalias [et. all]. The effect of Al and Cr additions on pack cementation zinc coatings // Applied Surface Science, 2010, № 256, P. 3618-3623

УДК 669

В.М. Константинов, Д.В. Гегеня, Урбанович Н.И.
(БНТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

В условиях современного производства проблемам защиты металла от коррозии весьма актуальны. В первую очередь это связано с постоянно увеличивающимися потерями металла вследствие процессов коррозии, а так же непрерывного повышения требований к качеству и долговечности коррозионностойких материалов и покрытий. Так, например, по некоторым оценкам потери от коррозии в разных странах составляют от 2 до 4 % национальных валовых продуктов или 10-12 % произведенной за год стали [1]. Нанесение цинковых покрытий в настоящее время занимает значительный производственный сектор. При этом в результате нанесения цинковых покрытий, образуется и накапливается большое количество цинксодержащих отходов. Например, на ОАО «Речицкий метизный завод» в процессе горячего цинкования ежегодно образуется порядка 10 тонн цинксодержащих отходов: изгари и гартцинка. В связи с этим очевидна необходимость в переработке образующихся цинксодержащих отходов или их рецик-

линге в промышленный оборот. Повторное применение цинксо-держащих отходов особенно актуально для Республики Беларусь, так как в Беларуси не существует источников сырья для производства цинка и предприятия вынуждены закупать цинк в других странах.

При диффузионном методе цинкования применяют многокомпонентные смеси, которые в своем составе могут содержать различные оксиды, железосодержащие компоненты, в качестве активатора - хлористый аммоний, хлорид цинка и др. галогениды [2, 3]. Типичными видами отходов после горячего цинкования являются изгарь и гартцинк. Изгарь состоит из оксидов, хлоридов и металлического цинка, а гартцинк – из смеси металлического цинка и соединений цинка с железом. Анализ показывает, что эти отходы могут являться составляющими насыщающих смесей для диффузионного цинкования во вращающемся контейнере.

Проведенными исследованиями установлено, что скорость насыщения и качество покрытия при диффузионном цинковании в смесях гартцинк- Al_2O_3 сопоставимы со скоростью насыщения и качеством, хорошо изученных, диффузионных покрытий полученных в насыщающих смесях $\text{Zn-Al}_2\text{O}_3$ (рисунки 1, 2).

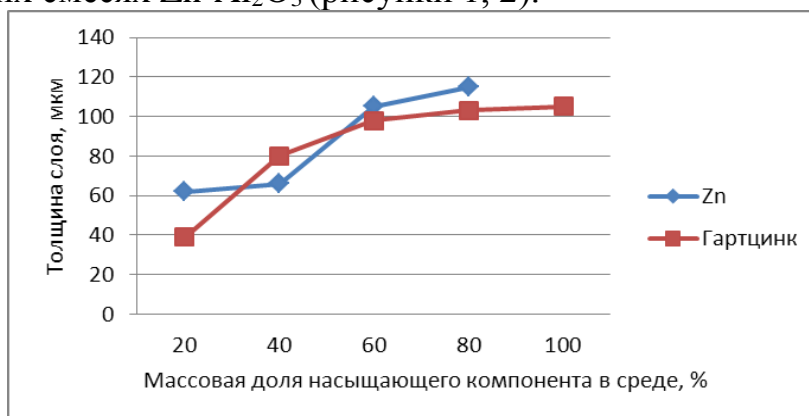


Рисунок 1 – Влияние состава насыщающей смеси на толщину диффузионного цинкового слоя при температуре обработки 450 °С

Традиционно, в термодиффузионном цинковом покрытии, полученном путем химико-термической обработки в порошковых смесях на основе цинка при 450°С и продолжительности обработки 3-5 часов четко наблюдается в основном три фазы: γ -фаза, представляющая собой тонкий (2-4 мкм) слой, расположенный непосредственно на поверхности покрываемого изделия, следующая за этим слоем δ -фаза и следующая за δ -фазой ζ -фаза [2]. Микроструктурный анализ полученного цинкидного слоя в смеси гартцинк- Al_2O_3 , где содержание гартцинка составляло 40% по массе, показал, что слой состоит также из γ , δ , ζ -фаз, но светлая зона γ -фазы не так четко наблюдается, а δ -фаза имеет мелкокристаллическую структуру.

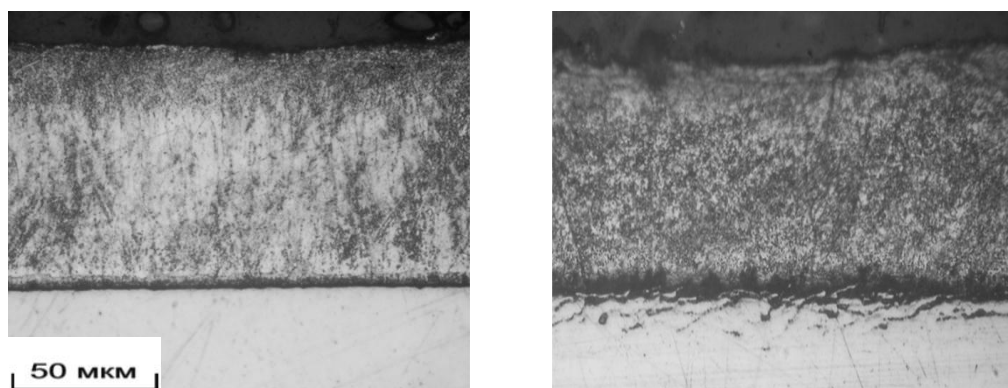


Рисунок 2 – Микроструктуры цинковых слоев полученных в насыщающих средах: а) цинк – Al_2O_3 (содержание цинка 40% по массе); б) гартцинк – Al_2O_3 (содержание гартцинка 40% по массе)

Добавление в описанные выше насыщающие смеси 20 % (по массе) изгари эквивалентно введению активатора (NH_4Cl), в количестве 2% (по массе). Таким образом, изгарь можно рекомендовать в качестве цинксодержащей добавки-активатора для термодиффузионного насыщения стальных изделий.

Проведенные исследования процесса цинкования при температуре $450^{\circ}C$ во вращающихся контейнерах в течение 4 часов с использованием сред на основе системы гартцинк- Al_2O_3 показали, что повышение содержания гартцинка в смеси приводит к увеличению толщины покрытия от 40 до 105 мкм. Формирующиеся слои состоят из ζ , δ , и Γ -фаз, которые характерны и для цинковых слоев в порошковых средах на основе системы $Zn-Al_2O_3$

Сопоставление полученных результатов по толщине цинковых покрытий, увеличению размеров образцов и их массы, а также результаты металлографических исследований позволили рекомендовать в качестве базового состава для получения термодиффузионных цинковых слоев смесь, состоящую (% по массе) 80% гартцинк+20% изгарь.

ЛИТЕРАТУРА

1 Э.Х. Исакаев, В.Б. Мордынский, Н.О. Спектор, Расширение технологических возможностей способа термодиффузионного цинкования / Сварочное производство, 2009, № 7 С. 46-50.

2 Е.В. Проскуркин, Н.С. Горбунов, Диффузионные цинковые покрытия / М: Металлургия, 1972, с.248

3 Галин Р.Т. Диффузионное насыщение в порошковых смесях, обогащенных цинком / Межвузовский сборник научных статей, - Куйбышев, 1989. - с. 38-44.

4 Справочник. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / Под ред. Л.С.Ляховича. - М: Металлургия, 1981. - 424 с.

В.Б. Дроздович, доц.; А.В. Костюкевич, инж. (БГТУ, г. Минск);
Н.С. Наруть, инженер-технолог (ОДО ТХФ, Минск)

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗНЕНИЯ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-СУСПЕНЗИЙ

К настоящему времени нет однозначного ответа, касающегося, прежде всего, свойств электролитических железных покрытий различной толщины, поверхностного упрочнения, повышения уровня эксплуатационных свойств изношенных стальных изделий, седиментационной устойчивости микрогетерогенных систем, оптимальной концентрации дисперсной фазы и режимов их нанесения. Определяющим фактором свойств КЭП являются характеристики наночастиц дисперсной фазы, степень их очистки, предварительная подготовка перед введением в электролит [1].

Использование нестационарных токовых режимов, в том числе асимметричных токовых нагрузок с коэффициентом асимметрии однофазного переменного тока от 8 до 20 при железнении позволяет получать покрытия с повышенными механическими и триботехническими свойствами и выходом по току более 85%. В зависимости от величины катодно-анодного соотношения изменяется интенсивность ионного перемешивания электролита, степень пассивации покрываемой поверхности, формирование структурообразующих центров. При увеличении коэффициента асимметрии более 8 достигается оптимальное значение рН приэлектродного слоя, происходит формирование коллоидной фазовой пленки переменного состава, исключается полный гидролиз соединений железа(II). Увеличение линейных размеров кристаллов катодного осадка железа при малых значениях коэффициента асимметрии предотвращается путем последовательного повышения его значения до 20. Такое изменение токовых нагрузок позволяет достигать необходимой структуры катодного осадка и проводить процесс железнения при повышенных токовых нагрузках, превышающих стационарные режимы в 1,5-2 раза.

Композиционные железные покрытия с различными типами углеродных наноразмерных материалов (УНМ полученные пиролитическим и плазмохимическим синтезом, активированные УНМ, ультрадисперсные алмазы) полученные из электролитов-суспензий обладают характеристиками приведенными ниже [2]. Структура покрытия железо-УНМ мелкокристаллическая, преимущественно столбчатая с характерной наноразмерной структурой-сеточкой и незначительным количеством микропор, микротрещин. Для изучения структуры наномодифицированного покрытия выполнялось формирование сколов (рисунок 1).

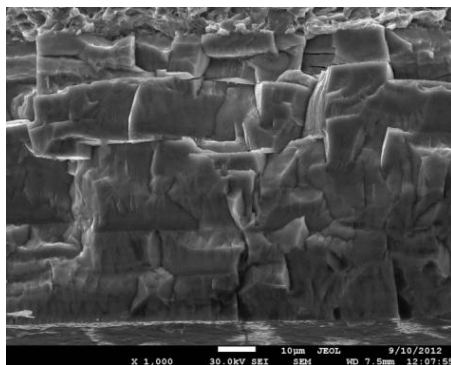


Рисунок 1- Снимок скола образца, содержащего всю толщину покрытия. Наблюдаемые границы (сверху вниз): “стальная основа – покрытие”, “покрытие – выступающий рельеф образующей поверхности”

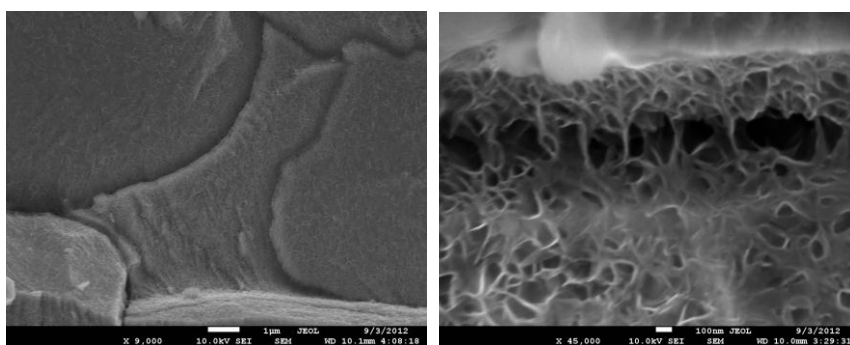


Рисунок 2 - Поверхность скола покрытия с характерной наноразмерной структурой-сеточкой

В то же время, могут быть сформированы покрытия с заданной микротрещеноватостью для удержания смазки. Следует отметить высокую декоративность композиционных покрытий железо-УНМ и антикоррозионные свойства в условиях с повышенным содержанием в атмосфере солевых туманов. Введение в электролит в качестве инертной фазы до 0,5 г/л активированных нанокремниевых материалов (УНМ) совместно с ПАВ-диспергатором при интенсивном гидродинамическом режиме (механическое перемешивание, борботаж очищенным воздухом, циркуляция электролита со скоростью 0,5-1,5 м/мин на длину штанги) позволяет повысить:

- микротвердость покрытия до 650-780 НВ0,1;
- прочность сцепления покрытия с деталью – более 47 кГс/мм²;
- скорость осаждения покрытия до 0,43-0,5 мм/ч;
- пластичность;
- снизить коэффициент сухого трения, исключить растрескивание покрытия.

Допустимая толщина покрытия без промежуточной механообработки: в ванне – 1-1,5 мм, в протоке – 1,7-2,1 мм.

Такие покрытия наиболее эффективно подвергаются электролитической декоративной и антикоррозионной обработке.

Обоснованы требования для выбора нетипового электротехнического оборудования нанесения композиционных железных покрытий.

По сравнению с термическими методами восстановления материалоемких изделий (наплавкой, напылением, термоусадкой) гальваническое железнение проводится при более низкой температуре, поэтому не оказывает влияние на структуру материала детали, не вызывает возникновения зон повышенных внутренних напряжений в металле и не приводит к зарождению трещин в нём. Стоимость оборудования и расходуемых материалов для гальванического железнения значительно ниже, чем для термических методов. Кроме того, некоторые из них малопроизводительны, дороги, приводят к большому проценту брака из-за формоизменений и возникающих дефектов в структуре материала деталей.

ЛИТЕРАТУРА

1 Synthesis and Electrochemical Properties of the Combined Nanostructure PVD Coatings / V. B. Drozdovich, V. V. Chayeuski, V. V. Uglov, S. A. Zhdanok // Carbon Nanotube (CNT)-Composites : 4th International Conference on Carbon Based Nanocomposites/ Technische Universität Hamburg-Harburg. - Hamburg, 2009. P. 56.

2 Дроздович В.Б., Кубрак П.Б., Жданок С.А., Жарский И.М. Синтез и свойства наноструктурных композиционных электролитических покрытий с УНМ/ Материалы первой международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2008. Беларусь-Россия-Украина» НАНО-2008, Минск, 22-25 апреля 2008 г, С. 271-272.

В.Б. Дроздович, доц.; А.В. Костюкевич, инж. (БГТУ, г. Минск);
Н.С. Наруть, инженер-технолог, (ОДО ТХФ, Минск)

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ

Объектами измерений являются композитные наноструктурированные гальванические железные покрытия на стальных изделиях, содержащие наноразмерные углеродные материалы.

В качестве основных параметров качества композитных наноструктурированных покрытий выделены следующие: однородность распределения наноразмерных включений, микротвердость, модуль упругости, параметры рельефа поверхности, прочность сцепления с основой. Отработка и апробация методик проводилась на образцах из двух партий цилиндров диаметром 10-20 мм, защищенных КЭП

железо-УНМ толщиной 35-40 мкм. На дисках толщиной 7мм формировалось от 8-и до 4-х сколов. Диски разрезались на две части по плоскости, проходящей через ось симметрии. Далее на полудисках формировались пропилены таким образом, чтобы недопиленная часть составляла ~ 5% от радиуса цилиндра. Затем полученные образцы охлаждались до температуры жидкого азота, и выполнялось скалывание недопиленной части.

Характеризация покрытий выполнялась методом растровой электронной микроскопии. Сначала получались снимки сколов, содержащие всю толщину покрытия (рисунок 1), по которым определялась средняя толщина покрытия. Далее проводилось картирование скола покрытия вдоль оси симметрии цилиндра.

Для каждого изображения определялось содержание наноразмерных включений в покрытии как отношение площади, занимаемой включениями, к площади всего снимка. Границы интересующей поверхности определялись по последней линии сеточки, предшествующей области без сеточки протяженностью не менее двух характерных размеров ячейки сеточки.

В качестве характеристики однородности распределения наноразмерных включений получена карта распределения сетчатой структуры в покрытии с изолиниями (рисунок 2).

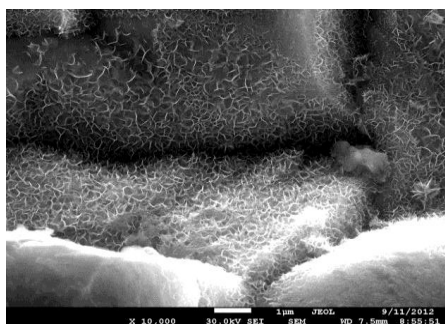


Рисунок 1 - Пример поверхности с характерной наноразмерной структурой-сеточкой

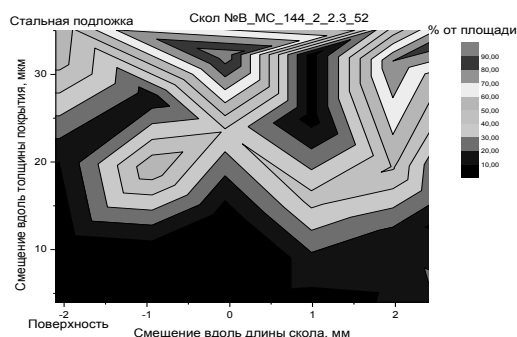


Рисунок 2 - Карта содержания наноразмерной структуры покрытия скола

Для определения микротвердости, полученные образцы протирались изопропиловым спиртом и приклеивались плоскостью к опоре измерительного прибора Nanotest 600. С помощью координатного микроскопа определялась их образующая. Для набора статистических данных по образующей каждого сегмента наносились по 10 уколов с нагрузкой на индентор – 4,6 Н, глубина вдавливания – 5 мкм, плавное приложение нагрузки – 15-20 с. Полученные значения величин микротвердости: 650-780 НВ. Предпринята попытка определения критической нагрузки, приводящей к отслоению КЭП железо-УНМ от стальной подложки. К образцу прикладывались нагрузки в диапазоне 1,5 –

20 Н. Результаты приведены на рисунке 3. Оказалось, что диапазон вдавливания ограничен 10 мкм, что соответствует нагрузке примерно 10 Н, так как для данного покрытия такая глубина вдавливания является предельным порогом чувствительности прибора, поэтому данные с большими нагрузками являются некорректными. Установлено, что снижение микротвердости при увеличении нагрузки индентирования не наблюдается (рисунок 3). Более того, с увеличением глубины вдавливания микротвердость увеличивается (пунктирная линия - линейная аппроксимация), что противоречит размерному эффекту индентирования и влиянию более мягкой подложки. Одной из вероятных причин может служить криволинейность поверхности образца.

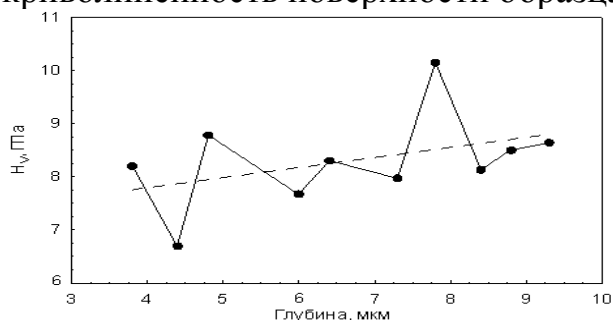


Рисунок 3 – Зависимость микротвердости покрытия от глубины вдавливания индентора

Для исследования параметров рельефа поверхности покрытий прошедших испытания методом индентирования использовался оптический микроскоп Olympus VX41 и профилометр Zygo.

Средняя шероховатость поверхности исследуемого покрытия железо-УНМ составила 0,28 мкм (рисунок 4).

Для определения параметров шероховатости использовался сканирующий бесконтактный профилометр New View 5010, принцип работы которого основан на интерференции белого света. Измерение шероховатости происходит в результате прямого измерения взаимодействия света с поверхностью образца. Таким образом, методическая погрешность отсутствует. Для калибровки объектива используется стандартный образец (линейка) с ценой деления 0,01 мм. В процессе калибровки на экране монитора (повторяющему изображению калибра) необходимо выделить участок длиной 0,1 мм. Таким образом, погрешность, возникающая при калибровке объектива, не превышает 5%. Измерение прочности сцепления покрытия с основой проводилась на образцах, оставшихся после разрезания цилиндров диаметром 10 мм. Сегменты образцов помещались в резистивную печь и отжигались на воздухе по следующему температурному режиму: линейный нагрев до рабочей температуры со скоростью 5°С/мин; выдержка при рабочей температуре – 1 час; линейное охлаждение до комнатной температуры со скоростью 5°С/мин.

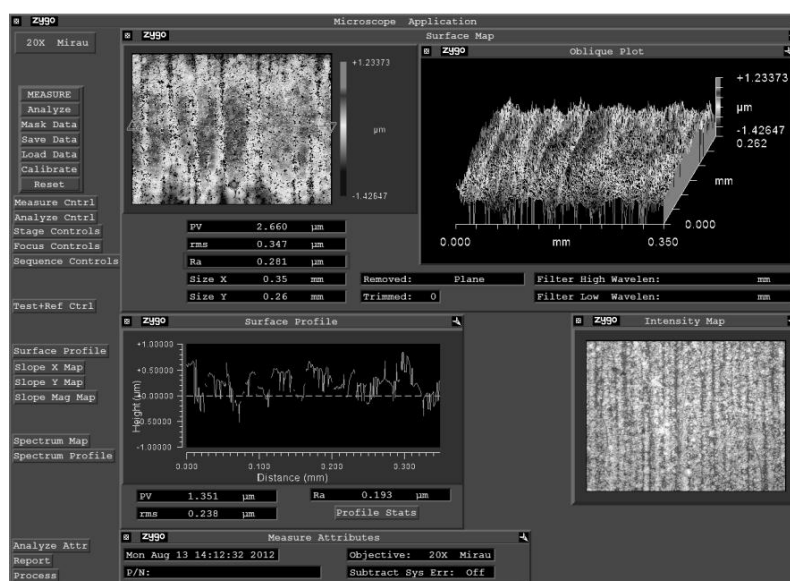


Рисунок 4 – Скриншот программы с данными поверхности покрытия железо-УНМ.

Таблица 3 – Параметры рельефа поверхности при разном увеличении

Увеличение	100			200			500		
Параметр	PV, МКМ	rms, МКМ	Ra, МКМ	PV, МКМ	rms, МКМ	Ra, МКМ	PV, МКМ	rms, МКМ	Ra, МКМ
Среднее, МКМ	14,554	3,363	2,818	4,865	0,929	0,787	2,738	0,273	0,231
СКО, МКМ	0,098	0,010	0,011	0,138	0,004	0,004	0,118	0,003	0,022
Ошибка, %	0,670	0,299	0,388	2,832	0,406	0,479	4,320	1,230	9,693
Суммарная ошибка, %	5,045	5,009	5,015	5,746	5,016	5,023	6,608	5,149	10,906

Для оценки прочности сцепления железного покрытия с подложкой (ГОСТ 9.302-88) образец нагревают до 300°C и определяют отслоение материала. Температура нагрева изменялась в диапазоне 300-950°C с шагом 50°C. Далее визуально оценивалось количество покрытия, отслоившегося в результате нагрева. Отслоение от подложки наблюдалось лишь при нагреве покрытий до 950°C. В обоих случаях отслоилось порядка 25% покрытия по отношению к общей площади (рисунок 5).

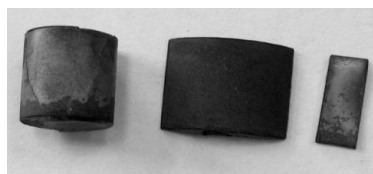


Рисунок 5 – Вид покрытия после нагрева на воздухе при 950°C.

Исследуемые покрытия сохраняют прочное сцепление с подложкой вплоть до критической температуры.

УДК. 621.791

А.М. Гиро, вед. науч. сотр.; канд. физ.-мат. наук;
А.А. Глушков, науч. сотр.; С.А. Яцкевич, науч. сотр. (БГУИР, г. Минск)

ПРОГРАММНО-УПРАВЛЯЕМЫЙ ИСТОЧНИК ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

В современной технологии радиоэлектронного приборостроения широко используются функциональные электрохимические покрытия для придания изделиям особых физико-механических свойств. Существующие процессы формирования покрытий на постоянном токе малопроизводительны и не обеспечивают требуемую коррозионную стойкость, а также механические и электрические свойства.

Кроме того, в литературе отсутствуют систематические исследования по влиянию формы импульсного тока, крутизны фронта, режима сверхвысокой амплитуды и частоты на процессы, происходящие на границе раздела фаз, и особенности кристаллизации металлов. Не изучены кинетические закономерности поведения адсорбированных ионов на поверхности электрода и их встраивания в кристаллическую решетку в зависимости от параметров периодического тока. Еще менее изучены процессы совместного воздействия периодических токов и ультразвуковых колебаний на процесс электролиза.

Для проведения перечисленных исследований необходимо соответствующее аппаратное обеспечение. В этой связи изготовлен экспериментальный образец микропроцессорного узла управления (рисунок 1) и экспериментальный образец первичного (вспомогательного) источника питания (рисунок 2).

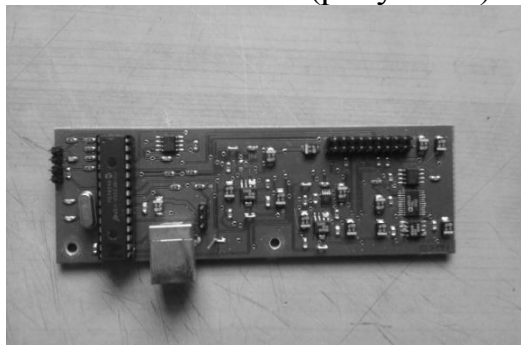


Рисунок 1 - Экспериментальный образец микропроцессорного узла управления

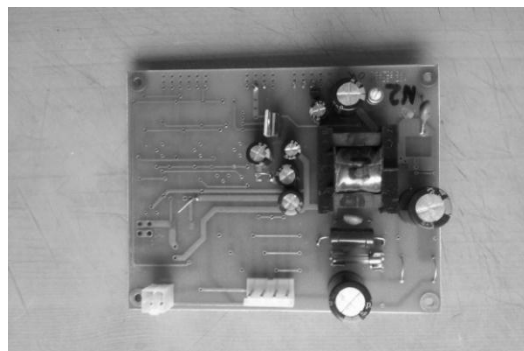


Рисунок 2 - экспериментальный образец первичного (вспомогательного) источника питания

Изготовлен макет программно-управляемого источника импульсного тока, обеспечивающий выходной ток 1 А при напряжении ± 15 В (рисунок 3).

Микропроцессорный узел управления обеспечивает управление силовым узлом формирователя импульсов выходного напряжения (тока). Архитектура узла управления позволяет реализовать любую

форму и последовательность выходных импульсов, гармонический состав которых находится в частотном диапазоне от 0 до 500 кГц. В дальнейшем алгоритм технологического процесса и форма напряжения (тока) в гальванической ванне будут определяться исключительно уровнем разработанных программных средств.

Проведены лабораторные испытания изготовленного микропроцессорного узла управления при помощи специально разработанной тестовой программы. Испытания показали, что узел управления позволяет формировать последовательности выходных импульсов с длительностью 40 микросекунд и регулируемой амплитудой. Длительности фронта и среза импульсов не превышают 500 наносекунд.

Вспомогательные источники питания положительной и отрицательной полярности изготовлены в соответствии с ранее разработанными принципиальными схемами. Лабораторные испытания показали, что изготовленные источники питания обеспечивают следующие характеристики:

- выходное напряжение ± 15 В
- максимальный выходной ток 10 А
- нестабильность выходного напряжения при выходном токе 10 А и изменении напряжения сети от 180 В до 265 В - не более 0,1 В
- нестабильность выходного напряжения при напряжении сети 230 В и изменении тока нагрузки от 0 до 10 А - не более 0,12 В.

Вспомогательные источники питания имеют защиту от перегрузки и от короткого замыкания.

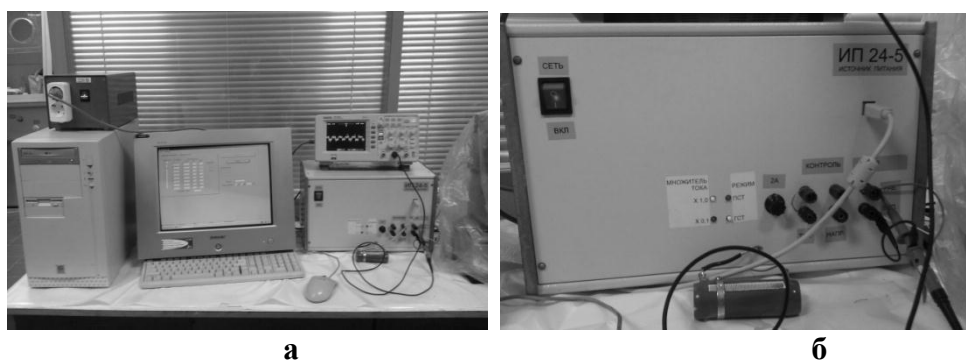


Рисунок 3 - Программно-управляемый источник импульсного тока

На рисунке 4 показано окно тестовой управляющей программы в режиме управления напряжением (режим «ПСТ»). Тестовые программные средства позволяют формировать выходное напряжение (ток) в диапазоне от минус 15 В до плюс 15 В в виде уровней (амплитуд) напряжения на N временных отрезках (интервалах) в окнах столбца «Напряжение, Вольт».

Полярность выходного напряжения, заданная в окне «Напряжение, Вольт» соответствует полярности рабочего электрода «Раб.». Количество временных отрезков N задается оператором от 1 до 8 путем перемещения «ползунка» по шкале «Отрезков». Длительность каждого из восьми интервалов (отрезков) задается в окнах столбцов «Длительность» в диапазоне от 40 микросекунд до 10000 секунд. Длительность соответствующего интервала равна сумме значений, заданных в окнах «Сек» - секунды, «мс» - миллисекунды и «мкс» - микросекунды.

После нажатия кнопки «Работа/Остановлен» последовательность из N уровней выходного напряжения поступает на выходные клеммы «Раб.» и «Всп.» источника питания. Длительность технологического процесса задается в окне «Окончание работы». Если выбран режим «Бесконечный цикл», то последовательность уровней напряжения, заданная оператором, запускается после нажатия кнопки «Работа/Остановлен» и прекращается после ее повторного нажатия. Если выбран режим «По числу циклов», то соответствующая последовательность уровней напряжения запускается после нажатия кнопки «Работа/Остановлен» и автоматически прекращается после повторения N полных циклов, заданных в окне «Циклов». Если выбран режим «По времени», то соответствующая последовательность уровней напряжения запускается после нажатия кнопки «Работа/Остановлен» и автоматически прекращается по истечении времени указанного в окне «Время работы».

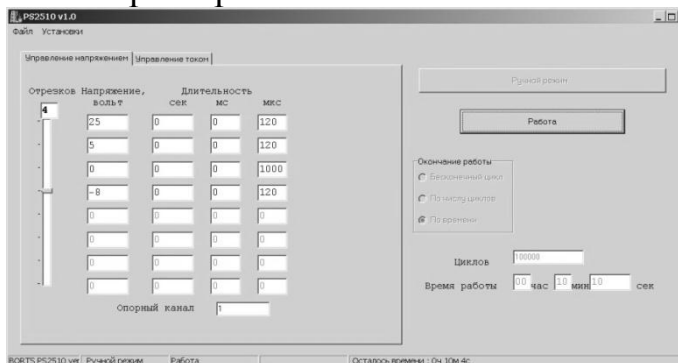


Рисунок 4 - Окно управляющей программы в режиме управления напряжением (режим «ПСТ»)

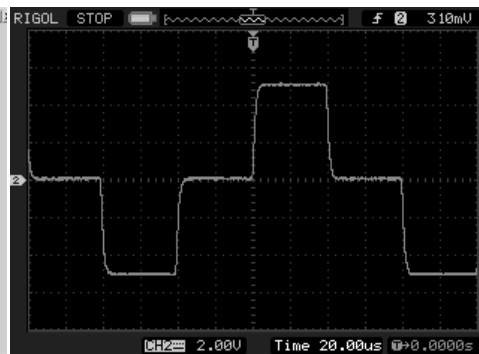


Рисунок 5 - Осциллограмма напряжения на выходе программно-управляемого источника импульсного тока

Кнопкой «Работа/Остановлен» можно прервать выполнение технологического цикла независимо от режимов заданных в окне «Окончание работы». Осциллограмма напряжения на выходе прибора показана на рисунке 5.

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ В МОДЕЛИРОВАНИИ ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ

Задача динамики сорбции вредной примеси лежит в основе многих химических и природоохранных технологий, связанных с очисткой, переработкой и утилизацией сточных вод, шламов и в частности с регенерацией воздуха гальванических производств. Обычно для моделирования этого процесса пользуются стационарными граничными условиями, означающими постоянство расхода регенерируемого воздуха и концентрации примеси на входе в фильтр [1]. Вместе с тем для оптимизации работы установок регенерации атмосферы гальванических производств перспективны устройства с несколькими сменными фильтрующими элементами (патронами), отличающимися режимами их работы и способом включения в воздухопроводную часть установки [1]. Очевидно, рабочий процесс в таких элементах выходит за рамки традиционных моделей, так как концентрация примеси на входе во второй патрон монотонно возрастает по мере исчерпания поглощительного ресурса первого. Это делает актуальной данную публикацию, ибо без адекватного моделирования невозможен предварительный расчет основных параметров установок очистки воздуха гальванических производств.

Обобщив на случай переменных граничных условий приведенные в [1] соотношения, получим уравнение для определения приведенной концентрации сорбтива ω

$$-\omega'_\xi(\xi, \tau) = e^{-\tau} \left[e^{-\xi} \omega_0(0) + \int_0^\tau e^\tau d_\tau \omega(\xi, \tau) \right], \quad (1)$$

и степени отработки поглощительного ресурса данного слоя сорбента

$$u(\xi, \tau) = e^{-\tau} \int_0^\tau e^\tau \omega(\xi, \tau) d\tau, \quad (2)$$

где τ и ξ - соответственно безразмерные время и координата (растущая в направлении фильтрации), а $\omega_0(\tau)$ - значение приведенной концентрации сорбтива на входе в фильтр.

Решение (1) будем искать в виде ряда

$$\omega(\xi, \tau) = e^{-\xi-\tau} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n(\tau)}{n!} \xi^n, \quad (3)$$

в котором $f_n(\tau)$ - неизвестные функции, подлежащие определению. При $\tau = 0$ из (3) следует

$$\omega(\xi, 0) = \omega_0(0)e^{-\xi}, \quad (4)$$

что позволяет с помощью (3) записать начальные условия для $f_n(\tau)$:

$$f_0(0) = \omega_0(0), \quad f_n(0) = 0, \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (5)$$

Чтобы найти $f_n(\tau)$ при остальных временах, подставим (3) в (1), выполним интегрирование по τ и дифференцирование по ξ . Сократив полученное на $e^{-\xi-\tau}$, приравняем коэффициенты при одинаковых степенях ξ в левой и правой частях равенства. В результате, приняв во внимание (5), получим рекуррентное соотношение

$$f_{n+1}(\tau) = \int_0^\tau f_n(\tau) d\tau, \quad (6)$$

позволяющее по известному

$$f_0(\tau) = e^\tau \omega_0(\tau) \quad (7)$$

последовательно вычислить все $f_n(\tau)$ до какого угодно номера. Выражение (7) для $f_0(\tau)$ следует из (3) и граничного условия $\omega(0, \tau) = \omega_0(\tau)$. Таким способом может быть получено точное решение (1), записанное в виде двойных рядов по степеням времени и координаты.

В частности, если на вход в патрон поступает постоянная концентрация примеси ($\omega_0(\tau) = 1$), с помощью (3), (6), (7) получаем известный результат (см. (10) в [1])

$$\omega(\xi, \tau) = e^{-\xi} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n!} \left(1 - e^{-\tau} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\tau^k}{k!} \right) \right], \quad (8)$$

Из (8) следует, что $\omega(0, \tau) = \omega(\xi, \infty) = 1$, как и должно быть. Последнее равенство означает, что при больших временах, когда ресурс фильтра полностью исчерпан, регенерация воздуха не происходит.

Чтобы убедиться в правильности развитого формализма, мысленно разрежем сорбент в точке $\zeta \in (0, \eta)$ и используем значение приведенной концентрации на выходе из первой части фильтра, в качестве переменного граничного условия на входе во вторую

$$\omega_0(\tau) = e^{-\zeta} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\zeta^n}{n!} \left(1 - e^{-\tau} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\tau^k}{k!} \right) \right]. \quad (9)$$

Делать это можно, ибо $\omega_0(\tau)$ вырастает от $e^{-\zeta}$ до своего максимального значения за время исчерпания ресурса первой части патрона. Со-

гласно проведенным оценкам, это в тысячи раз больше времени формирования квазистационарного профиля концентрации примеси во второй части патрона.

Осуществив с помощью (9) рекуррентную процедуру (7), (6) получим

$$f_0(\tau) = e^{-\zeta} \left[e^\tau + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\zeta^n}{n!} \left(e^\tau - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\tau^k}{k!} \right) \right], \quad (10)$$

$$f_m(\tau) = e^{-\zeta} \left[e^\tau - \sum_{k=0}^{m-1} \frac{\tau^k}{k!} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\zeta^n}{n!} \left(e^\tau - \sum_{k=0}^{n+m-1} \frac{\tau^k}{k!} \right) \right], \quad (m=1,2,\dots), \quad (11)$$

или в более компактной форме, объединяющей оба выражения

$$f_m(\tau) = e^{-\zeta} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\zeta^n}{n!} \left(e^\tau - \theta(n+m) \sum_{k=0}^{|n+m-1|} \frac{\tau^k}{k!} \right), \quad (m=0,1,2,\dots), \quad (12)$$

где $\theta(x)$ - функция Хевисайда.

Будучи подставленным в (3), выражение (12) дает точное решение (1), записанное для второй части фильтра

$$\omega(\xi, \tau) = e^{-\xi-\zeta} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\xi^m}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\zeta^n}{n!} \left(1 - e^{-\tau} \theta(n+m) \sum_{k=0}^{|n+m-1|} \frac{\tau^k}{k!} \right). \quad (13)$$

С другой стороны, поскольку разрезание сорбента было формальным и ничего не меняло в сути моделируемого процесса, та же зависимость должна описываться формулой (8), если в нее вместо ξ подставить $\xi + \zeta$

$$\omega(\xi, \tau) = e^{-\xi+\zeta} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\xi + \zeta)^n}{n!} \left(1 - e^{-\tau} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\tau^k}{k!} \right) \right]. \quad (14)$$

При этом ξ в (14) и (13) следует менять в пределах $(0, \eta - \zeta)$.

В соответствии с изложенным, если развитый подход верен, в указанном интервале изменения ξ правые части формул (13), (14) должны тождественно совпадать в любой момент времени. С точки зрения математики данное утверждение не является тривиальным, однако полностью подтверждается численными расчетами. Построенные в пакете MathCAD по формулам (13), (14) кривые полностью сливаются (рисунок 1).

$$\omega_1(\xi, \tau) := e^{-\xi - \zeta} \cdot \sum_{m=0}^M \left[\frac{\xi^m}{m!} \cdot \sum_{n=0}^N \left[\frac{\zeta^n}{n!} \cdot \left(1 - e^{-\tau} \cdot \theta(m+n) \cdot \sum_{k=0}^{|m+n-1|} \frac{\tau^k}{k!} \right) \right] \right]$$

$$\omega_2(\xi, \tau) := e^{-\xi - \zeta} \cdot \left[1 + \sum_{n=1}^N \left[\frac{(\xi + \zeta)^n}{n!} \cdot \left(1 - e^{-\tau} \cdot \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\tau^k}{k!} \right) \right] \right]$$

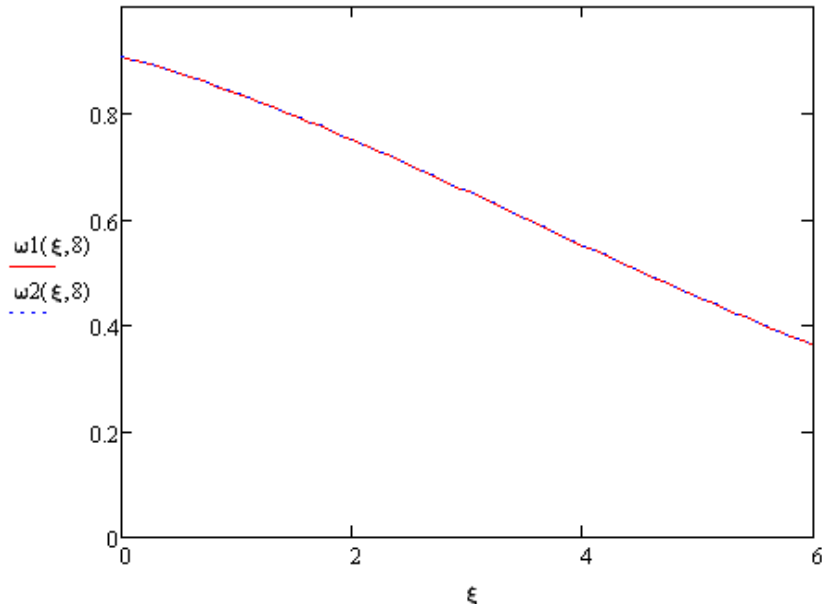


Рисунок 1 - Зависимость приведенной концентрации сорбтива от координаты во второй части фильтра, построенная с помощью переменного (функция ω_1) и постоянного (функция ω_2) граничных условий

Таким образом, построен формализм, аналитически описывающий динамическую сорбционную активность при наличии переменной концентрации сорбтива на входе в фильтр. Последнее существенно в устройствах из нескольких последовательно соединенных элементов с отличающимися параметрами сорбентов. С точки зрения приложений важно также то, что при получении формул (3) – (5) не предполагался монотонный рост $\omega_0(0)$. Это значит, что они могут описывать и десорбцию примеси при уменьшении ее концентрации на входе в фильтр, что может оказаться полезным при моделировании процесса регенерации фильтрующих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ехилевский С.Г., Пяткин Д.В. Метод моментов в моделировании динамической сорбционной активности/ Материалы республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий» Минск, 6-7 декабря 2011 г., С. 150-153.

С.Г. Ехилевский, проф., д-р техн. наук,
 О.В. Голубева, канд. физ.-мат. наук, доцент,
 С.А. Ольшанников, Е.П. Потапенко, Д.В. Пяткин
 (УО «ПГУ», г. Новополоцк)

МЕТОД МОМЕНТОВ И ДИНАМИКА СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ

Задача динамики сорбции вредной примеси лежит в основе многих химических и природоохраных технологий, связанных с очисткой, переработкой и утилизацией сточных вод, шламов и в частности с регенерацией воздуха гальванических производств. Обычно для моделирования этого процесса используют уравнения математической физики. В частности в области Генри, после формирования квазистационарного распределения концентрации вредной примеси, доля проскочивших молекул может быть найдена как решение интегро-дифференциального уравнения

$$-\omega'_\xi = e^{-\tau} \left(e^{-\xi} + \int_0^\tau e^\tau d_\tau \omega \right), \quad (1)$$

в котором ω - приведенная концентрация сорбтива; ξ и τ - соответственно обезразмеренные координата и время [1].

В [1] развит теоретико-вероятностный подход к моделированию динамической сорбционной активности, отличающийся от идеологии уравнений математической физики с их полным детерминизмом при наличии соответствующих граничных и начальных условий. В его рамках $1 - \omega(\xi, \tau)$ - вероятность поглощения молекулы слоем сорбента толщины ξ , а

$$f(\xi, \tau) = \frac{\partial(1 - \omega(\xi, \tau))}{\partial \xi} = -\omega'_\xi(\xi, \tau) \quad (2)$$

- дифференциальная функция распределения координаты элементарного акта сорбции, являющейся, очевидно, случайной величиной. С помощью (1), не решая самого уравнения, можно найти начальные моменты произвольных порядков (см. (13) в [1])

$$\nu_n(\tau) = n! \sum_{k=0}^n (-1)^k \tau^k \frac{1}{k!} \sum_{l=0}^k C_{n+1}^l (-1)^l, \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

(3)

где C_n^l - числа сочетаний. Из теории вероятностей известно, что знание всех моментов эквивалентно знанию закона распределения случайной величины. Опираясь на это обстоятельство, в [1] получено, что при $\tau \geq 18$ случайная величина ξ распределена по закону, близкому к нормальному. Установлена зависимость от времени его параметров

$$m(\tau) = 1 + \tau, \quad \sigma^2(\tau) = 1 + 2\tau, \quad (4)$$

и найдены поправки к $f(\xi, \tau)$, обусловленные асимметрией и эксцесом распределения.

Выполним аналогичное исследование при малых временах. Согласно (4) при $\tau = 0$ математическое ожидание $m(\tau)$ и среднее квадратическое отклонение $\sigma(\tau)$ совпадают $m(0) = \sigma(0) = 1$. Таким свойством обладает экспоненциальное распределение

$$f(\xi, 0) = e^{-\xi}. \quad (5)$$

С помощью (1), (2) в справедливости (5) легко убедиться непосредственно.

Имея в виду асимптотику (5) плотность вероятности $f(\xi, \tau)$ при отличных от нуля временах будем искать в виде

$$f(\xi, \tau) = e^{-\xi} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tau^n}{n!} R_n(\xi) \right), \quad (6)$$

где $R_n(\xi)$ - неизвестные функции, подлежащие дальнейшему определению. Для этого воспользуемся (3) и определением начальных моментов

$$\nu_n(\tau) = \int_0^{\infty} \xi^n f(\xi, \tau) d\xi. \quad (7)$$

Подставив (3) и (6) в (7) получим

$$n! \sum_{k=0}^n (-1)^k \tau^k \frac{1}{k!} \sum_{l=0}^k C_{n+1}^l (-1)^l = \int_0^{\infty} \xi^n e^{-\xi} \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} R_k(\xi) \right) d\xi. \quad (8)$$

Приняв во внимание, что

$$\int_0^{\infty} \xi^n e^{-\xi} d\xi = n!, \quad (9)$$

упростим (8)

$$n! \sum_{k=1}^n (-1)^k \tau^k \frac{1}{k!} \sum_{l=0}^k C_{n+1}^l (-1)^l = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} \int_0^{\infty} \xi^n e^{-\xi} R_k(\xi) d\xi \quad (10)$$

Пусть

$$R_k(\xi) = \sum_{l=0}^k R_{kl} \xi^l, \quad (11)$$

где R_{kl} - искомые коэффициенты.

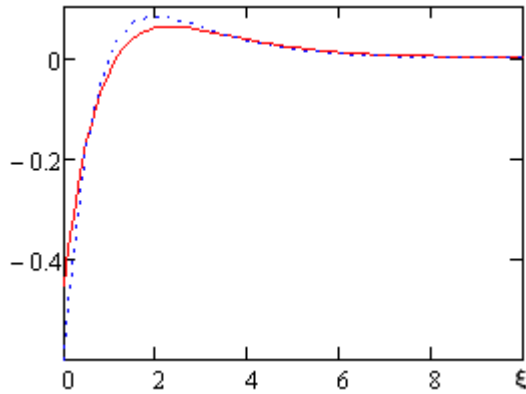
Подставив (11) в (10) получим с учетом (9)

$$n! \sum_{k=1}^n (-1)^k \tau^k \frac{1}{k!} \sum_{l=0}^k C_{n+1}^l (-1)^l = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} \sum_{l=0}^k R_{kl} (n+l)! \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (12)$$

Система (12) позволяет вычислить все R_{kl} для какого угодно k . Для этого нужно выписать любые $k+1$ уравнений, содержащих τ^k и при-

равнять в них коэффициенты при τ^k . В результате получим определенную систему линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных коэффициентов k -го полинома. Решив ее, завершим определение $R_k(\xi)$.

Проиллюстрируем предлагаемый алгоритм примерами. Пусть $k=1$, то есть нам потребуется два уравнения (12), содержащие τ в первой степени, так как у $R_1(\xi)$, согласно (11), два неизвестных коэффициента. Положим в (12) $n=1$ и $n=2$ и приравняем в полученных



уравнениях коэффициенты при τ :

$$-\sum_{l=0}^1 C_2^l (-1)^l = 1 = \sum_{l=0}^1 R_{1l} (1+l)! = R_{10} + 2R_{11};$$

$$-2\sum_{l=0}^2 C_3^l (-1)^l = 4 = \sum_{l=0}^2 R_{1l} (2+l)! = 2R_{10} + 6R_{11}$$

Полученная система имеет единственное решение $R_{10} = -1$, $R_{11} = 1$.

Рисунок показывает, как при $\tau = 0.6$ поправка первого порядка (пунктир) аппроксимирует отличие (сплош-

ная) между плотностью вероятности $f(\xi, \tau)$ и ее пределом (5).

Остальные уравнения относительно коэффициентов $R_1(\xi)$, получаемые из (12) при других n , являются линейно зависимыми, то есть удовлетворяются тем же набором чисел. В частности для $n=3$ из (12) следует

$$-6\sum_{l=0}^3 C_4^l (-1)^l = 18 = \sum_{l=0}^3 R_{1l} (3+l)! = 6R_{10} + 24R_{11},$$

и легко видеть, что иллюстрируемое утверждение имеет место.

Это значит, что k - старшая степень ξ в $R_k(\xi)$. Попытки формально добавить к правой части (11) слагаемые более высоких степеней приведут к тому, что коэффициенты при добавленных слагаемых окажутся равными нулю. Например, полагая, что

$$R_1(\xi) = \sum_{l=0}^2 R_{1l} \xi^l,$$

для определения коэффициентов R_{1l} вместо приведенной выше получим систему, дополненную третьим уравнением, отвечающим $n=3$

$$1 = R_{10} + 2R_{11} + 6R_{12};$$

$$4 = 2R_{10} + 6R_{11} + 24R_{12};$$

$$18 = 6R_{10} + 24R_{11} + 120R_{12}.$$

Необходимый для вычисления R_{12} вспомогательный определитель

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 6 & 4 \\ 6 & 24 & 18 \end{vmatrix}.$$

Умножив первый столбец на найденное выше значение $R_{10} = -1$ и прибавив результат ко второму, умноженному на $R_{11} = 1$, получим третий столбец, так как каждая из трех строк образована коэффициентами и свободными членами решенных выше уравнений. Таким образом, исходя из теоремы Крамера и свойств определителей $R_{12} = \Delta_2/\Delta = 0$.

Получим теперь $R_2(\xi)$. Так как у этого полинома три коэффициента, потребуется три уравнения (12), содержащие τ^2 . Поэтому положим последовательно $n = 2$, $n = 3$ и $n = 4$ и приравняем в полученных уравнениях коэффициенты при τ^2 :

$$\begin{aligned} 2 \sum_{l=0}^2 C_3^l (-1)^l &= 2 = \sum_{l=0}^2 R_{2l} (2+l)! = 2R_{20} + 6R_{21} + 24R_{22} \\ 6 \sum_{l=0}^2 C_4^l (-1)^l &= 18 = \sum_{l=0}^2 R_{2l} (3+l)! = 6R_{20} + 24R_{21} + 120R_{22} \\ 24 \sum_{l=0}^2 C_5^l (-1)^l &= 144 = \sum_{l=0}^2 R_{2l} (4+l)! = 24R_{20} + 120R_{21} + 720R_{22} \end{aligned}$$

Решив полученную систему, найдем $R_{20} = 1$, $R_{21} = -2$, $R_{22} = 1/2$. Аналогично (выписав уравнения с $n = 3$, $n = 4$, $n = 5$ и $n = 6$, приравняв в них коэффициенты при τ^3 и решив полученную систему линейных алгебраических уравнений) найдем $R_{30} = -1$, $R_{31} = 3$, $R_{32} = -3/2$, $R_{33} = 1/6$.

Действуя так и далее, можно убедиться, что найденные коэффициенты являются частными проявлениями общей закономерности

$$R_{kl} = (-1)^{k-l} C_k^l / l!. \quad (l = 0, 1, \dots, k) \quad (13)$$

Заметим, что в нее укладывается и случай $k = 0$. Для него $R_{00} = 1$, что позволяет включить фигурирующую в (6) и отвечающую нулевому приближению единицу под знак суммы, поменяв в ней нижний предел суммирования на ноль.

$$f(\xi, \tau) = e^{-\xi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\tau^k}{k!} \sum_{l=0}^k \xi^l (-1)^{k-l} C_k^l / l! = e^{-\xi} \sum_{k=0}^{\infty} \tau^k \sum_{l=0}^k \frac{(-1)^{k-l} \xi^l}{(k-l)! (l!)^2} \quad (14)$$

При малых временах двойной ряд (14) быстро сходится к $f(\xi, \tau)$. Это позволяет с высокой точностью численно экспериментировать при создании установок регенерации атмосферы гальванических производств и индивидуальных средств защиты дыхания.

ЛИТЕРАТУРА

1 Метод моментов в моделировании динамической сорбционной активности // Ехилевский С.Г., Пяткин Д.В. Материалы республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», г. Минск, 6-7 декабря 2011 г., С. 150-153.

УДК 621.9.048.7

А.М. Кузей, д-р техн. наук;

В.А. Филимонов, канд. хим. наук (ФТИ НАН Беларуси, г. Минск);

С.В. Якубовская, канд. хим. наук (БНТУ, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni-SiO₂ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-РАСПЛАВОВ

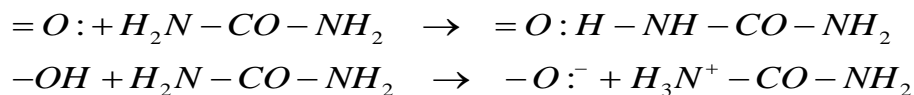
Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают двумя способами: наращиванием частиц твердой фазы растущим слоем металла и совместным электрохимическим осаждением двух и более фаз [1,2]. Такие покрытия получают из электролитов, содержащих соединения фосфора и бора [3].

Формированием КЭП с дисперсными (10-100 мкм) частицами изучено достаточно подробно и широко применяется в промышленности [2]. Получение КЭП, содержащих ультрадисперсные частицы (10-100 нм) изучено в меньшей степени и представляет достаточно сложную задачу. В присутствии органических соединений на катоде одновременно протекают процессы восстановления металла и органического соединения. Это приводит к внедрению углерода в кристаллизующийся металл. Введение ионов хлора в такой электролит повышает концентрацию углерода в покрытии [4].

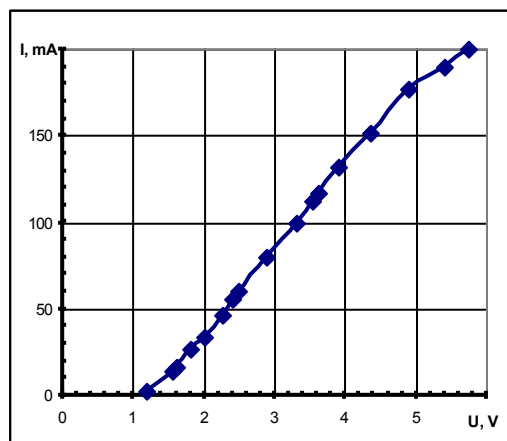
В водных растворах ультрадисперсные частицы склонны к агломерированию, седиментации, а в процессе электролиза – к флоатации. Повышение седиментационной устойчивости суспензий позволяет стабилизировать процесс формирования КЭП.

В качестве основы электролита был выбран карбамид, дисперсной фазой являлся диоксид кремния с размером частиц 10 нм и 1 мкм. Концентрация диоксида кремния в электролите варьировала от 0,5 до 2,0 масс. %, концентрация хлорида никеля в электролите составляла 100 г/л. Структуру покрытий выявляли травлением в 50 % растворе азотной кислоты и в «царской водке».

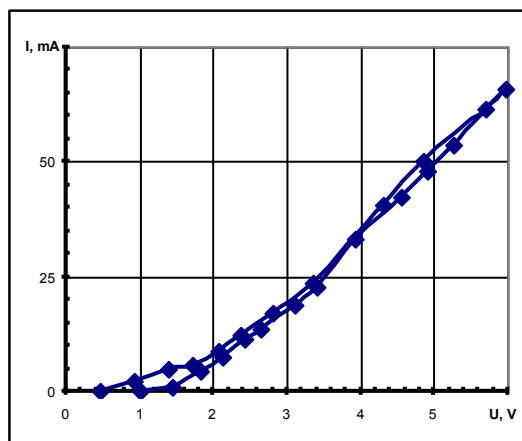
В отличие от водных электролитов никелирования, агрегирования и седиментации частиц диоксида кремния размерами 10 нм и 1 мкм не отмечено, что обусловлено координационным взаимодействием молекул карбамида с поверхностными гидроксильными группами диоксида кремния:



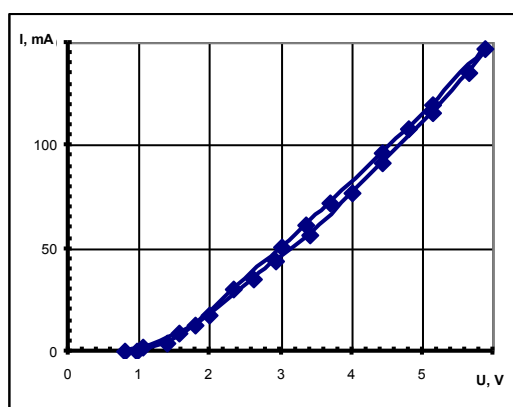
Общий вид вольтамперных характеристик (ВАХ) электролитов-расплавов показан на рисунке 1. Для ВАХ, снятых при температурах 105 °С (рисунок 1,б), характерен небольшой гистерезис, что обусловлено поляризацией графитового анода. Для ВАХ электролитов с 1,0 и 2,0 масс. % диоксида кремния (рисунок 1, в,г) характерен небольшой перегиб с увеличением наклона ВАХ в области разностей потенциалов 0,2-2,0 В. Этим они отличаются от ВАХ карбамидного электролита-расплава, не содержащего дисперсного диоксида кремния (рисунок 1,а), которые характеризуются перегибом с уменьшением наклона ВАХ в области высоких разностей потенциалов (выше 5,0 В), связанным с восстановлением карбамида на катоде и снижением электропроводимости покрытия.



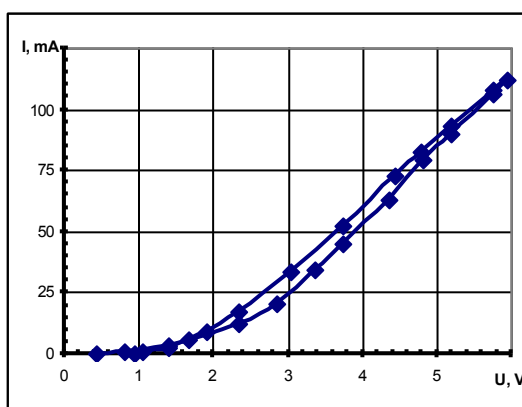
а



б



в



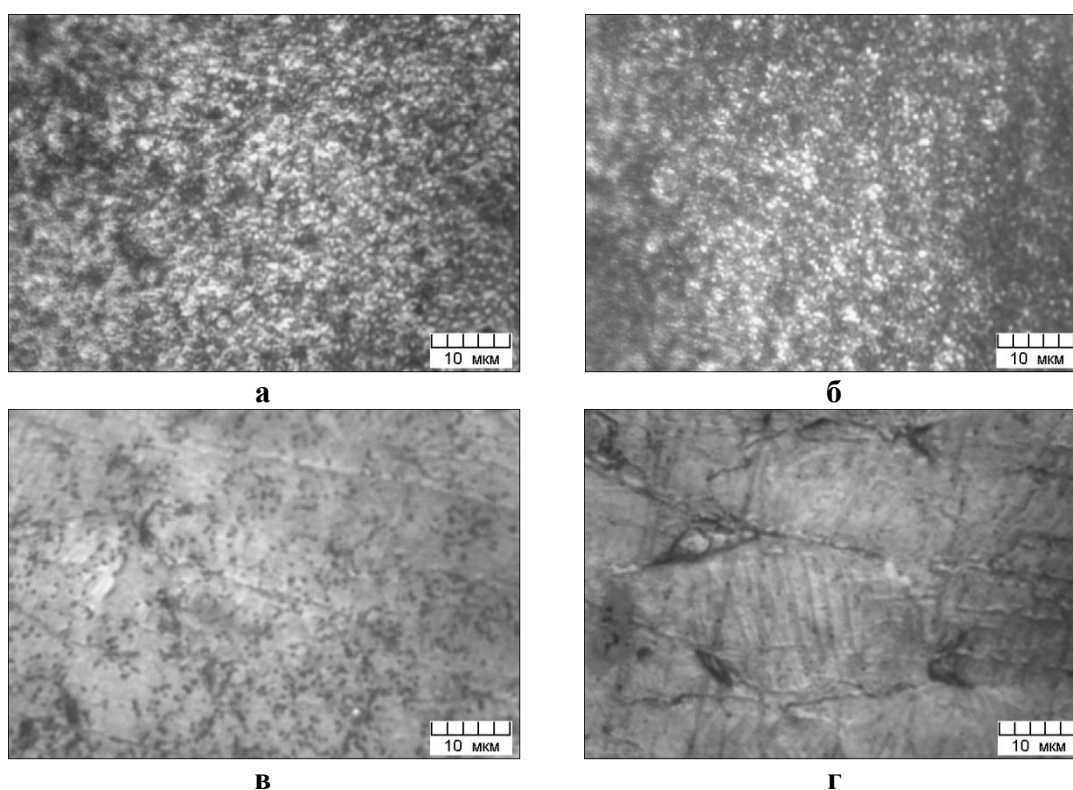
г

а) концентрация SiO_2 0 масс. %; температура 125 °С; б) концентрация SiO_2 1 масс. %; температура 105 °С; в) концентрация SiO_2 1 масс. %; температура 125 °С; г) концентрация SiO_2 2 масс. %; температура 125 °С

**Рисунок 1 - Вольтамперные характеристики системы
Ni | NiCl₂-карбамид-SiO₂ | С (графит)**

Морфология поверхности никелевых покрытий, осажденных из карбамидных электролитов-расплавов с 0,5-2,0 масс. % диоксида кремния, дендритная (рисунок 2). Введение диоксида кремния в электролит подавляет образование крупных (5-10 мкм) глобул в области плотностей тока 30-60 мА/см². Более мелкие (1 мкм) частицы выявляются в покрытии в виде одиночных частиц и конгломератов.

Косвенно присутствие ультрадисперсных частиц диоксида кремния в покрытии проявляется в зависимости микротвердости покрытий от концентрации диоксида кремния SiO₂ в электролите по сравнению с никелевым покрытием (0,0 масс. % – 1,4 ГПа; 0,5 масс. % – 1,8 ГПа; 1 масс. % – 2,6 ГПа; 2 масс. % – 2,8 ГПа) и снижении скорости растворения покрытия в растворе (10 масс. %) соляной кислоты.



а) – в) – лицевая поверхность, г) – тыльная поверхность;
а) 0,5 масс. % SiO₂ в электролите, фракция 10 нм; б) 2,0 масс. % SiO₂ в электролите, фракция 10 нм; в) 1,0 масс. % SiO₂ в электролите, фракция 10 мкм;
г) 0,5 масс. % SiO₂ в электролите, фракция 10 мкм

Рисунок 2 - Микроструктура Ni-SiO₂ покрытий, осажденных из карбамидных электролитов

Несмотря на более высокую вязкость электролита на основе карбамида по сравнению с водными электролитами никелирования, рассеивающая способность электролита весьма высокая. На поверхности покрытия со стороны подложки формируется «негативное» изображение рельефа подложки. Размеры микровыступов на глобулах сравнимы с размерами (0,5-1,0 мкм) частиц дисперсного диоксида

кремния. Поэтому внедрение таких частиц в покрытие можно связать с заземлением частиц растущей глобулой и отрицательным значением кристаллизационного давления в прослойке электролита между частицей диоксида кремния и никелем [5]. Внедрение ультрадисперсных частиц диоксида кремния в покрытие, вероятно, связано с химико-каталитическими процессами восстановления молекул карбамида, химически связанных с активными поверхностными группами частиц SiO_2 , на поверхности катода.

Таким образом, показано, что электроосаждение композиционных покрытий Ni-SiO_2 из электролитов-расплавов на основе карбамида позволяет получить сплошные покрытия с глобулярной структурой, характеризующиеся повышенной микротвердостью. Механизм образования композиционного покрытия зависит от размера частиц дисперсной фазы: для дисперсного диоксида кремния (~ 1 мкм) включение частиц в покрытие связано с заземлением частиц растущей глобулой, для ультрадисперсного (~ 10 нм) – с химико-каталитическими процессами восстановления карбамида на поверхности катода.

ЛИТЕРАТУРА

1 Цисарь И.А., Знаменский Г.Н., Ющенко Т.И. и др. Алмазосодержащие износостойкие покрытия. / Гальванотехника и обработка поверхности. – 1996. – Т.IV, №1. – С. 21-28.

2 Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. СПб.: Изд. СПбГУ. – 2003. – 344 с.

3 Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В., Цибульская Л.Г. Особенности электрохимического осаждения сплава никель-бор. / Вестник БГУ, Сер.2. – 1999. - №2. – С. 16-20.

4 Щептецка Б. Влияние органических соединений на электрокристаллизацию никеля. / Электрохимия. – 2001. – Т.37, №7. – С. 805-810.

5 Хаим-Мальков В.Я. Условия роста кристаллов, соприкасающихся с макропрепятствием. / Рост кристаллов. – 1959.- №2.–С. 26-29.

УДК 621.357.7

С.С. Перевозников¹; Л.С. Цибульская¹, канд. хим. наук;
В.А. Кукареко², доц., д-р. физ-мат.наук; Б. Ганавати²
(¹НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск;

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Co-P

Электрохимически осажденные покрытия Со–Р широко используются в качестве магнитомягких материалов для микроэлектромеханических систем и экранов магнитного поля. Аморфные покрытия Со–Р обладают высокой магнитной проницаемостью и магнитным насыщением, а также низкой коэрцитивной силой [1]. Кроме того покрытия Со–Р с высоким содержанием фосфора пассивируются в кислотных средах и могут быть использованы для защиты от коррозии [2]. В то же время имеющиеся сведения о физико-механических свойствах покрытий Со–Р [3] разрознены, а также отсутствуют данные о влиянии содержания фосфора на структуру покрытий, их морфологию и трибомеханические свойства.

Цель данной работы состояла в установлении взаимосвязи между содержанием фосфора в покрытиях Со–Р, их структурой, морфологией поверхности и механическими свойствами.

Покрытия Со–Р толщиной 30 мкм с содержанием фосфора в сплаве от 1,8 до 20,0 ат.% были получены методом электрохимического осаждения из электролита состава (г/л): $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 162, KH_2PO_4 – 27,8, H_3PO_4 – 40, H_3PO_3 – 0,5÷65; pH = 1,4÷1,6. Осаждение Со и Со–Р проводили в термостатируемой ячейке при $60 \pm 2^\circ\text{C}$ при вертикальном колебании катода с частотой 30 мин⁻¹ и плотности катодного тока 2 А/дм². Содержание фосфора в покрытии Со–Р определяли колориметрически по образованию фосфорнованадиевомолибденового комплекса с помощью фотоколориметра КФК-2. Структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном CoK_α -излучении с использованием режима сканирования (шаг 0,1°, время набора импульсов на точку 10 с). Морфологию поверхности покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420. Микротвердость покрытий измеряли на приборе Du-raScan 20 при нагрузке 50 г (0,49 Н). Триботехнические испытания проводили в режиме трения без смазки на трибометре АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного движения цилиндрического образца по контртелу со скоростью 0,1 м/с при контактном давлении 1 МПа.

Проведено исследование влияния содержания фосфористой кислоты в электролите на содержание фосфора в сплаве Со–Р и скорость осаждения. Установлено, что с увеличением концентрации H_3PO_4 до 8 г/л содержание фосфора в покрытии резко возрастает и достигает максимального значения при 20 ат.% (рис.1). При введении в электролит небольших количеств фосфористой кислоты (0,5÷1 г/л) скорость осаждения покрытий незначительно уменьшается, а при

$c(\text{H}_3\text{PO}_3) > 1,5$ г/л – резко убывает и составляет 6 мкм/ч при содержании H_3PO_3 18 г/л (рисунок 1). Такая зависимость может быть связана с уменьшением перенапряжения выделения водорода на сплавах Co–P по мере увеличения содержанием фосфора, а также вызвана интенсификацией побочного процесса восстановления водорода.

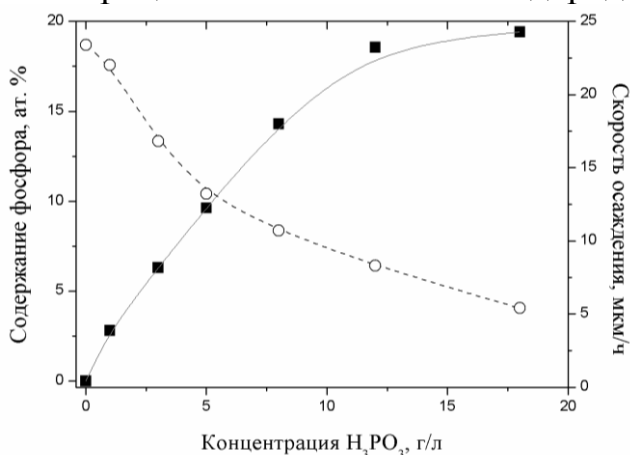


Рисунок 1 – Зависимость содержания фосфора (●) и скорости осаждения покрытий (■) от содержания фосфористой кислоты в электролите

Рентгеноструктурные исследования показали, что из электролита, не содержащего H_3PO_4 , осаждается преимущественно α -Co с ГПУ кристаллической решеткой. Кроме того в покрытии присутствует небольшое количество (до 5 об.%) β -Co с ГЦК решеткой. Значительное физическое уширение β дифракционных линий α -Co и пропорциональность $\beta \sim \text{tg} \theta$ свидетельствуют о высокой дефектности кристаллической решетки (таблица 1). Повышенная интенсивность дифракционной линии 100 указывает на преимущественную ориентацию плоскостей (100) при осаждении Co. В результате осаждения сплава с 1,5 и 3 ат.% P наблюдается уменьшение параметров кристаллической решетки, свидетельствующее об образовании твердого раствора замещения, а также фиксируется увеличение физического уширения дифракционных линий (таблица 1). Текстурированность покрытий и количество β -Co при этом уменьшается. При содержании фосфора в покрытии 3,7 ат.% регистрируются существенные изменения в его структурном состоянии: величина физического уширения дифракционных линий α -Co сильно уменьшается, заметно возрастает значение параметра a кристаллической решетки, снова наблюдается преимущественная ориентация плоскостей (100), присутствие фазы β -Co не регистрируется. Наблюдаемая трансформация структуры связана, по-видимому, с изменением механизма кристаллизации в процессе электроосаждения покрытий с содержанием фосфора более 3,5 ат.%. Для покрытий, содержащих 7 ат.% фосфора, в области малых углов рассе-

яния, формируется мощный дифракционный максимум, остальные линии сильно уширяются и их интенсивность уменьшается, что свидетельствует о формировании смешанной аморфно-кристаллической структуры. Покрытия Co–P, содержащие ≥ 10 ат.% фосфора, рентгено-аморфны.

Таблица 1 - Зависимость параметров структуры покрытий Co и Co–P от содержания фосфора

Содержание фосфора, ат. %	Параметры кристаллической решетки		Физическое уширение дифракционных линий	
	a, нм	c, нм	$\beta_{100} \cdot 10^{-3}$, рад	$\beta_{200} \cdot 10^{-3}$, рад
0	0,2506	0,4065	4	14
1,5	0,2494	0,4060	8	33
3	0,2491	0,4062	23	90
3,7	0,2497	0,4061	9	37
5	0,2496	0,4062	7	30

Изменение структурного состояния покрытий Co–P приводит к значительному изменению морфологии их поверхности (рисунок 2). Так форма кристаллитов кобальта вытянутая, игольчатая, их продольный размер достигает 2–3 мкм (рисунок 2а). Покрытия Co-1,5 ат.% P характеризуются уменьшением размеров зерен и менее выраженными по анизотропии формы фигурами роста (рисунок 2б).

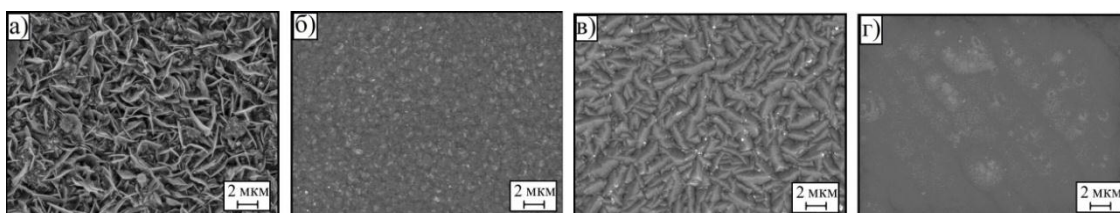


Рисунок 2 – Морфология поверхности свежесажденных покрытий кобальта (а) и Co–P с содержанием фосфора (ат.%): 1,5(б); 4 (в); 12 (г)

Поверхность при этом выглядит гладкой и блестящей. Для покрытий с содержанием фосфора 4 ат.% характерно образование кристаллических зерен правильной нитевидной формы, размером 2–3 мкм (рисунок 2в). На поверхности покрытий Co–12 ат.% P наблюдаются сфероидные образования типа цветной капусты размером 1–4 мкм (рисунок 2г).

Исследование механических свойств покрытий Co и Co–P показало, что присутствие фосфора (1,5 ат. %) и увеличение его концентрации до 7 ат. % приводит к увеличению микротвердости с выходом на предельные значения 650 HV_{0,05} (таблица 2). Интенсивность изнашивания покрытий Co–P имеет сложную зависимость от содержания фосфора. Покрытия с 1,5÷7 ат.% фосфора обладают высокой износостойкостью и повышенным уровнем коэффициента трения (таблица 2). Увеличение содержания фосфора до 12 ат. % приводит к увеличению интенсивности изнашивания покрытий. Дальнейший рост со-

держания фосфора до 20 ат.% – вновь сопровождается увеличением износостойкости покрытий и снижением коэффициента трения (таблица 2).

Таблица 2 - Влияние содержания фосфора в сплаве на механические свойства покрытий Co и Co–P.

Содержание фосфора, ат. %	Микротвердость, HV _{0,05}	Интенсивность изнашивания, мг/м·10 ³	Коэффициент трения
0	230	18,5	0,6 – 0,7
1,5	520	2,6	0,9 – 1,1
3	580	1,5	0,9 – 1,1
7	650	3,2	0,6 – 0,8
10	650	5,7	0,6 – 0,8
12	650	9,4	0,6 – 0,8
15	660	3,2	0,6 – 0,8
20	650	1,4	0,6 – 0,7

Таким образом, методом электрохимического осаждения были получены покрытия Co–P с содержанием фосфора в сплаве от 1,5 до 20 ат. %. Показано, что наилучшими механическими свойствами: максимальной микротвердостью (650 HV_{0,05}), минимальной интенсивностью изнашивания (1,4·мкг/м) и коэффициентом трения 0,6÷0,7 обладают рентгеноаморфные покрытия с содержанием фосфора 20 ат.%.

ЛИТЕРАТУРА

1 Riveiro, J.M. Multilayered magnetic amorphous Co-P films / J.M. Riveiro, G. Rivero // Transactions on Magnetics. – 1981. – Vol. 17, № 6. – pp. 3082–3084.

2 Jung, H. An electrochemical impedance spectroscopy and polarization study of Co–P alloy in 0,1 M H₂SO₄ solution / H. Jung, A. Alfantazi // Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 51. – pp. 1806–1814.

3 Sheikholeslam, M.A. Characterization of nanocrystalline and amorphous cobalt–phosphorous electrodeposits // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62. – pp. 3629–3631.

УДК 621.762

Б. Ганавати, В.А. Кукареко, А.Г. Кононов (ОИМ НАН Беларуси, г. Минск)
Р.Г. Штемплук (НП ЗАО «Синта», г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Электрохимические хромовые покрытия широко используются для увеличения износостойкости трущихся деталей, защиты их от коррозии, а также для декоративной обработки изделий. Вместе с тем высокая активность и токсичность реагентов, использующихся при электроосаждении хромовых покрытий, существенно ограничивает

распространение указанной технологии. Перспективным способом снижения экологических издержек при получении хромовых покрытий, является уменьшение их рабочей толщины за счет повышения служебных характеристик покрытий методами модифицирования ультрадисперсными частицами. В последнее время интенсивно развиваются технологии модифицирования электроосажденных хромовых покрытий наноразмерными углеродсодержащими добавками и, в частности, частицами ультрадисперсных алмазов (УДА) и алмазно-графитовой смеси (УДАГ), получаемых методом детонационного синтеза [1]. Вместе с тем особенности формирования структуры и физико-механических свойств хромовых покрытий, модифицированных ультрадисперсными углеродсодержащими частицами изучены недостаточно. В связи с этим цель данной работы состояла в установлении взаимосвязи между содержанием ультрадисперсных углеродсодержащих частиц в электролите и микротвердостью, а также структурой электрохимических хромовых покрытий.

Хромовые покрытия были получены методом электрохимического осаждения из композиционного электролита на основе электролита стандартного состава (г/л): CrO_3 – 250, H_2SO_4 – 2,5. Дисперсная фаза (ДФ) добавлялась в электролит в количестве $C_a = 5, 10$ и 20 г/л. Покрытие наносилось на изготовленные из стали 40 шлифованные пластины размерами $50 \times 50 \times 5$ мм. При приготовлении композиционного электролита с ДФ (очищенный наноалмаз и алмазно-графитовая смесь) необходимое количество углеродсодержащих частиц вводилось в электролит в виде 5% водной суспензии после механической активации. Расчетное количество механической энергии, прошедшей через суспензию, составило 10-15 кДж/г сухого порошка УДА и УДАГ [2]. При эксплуатации ванны композиционного хромирования ($C_a = 4,5 - 5,5$ г/л) была проведена оценка изменения количества УДА в зоне электролиза. Для этого отбирались пробы электролита в начале и в конце процесса осаждения при наличии и отсутствии перемешивания. Осаждение проводилось при плотностях тока $i_k = 45 - 65$ А/дм², нижний край подвески находился на расстоянии не менее 250 мм от дна ванны, верхний край детали – на менее 50 мм от зеркала электролита. После осаждения осадка оценивалось количество наноалмаза в пробе электролита. Перед нанесением покрытия электролит перемешивался в течение 1 мин. При отсутствии перемешивания количество УДА через час уменьшилось не более чем на 5%, т.е. за счет интенсивного газовыделения и тепловой конвекции обеспечивалось наличие необходимого количества дисперсной фазы в межэлектродном пространстве. Установлено, что при осаждении хромовых покрытий из электролитов с пониженным содержанием наноалмаза ($C_a = 4,5 - 5,5$ г/л) в диапазоне катодных плотностей тока $i_k = 45 - 65$ А/дм² за счет

интенсивного газовыделения по глубине ванны в межэлектродном пространстве находится необходимое количество ДФ для получения качественных покрытий. При длительной эксплуатации электролита происходит некоторое уменьшение (примерно на 15%) количества ДФ в межэлектродном пространстве при осаждении покрытия, а также меняется её состав. В связи с этим проводился периодический контроль количества и состава ДФ в электролите.

Структуру полученных покрытий изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном CoK_α -излучении с использованием режима сканирования (шаг $0,1^\circ$, время набора импульсов на точку 15 с). Морфологию поверхности покрытий исследовали с помощью микроскопа Альтами MET1MT. Микротвердость покрытий измеряли на приборе DuraScan 20 при нагрузке 100 г (0,98 Н).

На рисунке 1 приведены фрагменты рентгеновских дифрактограмм, полученных от хромовых покрытий, осажденных из стандартного раствора, а также из электролитов, содержащих различные концентрации углеродсодержащих наномодификаторов (УДА и УДАГ).

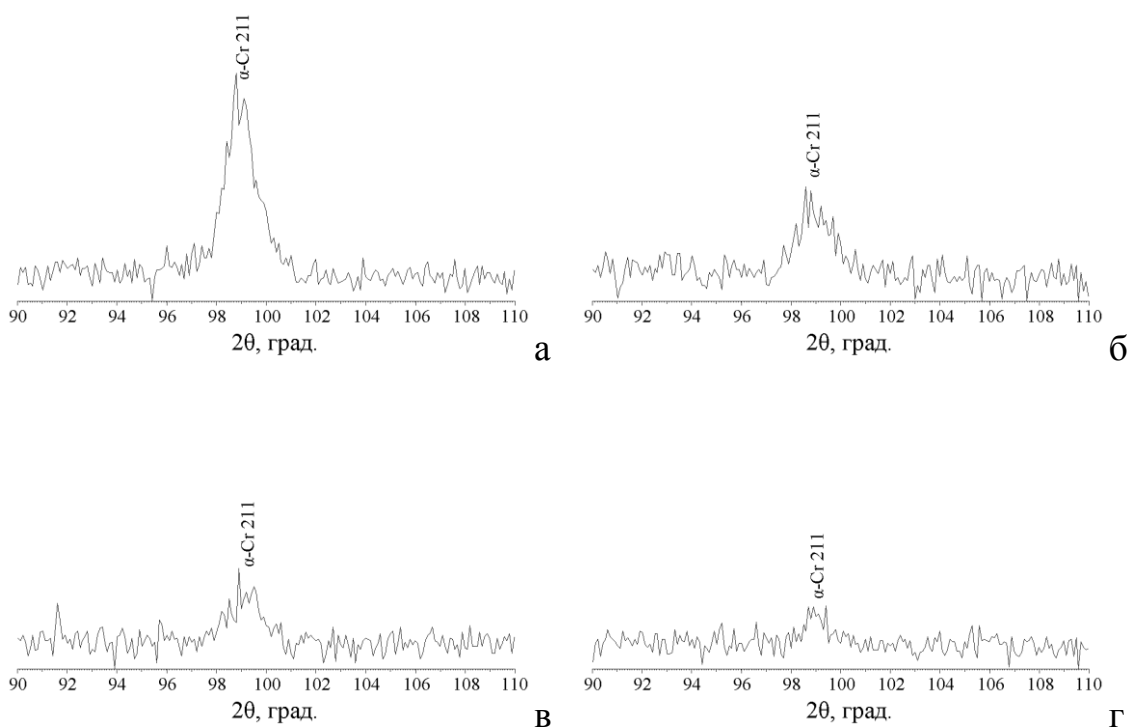
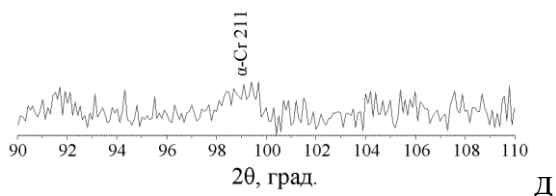


Рисунок 1 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм ($\text{CoK}\alpha$) от поверхностных слоев хромовых покрытий, осажденных из электролитов с различной концентрацией углеродсодержащих частиц: а – 0; б – 5 г/л УДА; в – 5 г/л УДАГ; г – 10 г/л УДА; д – 10 г/л УДАГ



Хромовое покрытие, полученное из стандартного раствора содержит хром с ОЦК кристаллической решеткой ($a=0,2884$ нм). Микротвердость покрытия 780 HV 0,05. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что увеличение содержания модифицирующих добавок не изменяет фазового состава осажденных покрытий. Вместе с тем регистрируется возрастание физического уширения рентгеновских дифракционных линий (таблица 1), а также увеличение микротвердости покрытий (рисунок 2).

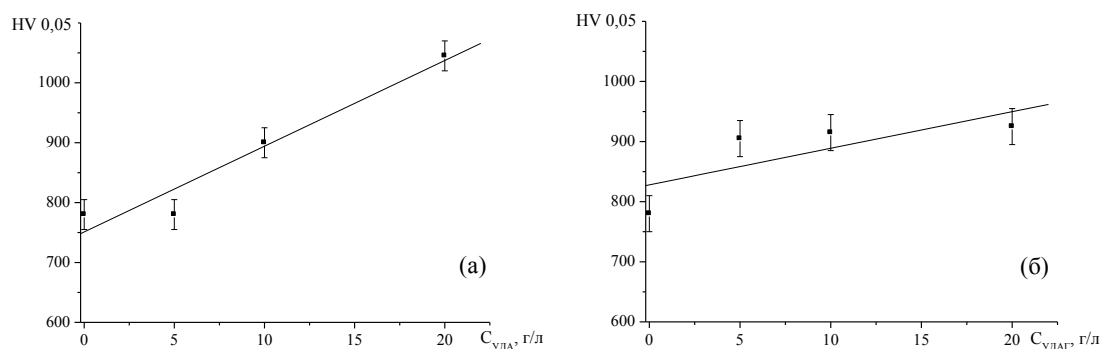


Рисунок 2 – Микротвердость хромовых покрытий в зависимости от концентрации частиц УДА (а) и УДАГ (б) в электролите

Таблица 1 – Влияние концентрации C углеродсодержащих частиц в электролите на физическое уширение β дифракционной линии 211 α -Cr

Концентрация углеродсодержащих частиц в электролите C , г/л	β_{211} , 10^{-3} рад
Cr (исх)	32,6
Cr-5УДА	37,1
Cr-10УДА	42,5
Cr-20УДА	48,0
Cr-5УДАГ	39,8
Cr-10УДАГ	46,0
Cr-20УДАГ	38,9

Модифицирование хромовых покрытий частицами наноалмазов приводит к более сильному увеличению микротвердости по сравнению со случаем модифицирования покрытий алмазно-графитными частицами. Интенсивное повышение твердости покрытий, модифицированных частицами УДА, вызвано более высоким упрочняющим действием наноалмазов по сравнению с частицами УДАГ. В то же время модифицирование покрытий алмазно-графитными частицами приводит к более сильному возрастанию физического

уширения дифракционных линий, по сравнению со случаем хромовых покрытий, содержащих частицы нанодiamondов (таблица 1). Последнее, по нашему мнению, связано с интенсивным измельчением субмикроструктурной структуры покрытия, модифицированного частицами УДАГ [1].

На рисунке 3 приведены характерные микрофотографии покрытий, осажденных из электролитов, содержащих 10 г/л ультрадисперсных углеродсодержащих частиц.

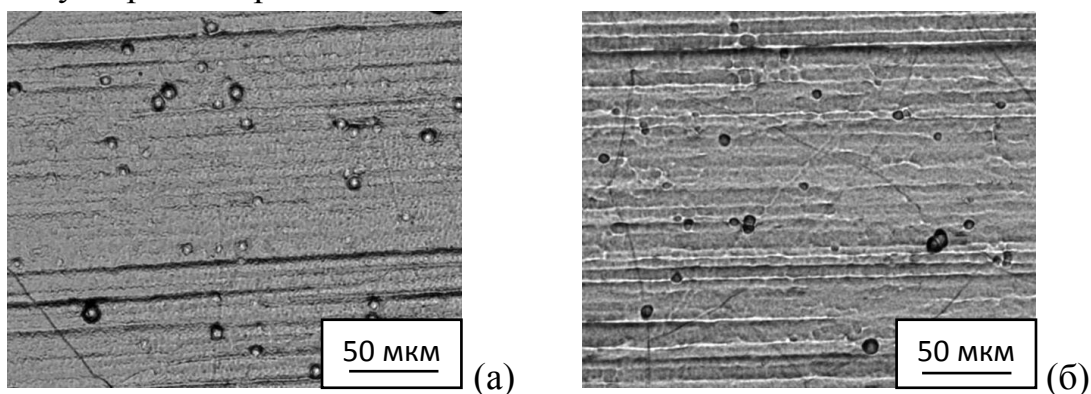


Рисунок 3 – Морфология поверхности хромовых покрытий, осажденных из электролитов, содержащих 10 г/л частиц УДА (а) и 10 г/л частиц УДАГ (б)

ЛИТЕРАТУРА

1 Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / П.А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларус навука, 2011. – 527 с.

2 Способ получения композиционного покрытия: пат. № 11387 Респ.Беларусь, МПК С 23С 28/00, С 25D 15/00, С 23С 22/05/ О.О. Смиловенко, В.И. Жорник, Р.Г. Штемплюк, А.П. Корженевский, Н.Н. Прокопович; заявитель ОИМ НАН Беларусии. – № а 20070519; заявл. 07.05.2007; опубл. 28.02.2008 // Афіцыйны бюл. /Нац.цэнтр інтэлектуал. уласнасці. –2008. – № 6 – С. 118.

УДК 621.9.048.7

А.М. Кузей, д-р техн. наук;

В.А. Филимонов, канд. хим. наук; А.В. Францкевич
(ФТИ НАН Беларусии, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ИЗ АПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Водные электролиты никелирования (хлоридные, сульфатные, сульфаматные и т. д.) широко применяются для получения композиционных (КЭП) покрытий на основе никеля. Тем не менее, у них есть ряд ограничений, связанных, в частности, с образованием газообраз-

ного водорода на катоде [1]. Поглощение водорода покрытием при соосаждении компонентов КЭП приводит к охрупчиванию матрицы, по составу представляющую собой твердый раствор на основе никеля. При образовании КЭП путем адсорбции частиц дисперсной фазы на катоде и их зарастания формирующимся покрытием выделение водорода ведет к разрыхлению матрицы и ухудшению адгезии к дисперсной фазе покрытия [2, 3].

Эти затруднения в значительной степени устраняются в случае использования неводных апротонных растворителей как основы электролита никелирования [4]. Восстановление водорода на катоде при использовании этих электролитов подавлено в силу отсутствия кислотных гидроксидов в составе компонентов электролита. КЭП на основе никеля, осаждаемые из электролитов с полярными апротонными растворителями, должны характеризоваться более высокой пластичностью и хорошим сцеплением фаз композиционного материала.

Исследованы процессы электрохимической кристаллизации композиционных покрытий на основе никеля из неводных апротонных электролитов на основе диметилформаида (ДМФА). Растворимость хлорида никеля в ДМФА (10-20 масс. % при 300-400 К) находится в тех же диапазонах, что и в водном электролите никелирования. Величины электропроводимости таких электролитов в интервале рабочих температур не уступают таковым для водных аналогов, что позволяет вести электроосаждение при тех же и больших плотностях тока в диапазоне невысоких разностей потенциала. Последнее обстоятельство дает возможность управлять протеканием побочных процессов на катоде. В качестве такового следует отметить восстановление углерода, входящего в состав молекул растворителя. Этот процесс при умеренной интенсивности может быть источником легирования покрытия углеродом, но интенсивное выделение углерода может вести к нарушению сплошности покрытия и в силу этого нежелательно.

При введении боросодержащего соединения в электролит никелирования наблюдаются закономерности, подобные тем, что имеют место в случае водных электролитов: увеличение концентрации морфолинборана увеличивает твердость покрытия, но и напряжения в покрытии возрастают. Отличием электрокристаллизации покрытий системы никель-бор в электрохимической системе с ДМФА является распад α -твердого раствора бора в никеле и формирование покрытий из двухфазных электрохимических сплавов никель – бориды никеля, а также появление в покрытии углерода. Это приводит к повышению прочности формируемых покрытий.

Исследовано влияние формы введения легирующей добавки – морфолинборана (МБ) на процесс формирования микрокристаллических покрытий никель-бор. Показано, что при концентрации МБ в

электролите в пределах $0,6-1,0 \cdot 10^{-2}$ мас. %, плотности тока 8-30 mA/cm^2 , температуре электролита до 345-355 К, длительности процесса 30-60 мин., что соответствует толщине покрытий 7-12 μm , увеличение концентрации морфолинборана в электролите увеличивает напряжения в покрытии, твердость покрытия увеличивается при увеличении концентрации морфолинборана.

Исследовано влияние ультрадисперсных частиц бора на электрохимическое осаждение покрытий на основе никеля. Установлено, что вольтамперные характеристики (ВАХ) системы хлорид никеля – диметилформамид при добавлении порошка ультрадисперсного бора имеют характерный перегиб в интервале разностей потенциала 3,5 – 4,5 вольт (в зависимости от температуры), соответствующий потенциалу начала интенсивного включения частиц бора в осаждаемое покрытие (рисунок 1). Удельная электропроводимость выше области перегиба снижается в 1,5–2,5 раза, что свидетельствует о преимущественном осаждении бора выше перегиба ВАХ при неизменном электрохимическом механизме катодного восстановления никеля.

Введение добавки элементарного бора в электролит позволяет получить покрытия никель-бор с большим содержанием бора в двухфазной системе, отличающиеся большей твердостью. Внедрение частиц бора приводит также к образованию ненапряженных КЭП с высокой адгезией к подложке, что позволяет вести осаждение при температурах электролита 345-365 К и больших плотностях тока ($25-40 \text{ mA}/\text{cm}^2$) с большей скоростью. При этом получают сплошные, плотные, с высокой адгезией к подложке покрытия большой толщины (до 50 μm). Это связано, по-видимому, с формированием структурно разупорядоченного никелевого покрытия вследствие включения ультрадисперсных частиц бора в покрытие по механизму зарастания, что приводит к снятию структурных напряжений в быстро растущем покрытии.

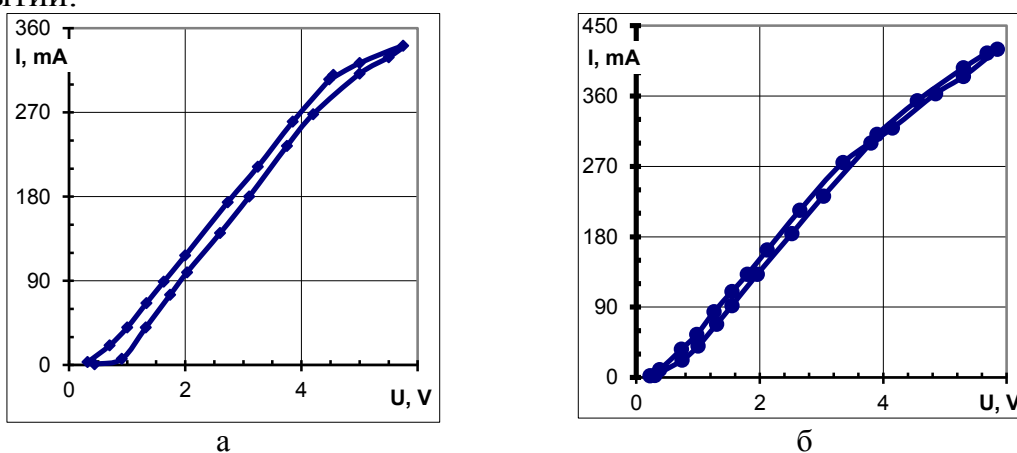


Рисунок 1 - ВАХ системы Ni | NiCl₂-В_{эле}м-ДМФА | Сграфит
а) температура 345 К; б) температура 365 К

Применение неводного растворителя позволяет получить покрытия, которые невозможно осадить из водных электролитов никелирования, например, сплавы, в состав которых входят активные электроположительные элементы, такие как алюминий. Введение алюминия в никелевую матрицу повышает жаростойкость покрытия. Осаждение никель-алюминиевого покрытия проводилось при невысоких (6-15 мА/см²) плотностях тока. Повышение плотности тока до 20-25 мА/см² приводит к неравномерности роста покрытия на различных участках поверхности катода – преимущественный рост происходит на царапинах.

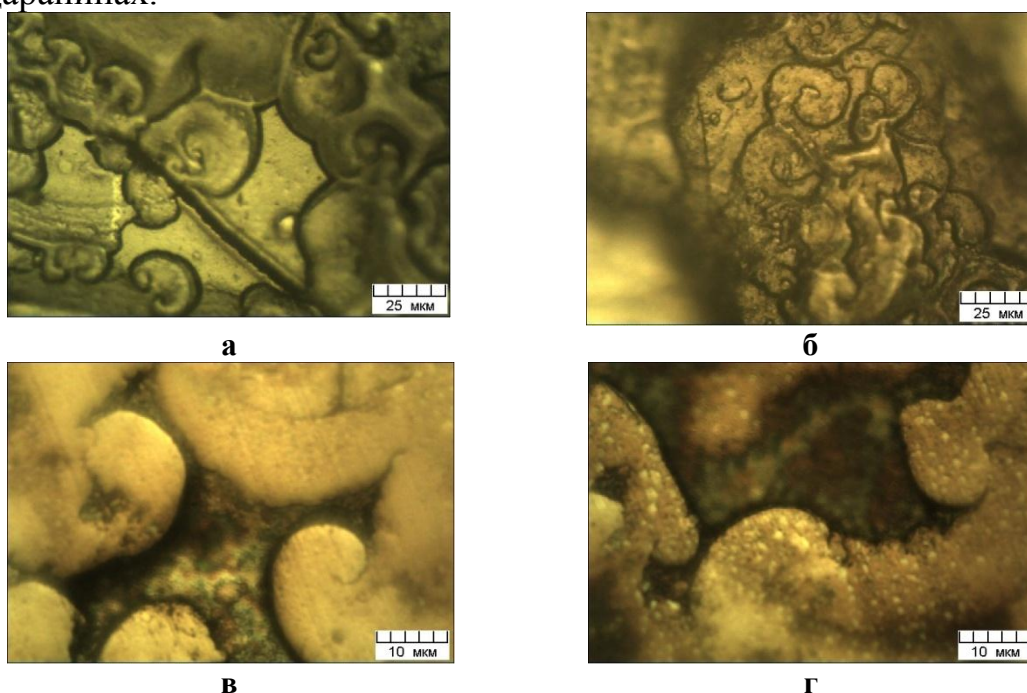


Рисунок 2 - Морфология поверхности (а,б) и микроструктура (в,г) КЭП Ni-Al в) неравновесный сплав; г) КЭП после отжига при 775 К

Использование полированного катода приводит к формированию островкового покрытия, более тонкие участки которого постепенно зарастают путем роста покрытия в горизонтальном направлении. При этом формируется своеобразная морфология поверхности покрытия, характеризующаяся поверхностными волнами с дуговой и спиральной формой фронтов (рисунок 2). Такое поведение покрытия может быть вызвано [5] низкосимметричной (квазикристаллической) структурой сплава Ni-Al. Отжиг покрытий приводит к формированию равновесной структуры.

Исследования показали, что использование ДМФА в качестве растворителя электролитов позволяет формировать КЭП на основе никеля с более широким спектром составов, структур, свойств, чем в случае водных электролитов никелирования.

ЛИТЕРАТУРА

1 Гаевская Т.В., Новоторцева И.Г., Цибульская Л.Г. Электрохимическое осаждение пленок никель-бор. / Журнал прикладной химии. – 1995. – Т.6, вып. 9. – С. 587-592.

2 Хаим-Мальков В.Я. Условия роста кристаллов, соприкасающихся с макропрепятствием. / Рост кристаллов.–1959.– №2. – С. 26-29.

3 Цисарь И.А., Знаменский Г.Н., Ющенко Т.И. и др. Алмазосо-державшие износостойкие покрытия. / Гальванотехника и обработка поверхности. – 1996. – Т. IV, №1. – С. 21-28.

4 Щептеца Б. Влияние органических соединений на электрокристаллизацию никеля. / Электрохимия. – 2001. – Т.37, №7. – С. 805-810.

5 Векилов Ю.Х., Черников М.А. Квазикристаллы. / УФН. – Т.180, №6. – С.561-586.

УДК 542.34

Н.В. Дежкунов, В.А. Колтович, Л.К. Кушнер, А.В. Котухов
(БГУИР, г. Минск)

МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ РЕЖИМОВ ОЗВУЧИВАНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКОМ НА МАССОПЕРЕНОС НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД-ЭЛЕКТРОЛИТ

Введение

При использовании ультразвука для воздействия на физико-химические процессы в жидкостях, включая и электрохимические, выделяют обычно два ключевых режима: докавитационный - при интенсивности ниже порога кавитации - и кавитационный. В кавитационном режиме обеспечивается возможность варьирования интенсивности воздействия в существенно более широком диапазоне, чем в докавитационном [1-3].

В данной работе приведены результаты исследований, в результате которых выделены различные стадии развития кавитационной области.

Установка и методика

Детальное описание методики и установки измерений приведено в работе [4]. Рабочая емкость представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 10 см и высотой 16 см. На боковой поверхности ячейки навита медная трубка, через которую прокачивается термостатирующая жидкость. Ячейка заполнялась рабочей жидкостью и после отстаивания в течение 48 ч жидкость дегазировали под действием ультразвука в течение 20 мин при напряжении на излучателе 150 Вольт.

Газосодержание при этом уменьшалось на 20-25% по сравнению с равновесным. Предварительная частичная дегазация жидкости суще-

ственно повышает воспроизводимость результатов так как после такой обработки газосодержание под действием ультразвука при проведении эксперимента практически не меняется. После дегазации ячейку закрывали крышкой и жидкость снова отстаивалась в течение 15 ч.

Измерения производились после 10-секундной экспозиции при выбранном значении T или τ . Время отстаивания между двумя измерениями - 30 сек, время отстаивания после серии измерений (запись одной зависимости) - 30 мин.

Результаты

На рисунке 1 приведены результаты одновременной регистрации приложенного к излучателю напряжения U , (верхний график), интенсивности звуколюминесценции L (средний график) и выходного сигнала гидрофона H (нижний график) от времени t при плавном увеличении напряжения U на излучателе. Регистрация величин выполнялась в режиме пиковых значений.

Напряжение увеличивалось линейно со временем. Свечение с интенсивностью выше уровня фоновых помех в приведенном на рисунке 1 примере возникает на 14-й секунде после начала эксперимента. Этот момент отмечен на рисунке стрелкой $Th1$. Незадолго до возникновения ЗЛ отмечено отклонение выходного сигнала гидрофона от линейной зависимости от времени. Одновременно с возникновением ЗЛ меняется характер зависимости $H(t)$, а именно: появляется значительный разброс импульсов, регистрируемых гидрофоном.

При некотором критическом значении напряжения U наклон зависимости $L(t)$ изменяется скачком, т.е. скорость роста интенсивности ЗЛ резко увеличивается. Этот момент отмечен на рисунке как $Th2$ – второй порог. Быстрый рост интенсивности ЗЛ сопровождается соответствующим быстрым падением выходного сигнала гидрофона (как и увеличением разброса пиковых значений H). Отклонение зависимости $H(t)$ от прямой линии и разброс интенсивностей звуковых импульсов вызваны, очевидно, появлением пузырьков в фокальной зоне излучателя.

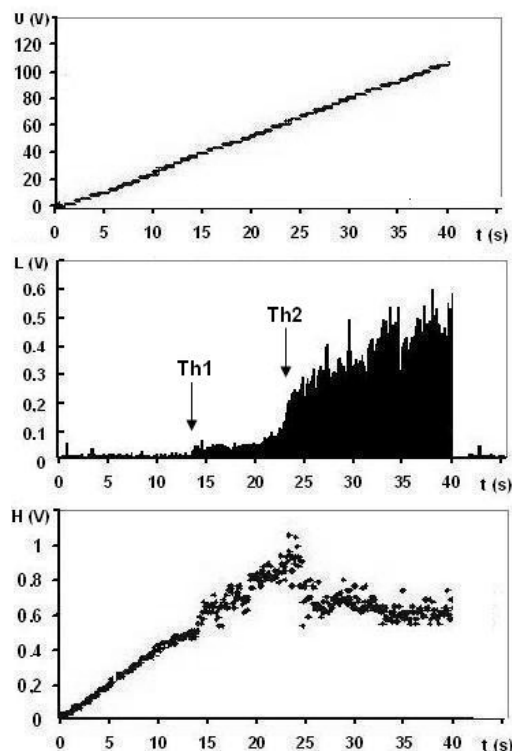


Рисунок 1 - Динамика развития кавитационной области при плавном увеличении напряжения на излучателе: $T = 30$ ms, $\tau = 3$ ms

Большие стабильно пульсирующие полости и коллапсирующие пузырьки в стадии роста снижают акустическую прозрачность фокальной зоны, что может быть причиной снижения пиковой интенсивности импульсов, регистрируемых гидрофоном. Захлопывающимися полостями генерируются ударные волны, которые являются причиной импульсов повышенной интенсивности.

На рисунке 2 приведены спектры кавитационного шума для различных интенсивностей ультразвука, соответствующих упомянутым выше стадиям развития кавитационной области.

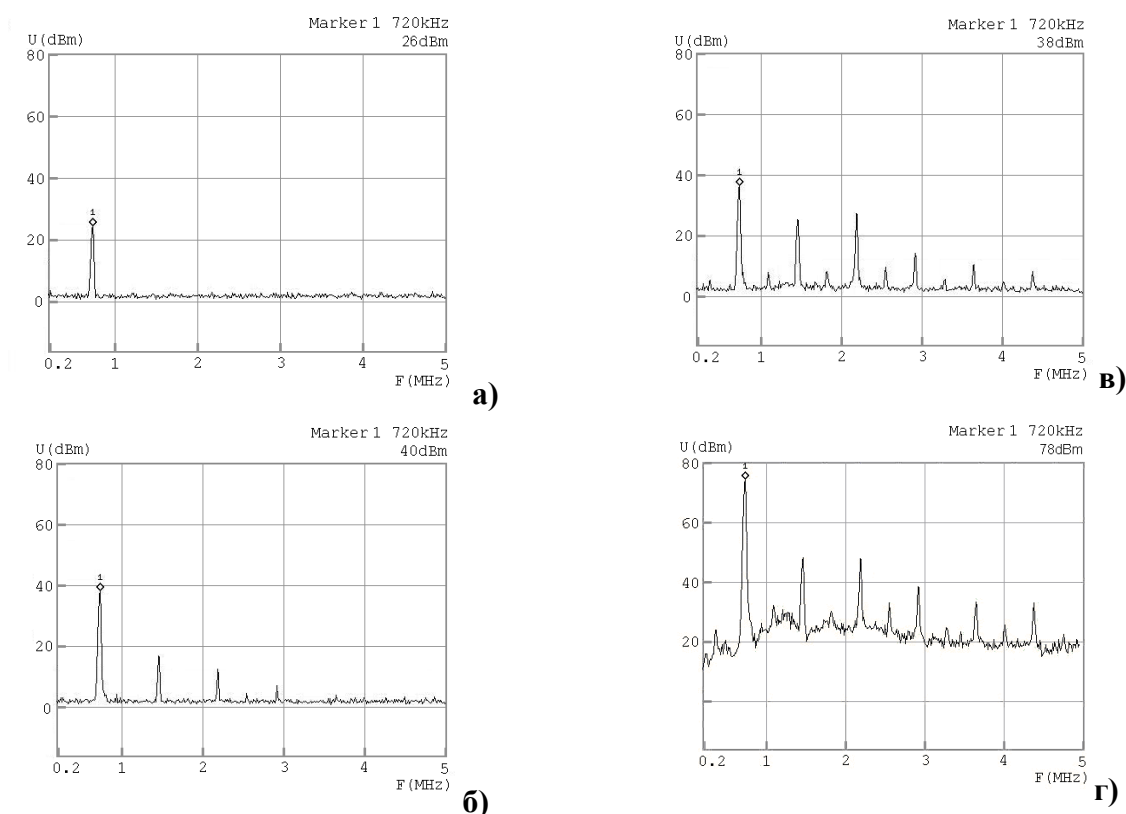


Рисунок 2 - Спектры кавитационного шума для различных интенсивностей ультразвука: $T = 10 \text{ ms}$, $\tau = 5 \text{ ms}$, а) $I = 0.5 I_{\text{пор}}$, б) $I = I_{\text{пор}}$, в) $I = 3 I_{\text{пор}}$, г) $I = 5 I_{\text{пор}}$.

При интенсивности ультразвука ниже порога ЗЛ, т. е. ниже порога нестационарной кавитации, спектр включает как правило не более двух первых гармоник. При возникновении ЗЛ спектр значительно расширяется: появляются более высокие гармоники (до $10f_0$). Увеличение интенсивности ультразвука приводит к дальнейшему расширению спектра в сторону высокочастотных составляющих и возникновению широкополосного шума.

Заключение

Из представленных данных следует, что можно выделить следующие стадии развития кавитационной области.

1 Первая стадия, по-видимому, связана с возникновением нелинейно пульсирующих кавитационных пузырьков. Поглощение ультразвука на этой стадии практически не увеличивается по сравнению с поглощением в жидкости без пузырьков. Это указывает на то, что объёмная доля пузырьков незначительна. Вероятно, вырастают существенно только пузырьки резонансного размера или близкого к резонансному.

2 На второй стадии развития кавитационной области возникает звуколюминесценция, что сопровождается незначительным увеличением поглощения ультразвука. Интересно, что в этом режиме в импульсно модулированных ультразвуковых полях интенсивность ЗЛ мало меняется при увеличении интенсивности ультразвука в довольно широком диапазоне интенсивностей. Увеличение поглощения ультразвука может быть вызвано увеличением числа и размеров больших пульсирующих кавитационных пузырьков, поглощающих и рассеивающих ультразвуковые колебания.

3 Переход к третьей стадии развития кавитационной области сопровождается быстрым увеличением интенсивности звуколюминесценции и поглощения ультразвука в кавитационной области, что указывает на увеличение числа кавитационных пузырьков и эффективности их захлопывания. Переход от режима 2 к режиму 3 может происходить и произвольно, при постоянном напряжении на излучателе (рисунок 2). При этом интенсивность звуколюминесценции, в некоторых случаях увеличивается более, чем в 10 раз, а поглощение ультразвука - в несколько раз.

Спектральные характеристики кавитационного шума существенно меняются при переходе от одной стадии развития кавитационной области к другой, что указывает на возможность идентификации режимов озвучивания на основании спектрального анализа кавитационного шума.

На основании полученных данных разработан метод идентификации режимов озвучивания, основанный на спектральном анализе кавитационного шума.

ЛИТЕРАТУРА

1 Dezhkunov, N.V., et al. Sonoluminescence and Subharmonic Generation in a cavitation Zone of Aqueous Sodium Chloride Solutions//J.Eng.Phys.- Vol. 51, Sept. 1986, pp.1052-1058.

2 Pickworth M. J. W., Dendy P. P., Leighton T. G., and Walton A.J. Studies of the cavitation effects of clinical ultrasound by sonoluminescence// Phys. Med. Biol. 33, 1249 (1988).

3 Shuangwei Wang, Ruo Feng, Xiping Mo. Study on pulse cavitation peak in an ultrasound reverberating field// Ultrasonics Sonochemistry, 1996, 3, 65-68.

4 Dezhkunov N.V., Francescutto A., Ciuti P., Mason T.J., Iernetti G., Kulak A. I. Enhancement of sonoluminescence emission from a multibubble cavitation zone// Ultrasonics Sonochemistry, 2000, 7, 19-24.

СОДЕРЖАНИЕ

1. <i>Нечепуренко Ю.В.</i> Стратегии управления интеллектуальной собственностью в инновационной деятельности университетов и научных организаций.....	5
2. <i>Лось А.И.</i> Усовершенствование технологии очистки сточных вод в производстве гальванических покрытий РУП «МТЗ» для решения экологических проблем по утилизации получаемого осадка (продукта ФГО).....	9
3. <i>Вадим Патраков</i> Kraftelektronik AB / KraftPowercon Sweden AB – история, настоящее и будущее шведской компании. Шведский модульный источник питания «Флекс Крафт» - уникальные возможности, области применения, особенности эксплуатации, перспективные разработки.....	13
4. <i>Врублевская О.Н., Воробьева Т. Н., Гончарова А.С.</i> Химическое осаждение никеля из растворов, содержащих наночастицы SiO ₂	16
5. <i>Курило И.И., Черник А.А., Жарский И.М., Михедова Е.В.</i> Латунирование стали в ультразвуковом поле.....	20
6. <i>Богомазова Н.В., Кременевская М.С., Филь Е.И., Жарский И.М.</i> Свойства индивидуальных и сплавных покрытий на основе Ni, полученных из сульфатно-хлоридно-малатных электролитов.....	22
7. <i>Насонова Д.И.; Позняк С.К., Воробьева Т.Н.</i> Электрохимическое осаждение меди из пиррофосфатных электролитов, содержащих SnO ₂ в виде ультрадисперсных и коллоидных частиц.....	26
8. <i>Хмыль А.А., Кузьмар И.И., Кушнер Л.К., Бранцевич В.К., Ланин В.Л.</i> Получение покрытий сплавом олово-висмут на периодических токах при воздействии ультразвука.....	30
9. <i>Бекиш Ю.Н., Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С.</i> Свойства электрохимически осажденных покрытий кобальт–бор.....	34
10. <i>Михедова Е.В., Яскельчик В.В., Черник А.А., Жарский И.М.</i> Пути интенсификации процесса электрохимического осаждения меди на рабочую поверхность стальных изделий.....	37
11. <i>Антихович И.В., Аблажей Н.М., Черник А.А., Жарский И.М.</i> Электроосаждение никелевых и никель-алмазных покрытий из низкотемпературных ацетатно-хлоридных электролитов.....	41
12. <i>Боровик Д.И., Пантелеенко Ф.И.</i> Лазерная обработка электрохимического железного покрытия.....	44
13. <i>Строкач П.П., Яловая Н.П., Басов С.В., Тур Э.А., Воробьева Т.Н.</i> Влияние ультрадисперсных частиц оксида кремния на коррозионное поведение алюминия и его сплавов в электролитах меднения и никелирования.....	47
14. <i>Мороз Е.М., Черник А.А., Жарский И.М.</i> Утилизация отработанного электролита цинкования и промывных сточных вод.....	51
15. <i>Галынская Н.А., Кухарева Н.Г., Петрович С.Н., Стасевич Г.В.</i> Разработка композиционных насыщающих сред для получения высокобористых диффузионных покрытий и исследование механизма их формирования.....	53

16. <i>Поплавский В.В., Матыс В.Г.</i> Коррозионная устойчивость покрытий, формируемых ионно-ассистируемым осаждением металлов.....	57
17. <i>Паришута А.Э., Алексеев Ю.Г., Нисс В.С., Королёв А.Ю.</i> Применение катодной электролитно-плазменной обработки для создания защитных гальванических покрытий на изделиях из стали.....	61
18. <i>Рудак П.В., Куис Д.В., Пискунова О.Ю., Рудак О.Г.</i> Методика триботехнических испытаний режущих пластин с вакуумно-плазменными покрытиями при фрезеровании плитных древесных материалов.....	64
19. <i>Гришкевич А.А., Чаевский В.В., Гаранин В.Н., Кулешов А.К.</i> Использование комбинированного метода для формирования износостойких покрытий на основе циркония на ножах дереворежущего инструмента.....	68
20. <i>Сурус А.И., Пищов М.Н., Бельский С.Е.</i> Повышение сопротивления коррозии деталей технологической оснастки жидкостной карбонитрацией.....	72
21. <i>Карнович Д.С., Михайлов В. Б., Латушкина С.Д.</i> Исследование деформации и напряженного состояния инструмента с многослойными покрытиями.....	75
22. <i>Леванцевич М.А., Шипко А.А., Сидоренко А.Г., Штолик Т.Н., Гурченко П.С., Синиченко Т.Н.</i> Исследование влияния химико-термической обработки на триботехнические характеристики пар трения «сталь - резина» с электролитическим хромовым покрытием.....	78
23. <i>Стефанович В.А., Борисов С.В., Стефанович А.В.</i> Фазовый состав наплавленных покрытий полученных из коррозионностойкой проволоки, подвергнутой предварительному насыщению азотом и бором.....	84
24. <i>Марицль В.Н., Лихачёва А.В., Залыгина О.С., Романовский В.И., Шибeka Л.А.</i> Улучшение экологических характеристик гальванического производства на основе совершенствования технологии очистки сточных вод.....	85
25. <i>Юзикис Петрас</i> Ламельные цинковые покрытия – альтернатива электролитическому цинкованию.....	90
26. <i>Ещенко Л.С., Малицкая Л.Ю., Жук Г.М.</i> Исследование условий и продуктов термической переработки гальваношламов в лабораторных и промышленных условиях.....	92
27. <i>Левицкий И.А., Павлюкевич Ю.Г., Богдан Е.О., Кичкайло О.В.</i> Технологические особенности получения пористых заполнителей с использованием осадков сточных вод гальванических производств.....	96
28. <i>Шутова А.Л., Глоба А.И., Прокопчук Н.Р., Янковский А.В., Доброгост А.В., Немытькова В.Ю., Лаптик И.О.</i> Оценка возможности применения новых пигментов в антикоррозионных грунтовках.....	100
29. <i>Пицц И.В., Гвоздева Н.А., Соколовский А.Е., Штемплук Р.Г.</i> Синтез неорганических фосфорсодержащих пигментов.....	104

30. <i>Ашуйко В.А., Прокопчук Н.Р., Салыциц О.И., Шутова А.Л.</i> Синтез и свойства антикоррозионных пигментов на основе фосфатов и других соединений переходных металлов.....	107
31. <i>Константинов В.М., Булойчик И.А.</i> Анализ многокомпонентных цинковых диффузионных слоев повышенной прочности и коррозионной стойкости.....	111
32. <i>Константинов В.М., Гегеня Д.В., Урбанович Н.И.</i> Использование отходов горячего цинкования для нанесения термодиффузионных цинковых покрытий.....	114
33. <i>Дроздович В.Б., Костюкевич А.В., Наруть Н.С.</i> Оптимизация технологических параметров электролитического железнения из электролитов-суспензий.....	117
34. <i>Дроздович В.Б., Костюкевич А.В., Наруть Н.С.</i> Современные методы исследования триботехнических свойств наномодифицированных покрытий.....	119
35. <i>Гиро А.М., Глушков А.А., Яцкевич С.А.</i> Программно-управляемый источник импульсного тока.....	123
36. <i>Ехилевский С.Г., Голубева О.В., Ольшанников С.А., Потапенко Е.П., Пяткин Д.В.</i> Нестационарные граничные условия в моделировании динамической сорбционной активности.....	126
37. <i>Ехилевский С.Г., Голубева О.В., Ольшанников С.А., Потапенко Е.П., Пяткин Д.В.</i> Метод моментов и динамика сорбционной активности при малых временах.....	130
38. <i>Кузей А.М., Филимонов В.А., Якубовская С.В.</i> Формирование композиционных покрытий Ni-SiO ₂ из электролитов-расплавов.....	134
39. <i>Перевозников С.С., Цыбульская Л.С., Кукареко В.А., Ганавати Б.</i> Влияние содержания фосфора на структуру и механические свойства покрытий Со–Р.....	137
40. <i>Ганавати Б., Кукареко В.А., Кононов А.Г.</i> Влияние содержания ультрадисперсных углеродсодержащих частиц на структуру хромовых покрытий.....	141
41. <i>Кузей А.М., Филимонов В.А., Францкевич А.В.</i> Электрохимическое осаждение композиционных покрытий на основе никеля из апротонных электролитов.....	145
42. <i>Дежкунов Н.В., Колтович В.А., Кушнер Л.К., Котухов А.В.</i> Метод идентификации режимов озвучивания при воздействии ультразвуком на массоперенос на границе электрод-электролит.....	149

Научное издание

**СОЗДАНИЕ НОВЫХ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
ДЕЙСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ
И ОБОРУДОВАНИЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ
И ИХ ЗАМЕЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ**

**Материалы 2-го Республиканского
научно-технического семинара**

Компьютерная верстка *Е.О. Черник*

Подписано в печать 18.12.2012. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 9,1. Уч.-изд. л. 9,4.
Тираж 75 экз. Заказ 534.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ №02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.