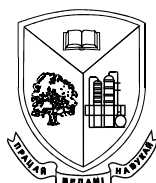


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



4-й Республиканский научно-технический семинар
**«СОЗДАНИЕ НОВЫХ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ
ДЕЙСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ
НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ И ИХ
ЗАМЕЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ»**

4–5 декабря 2014 г.

МАТЕРИАЛЫ СЕМИНАРА

Минск

УДК 502.174.1:621.357.74:005.745(06)

ББК 34.663я73

C58

Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий : материалы 4-го Республиканского научно-технического семинара, Минск, 4–5 декабря 2014 г. – Минск : БГТУ, 2014. – 142 с.
ISBN 978-985-530-419-8

Сборник составлен по материалам докладов 4-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 978-985-530-419-8

© УО "Белорусский государственный
технологический университет", 2014

ОРГКОМИТЕТ

Председатель

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

Члены оргкомитета

ВИТЯЗЬ П.А. – руководитель аппарата НАН Беларуси, академик
ВОРОБЬЕВА Т.Н. – д-р хим. наук, профессор кафедры неорганической химии БГУ

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

ДОРМЕШКИН О.Б. – проректор по научной работе БГТУ, профессор, д-р техн. наук

КИСТЕНЬ М.Н. – директор ОАО «УПНР»

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

КУКАРЕКО В.А. – д-р ф-м. наук, начальник «Центра структурных исследований и трибо-механических испытаний материалов и изделий в машиностроении» ГНУ ОИМ НАН Беларуси

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

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

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

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

ПАНТЕЛЕЕНКО Ф.И. – первый проректор Белорусского национального технического университета, член-корреспондент НАН Беларуси

ПРОКОПЧУК Н.Р. – зав. кафедрой ТНС и ППМ БГТУ, член-кор., д-р техн. наук

ХМЫЛЬ А.А. – проректор Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, д-р техн. наук, профессор

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

ШУМИЛО В.С. – генеральный директор ОАО «Атлант»

ЧЕРНИК А.А. – зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ, канд. хим. наук

ЧЕРНИК Е.О. – вед. инженер сектора ИНВОНД

УДК 621.357.7+537.311.31

А.С. Федотов, магистрант; И.А. Свито,
С.С. Перевозников, асп. (БГУ, г. Минск);
С.К. Позняк, канд. хим. наук; Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук;
Т.В. Гаевская, доц., канд. хим. наук (НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

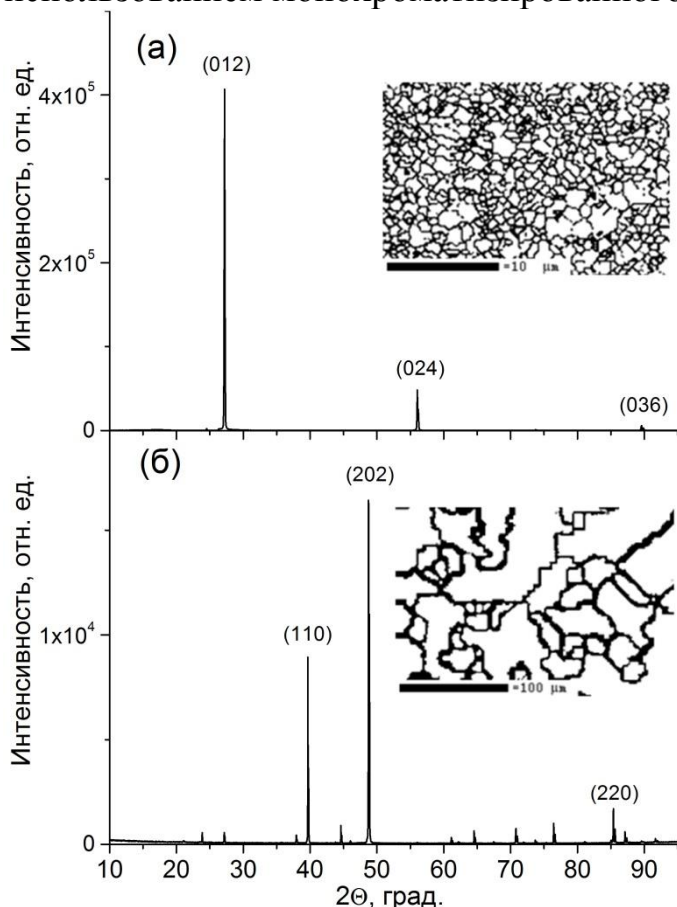
**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ
И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СЛОЕВ ВИСМУТА**

Висмут относится к классу полуметаллов с необычными тепловыми, электрическими и магнитными свойствами, благодаря которым он находит применения в различных областях науки и техники, в частности, в микроэлектронике и приборостроении для создания датчиков магнитного поля [1]. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию монокристаллов висмута [2, 3], влияние микроструктуры на электрофизические свойства пленок висмута остается все еще малоизученным. Однако практическое использование монокристаллов висмута ограничено, в связи с их высокой стоимостью. Поликристаллические пленки существенно дешевле, сохраняя при этом многие из необычных свойств монокристаллов.

В связи с этим, целью данной работы было выяснение взаимосвязи электрофизических свойств поликристаллических пленок Bi , полученных методом электрохимического осаждения, с их микроструктурой, которую можно менять при термообработке образцов.

Электроосаждение висмута проводили из оптимизированного скоростного электролита, содержащего, моль/л: $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 - 0,174$ и $\text{HClO}_4 - 3$. Для приготовления электролита гидроксид висмута (ч.д.а.) растворяли в горячей концентрированной хлорной кислоте при интенсивном перемешивании, а затем полученный прозрачный раствор разбавляли дистиллированной водой до требуемой концентрации. Пленки висмута толщиной приблизительно 70 мкм электрохимически осаждали на прямоугольные пластины из гибкого одностороннего фольгированного текстолита в гальваностатическом режиме при плотности тока $2,5 \text{ А/дм}^2$ с использованием потенциостата-гальваностата ПИ-50-Pro. Электроосаждение проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании электролита магнитной мешалкой. В качестве анода использовали стержни из висмута (чистота 99,9%). Электроосажденные Bi -покрытия промывали дистиллированной водой и затем отделяли от подложки посредством ее изгибания под

струей воды. Для увеличения размеров микрокристаллитов проводили термообработку полученных пленок висмута при температуре $540 \pm 0,5$ К в течение 5-6 часов в запаянных ампулах в среде инертного газа (He). Исследование морфологии и зеренной структуры образцов проводили на электронном микроскопе LEO 1455VP с приставкой для измерения дифракции отраженных электронов. Рентгенофазовый анализ пленок выполняли на дифрактометре PanAnalytical Empyrean с использованием монохроматизированного $\text{Cu K}\alpha$ -излучения.



**Рисунок 1 –
Рентгенограммы пленок
висмута,
электроосажденных из
перхлоратного
электролита, до (а) и после
их отжига (б) при
температуре 540 К в
течение 5-6 ч. На вставках
представлены зеренные
структуры образцов,
полученные методом
дифракции отраженных
электронов**

Электросопротивление ρ , постоянную Холла R_H и коэффициент Зеебека α измеряли в интервале температур 2 – 300 К и в магнитных полях до 8 Тл с помощью бескриогенной системы High Field Measurement System компании Cryogenic Ltd. Источник постоянного тока Sub-Femtoamp Remote SourceMeter Keithley 6430 служил для прецизионного задания тока через образец, что обеспечивало измерение сопротивления образцов в диапазоне 100 мкОм – 20 ГОм с точностью 0,1 %. Температуру образцов контролировали термодиодами LakeShore, имеющими воспроизводимость не хуже 0,001 К и калиброванными с точностью 0,0005 К, что позволяло измерять и стабилизировать ее с точностью 0,005 К с помощью контроллера-измерителя LakeShore 331.

Висмутовые покрытия, полученные из кислого перхлоратного электролита, имеют поликристаллическую структуру (ромбоэдрическая кристаллическая решетка) с ярко выраженной текстурой роста $\langle 012 \rangle$ (рис. 1а). Изучение зеренной структуры на полированных срезах покрытий с использованием сканирующей электронной микроскопии показало, что при электроосаждении формируются сравнительно мелкокристаллические слои Вi со средним размером кристаллитов 0,5-1,5 мкм (рис. 1а, вставка). Отжиг образцов при температуре 540 К, близкой к температуре плавления висмута, приводит к росту размера кристаллитов более, чем на порядок (до 10-50 мкм). Характерно, что при отжиге изменяется также и текстура покрытия (рис. 1б).

Как видно из рисунка 2, свежееосажденные и термообработанные пленки Вi демонстрируют принципиально разные температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$.

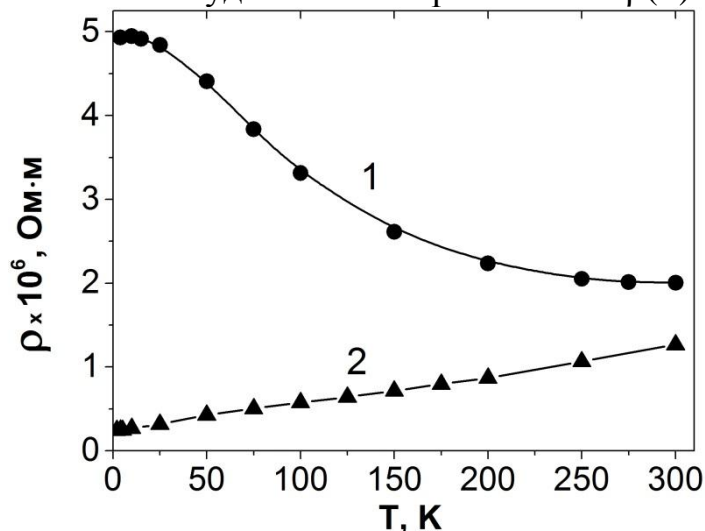


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельного сопротивления электроосажденных пленок висмута в отсутствии магнитного поля:
 – не прогретые пленки (1),
 – пленки после отжига (2)

Типичные $\rho(T)$ -кривые для свежееосажденных пленок напоминают кривые для классических полупроводников с $d\rho/dT < 0$, в то время как после отжига сопротивление пленок увеличивается с ростом температуры, что характерно для металлов.

Для более детального изучения электронно-транспортных свойств пленок висмута было также измерено их магнетосопротивление (МС) в широком диапазоне температур и магнитных полей. Установлено, что при температуре $T = 4$ К относительное МС ($\Delta\rho/\rho_0 = (\rho(B) - \rho(0))/\rho(0)$) в магнитном поле $B = 8$ Тл достигает величины 4500 для термообработанных пленок, в то время как для свежееосажденных образцов $\Delta\rho/\rho_0$ не превышает 12 (рис. 3).

Из экспериментально полученных температурных и магнитопольевых зависимостей удельного электросопротивления, коэффициента Зеебека и постоянной Холла на основе выполненных расчетов температурных зависимостей концентрации и подвижностей электронов и дырок установлено, что в непрогретых электроосажденных пленках Вi подвижности носителей заряда возрастают всего в 2 – 3 раза при повышении температуры от 25 до 300 К, тогда как в термообработанных образцах подвижности увеличиваются на порядок в том же диапазоне температур. При этом концентрации носителей в пленках обоих типов различаются незначительно.

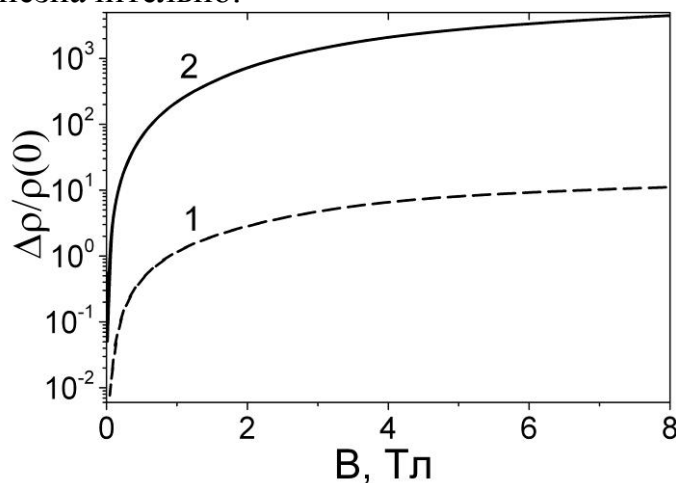


Рисунок 3 – Полевые зависимости относительного магнетосопротивления при 4 К для непрогретых плёнок Вi (1), плёнок Вi после отжига при 540 К (2)

Наблюдаемые различия электронно-транспортных свойств для двух изученных типов пленок висмута можно объяснить существенным влиянием границ зерен на рассеяние носителей заряда. В мелкозернистых непрогретых образцах рассеяние на границах играет значительную роль, что приводит к слабой температурной зависимости подвижности и уменьшению сопротивления с ростом температуры вследствие увеличения концентрации носителей заряда. В крупнозернистых образцах, полученных в результате отжига, возрастает вклад зависящего от температуры рассеяния на фононах, в результате чего происходит уменьшение подвижности и монотонный рост сопротивления с увеличением температуры.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Prinz G. A. *Magnetoelectronics* / G. A. Prinz // *Science*. – 1998. – V. 282. – P. 1660-1663.
- 2 Фальковский Л. А. *Физические свойства висмута* / Л. А. Фальковский // *УФН*. – 1968. – Т. 94. – С. 3-28.
- 3 Абрикосов А. А. *Некоторые вопросы теории полуметаллов* / А. А. Абрикосов // *ЖЭТФ*. – 1973. – Т. 65. – С. 2063-2078.

УДК 621.357.7

С.С. Перевозников, С.К. Позняк, канд. хим. наук,
Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук, (НИИ ФХП БГУ, г. Минск)
**ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ФОСФОР
НА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ
В ХЛОРИДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

Для защиты изделий из углеродистых сталей широко используются никелевые покрытия благодаря их высокой коррозионной стойкости в щелочных, кислых и нейтральных средах. Более перспективными являются покрытия никель–фосфор, обладающие кроме высокой коррозионной стойкости в сернокислой [1] и нейтральной хлоридсодержащей среде [2] еще и повышенной твердостью и износостойкостью. Однако в литературе отсутствует информация о сравнении защитной способности стальных деталей покрытиями Ni и Ni–P, имеющими одинаковую толщину, но различное содержание фосфора.

Цель данного исследования – изучение зависимости коррозионной стойкости и защитной способности покрытий Ni и Ni–P на стали от содержания в них фосфора методом импедансной спектроскопии.

Для осаждения покрытий использовали подложки из стали Ст3 ($3 \times 3 \text{ см}^2$), предварительно отполированные, химически обезжиренные в ультразвуковой ванне и протравленные в кислотном травителе. Покрытия Ni и Ni–P толщиной 20 мкм наносили электрохимическим осаждением из электролита состава (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 180, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 10, H_3PO_4 – 10, KH_2PO_4 – 14, H_3PO_3 – 0 – 20 (pH = 2) при плотности тока 3 А/дм^2 в термостатируемой ячейке ($60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) с вертикальным колебанием катода с частотой 30 мин^{-1} . Содержание фосфора в покрытиях определяли колориметрически по образованию фосфорнованадиевомолибденового комплекса с помощью фотоколориметра КФК–2. Спектры импеданса регистрировали с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, в качестве противоиэлектрода – платиновую пластину площадью 4 см^2 . Исследование морфологии поверхности проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1410.

Для исследования были выбраны покрытия Ni–P, которые, согласно данным рентгенофазового анализа, имеют разную структуру: кристаллическую (5,5 ат. % P), аморфно-кристаллическую (10,0 ат. % P) и аморфную (21,5 ат. % P). Импедансные спектры, полученные

после выдерживания образцов в 3,5 % растворе NaCl в течение 1 и 672 ч (28 суток), представлены на рис. 1.

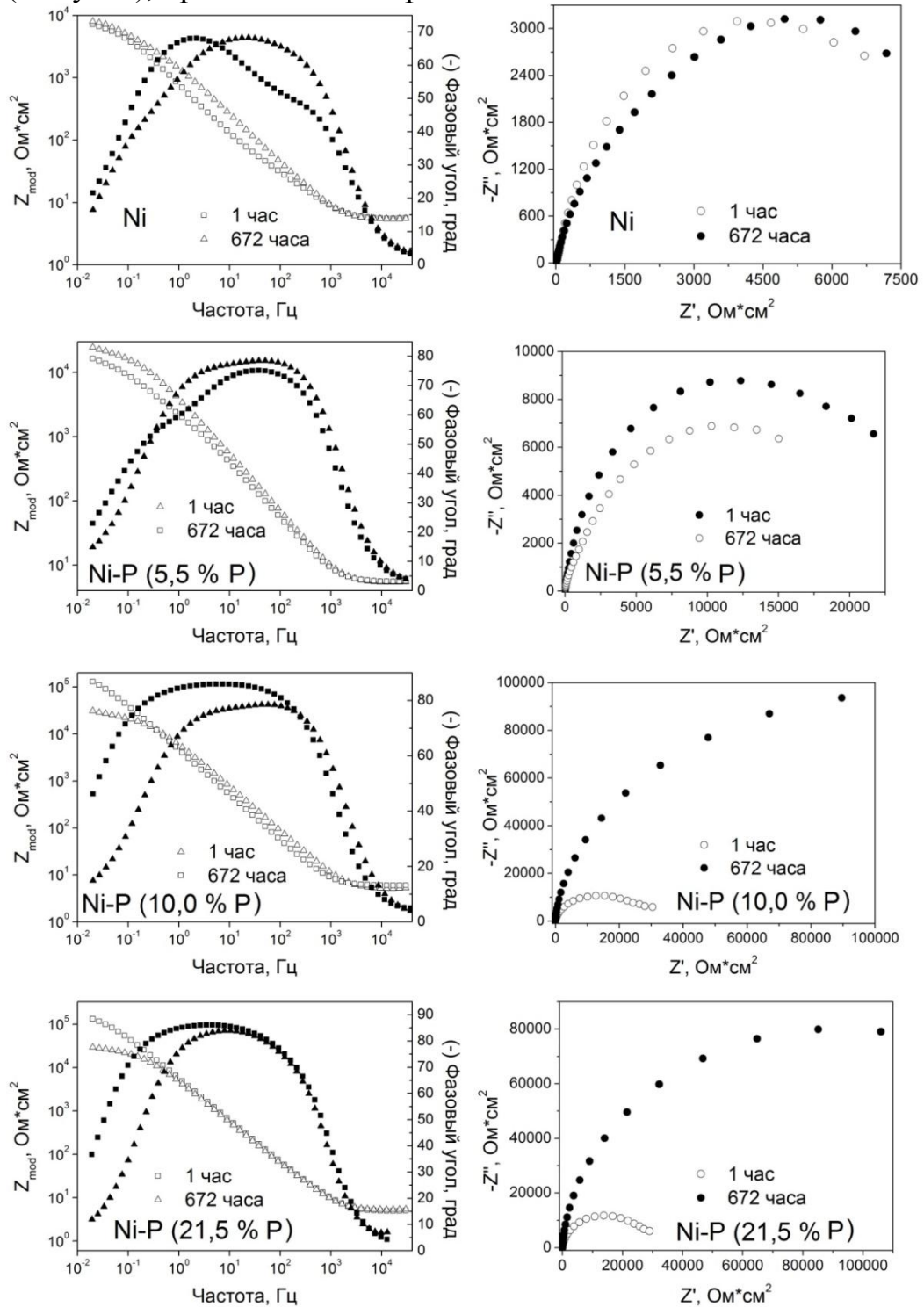


Рисунок 1 – Импедансные диаграммы Боде (слева) и Найквиста (справа) для покрытий Ni и Ni-P на стали после 1 и 672 ч их тестирования в 3,5 % растворе NaCl

Импедансные диаграммы Найквиста имеют форму слабо искаженного полукруга, указывая на то, что перенос заряда является

лимитирующей стадией коррозионного процесса. Для интерпретации спектров, полученных на образцах с аморфно-кристаллическим и аморфным покрытиями и имеющих одну постоянную времени, была использована эквивалентная схема с сопротивлением раствора, включенным последовательно с параллельно соединенными сопротивлением переноса заряда ($R_{пз}$) и емкостью двойного электрического слоя. Для кристаллических покрытий Ni и Ni-P характерно наличие двух постоянных времени. В этом случае была использована более сложная эквивалентная схема с двумя дополнительными элементами для описания коррозионных процессов в питтингах. Рассчитанные из спектров импеданса параметры эквивалентной схемы для разных времен выдерживания образцов в 3,5 % NaCl представлены на рисунке 2, из которого видно, что поведение кристаллических покрытий Ni и Ni-P существенно отличается от поведения аморфно-кристаллических и аморфных покрытий. $R_{пз}$ для кристаллических покрытий изменяется скачкообразно в интервале 10-40 кОм·см² в первые 10 суток тестирования, а далее для образцов Ni $R_{пз}$ стабилизируется на уровне 10-15 кОм·см², для кристаллического Ni-P увеличивается в 1,5 раза после 750 ч тестирования. Такое поведение может быть связано с наличием в этих покрытиях микропор и/или микротрещин, через которые агрессивные хлорид-ионы проникают к стали, вызывая питтинговую коррозию. Для аморфно-кристаллических и аморфных покрытий в первые часы происходит рост сопротивления переноса заряда до 170-200 кОм·см², что, по-видимому, связано с образованием тонкой пассивирующей пленки на поверхности покрытий. В дальнейшем рост $R_{пз}$ замедляется, но после 700 ч вновь ускоряется, причем для аморфно-кристаллических покрытий Ni-P интенсивнее, чем для аморфных.

Из фотографий поверхности покрытий после их коррозионных испытаний, приведенных на рис. 3 (вставки), видно, что образцы с кристаллическим покрытием Ni или Ni-P подвергаются выраженной питтинговой коррозии уже после 168 ч тестирования, в то время как на образцах Ni-P с аморфно-кристаллической и аморфной структурой даже после 1500 ч не замечено очагов питтинговой коррозии. Следует отметить, что на СЭМ микрофотографиях аморфных образцов после коррозионных испытаний не наблюдается заметных изменений морфологии поверхности, что говорит о малой толщине пассивирующей пленки. В то время как на аморфно-кристаллических покрытиях после 700 ч тестирования появляются темные пятна на поверхности, которые могут быть связаны с образованием слоя

продуктов коррозии, затрудняющих доступ хлорид-ионов к поверхности металла и тем самым повышающих защитную способность покрытий Ni-P.

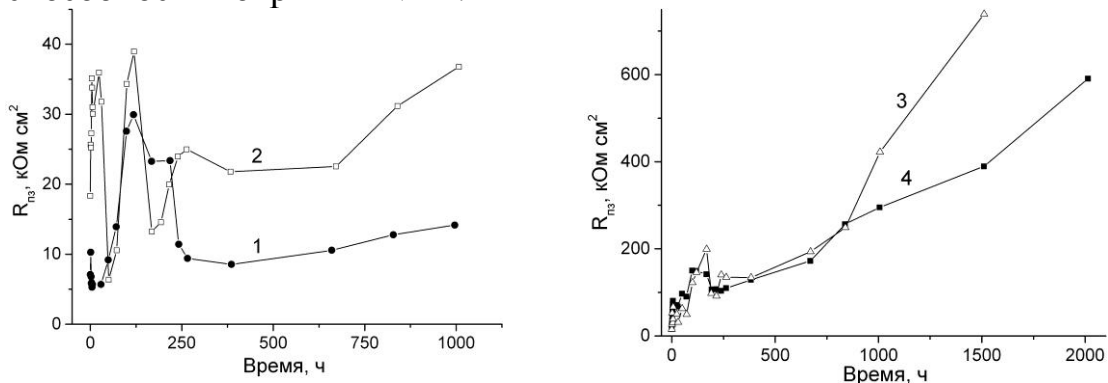


Рисунок 2 – Зависимость сопротивления переноса заряда от времени тестирования образцов стали с кристаллическим покрытием Ni (1) и Ni-P (2), а также аморфно-кристаллическим (3) и аморфным (4) Ni-P в 3,5 % растворе NaCl

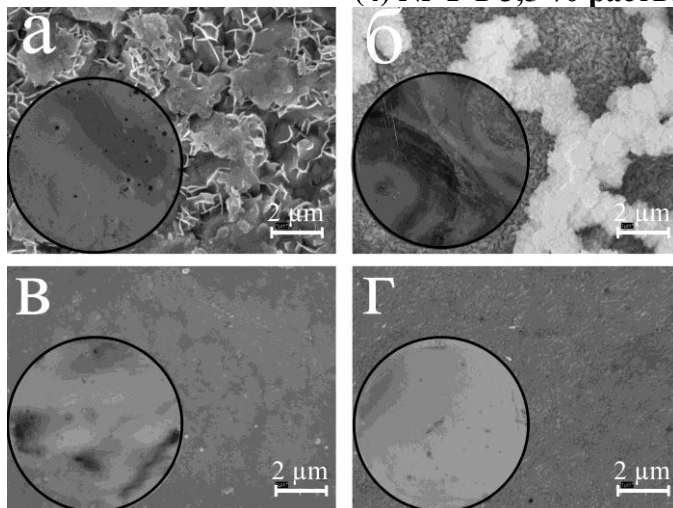


Рисунок 3 – СЭМ изображения и фотографии (вставка) поверхности кристаллических покрытий Ni (а) и Ni-P (б) после 168 ч тестирования, а также аморфно-кристаллических (в) и аморфных покрытий (г) Ni-P после 1500 ч тестирования в среде 3,5% NaCl

Таким образом, основываясь на результатах выполненного исследования, можно заключить, что аморфно-кристаллические и аморфные покрытия никель-фосфор толщиной 20 мкм могут служить надежной защитой от коррозии углеродистой стали в хлоридсодержащей среде благодаря высокой коррозионной стойкости самого сплава Ni-P, связанной с образованием тонкой, плотной пассивирующей пленки, а также из-за отсутствия пор и микротрещин в формируемом покрытии.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Krolikowski A., Karbownicka B., Jaklewicz O. Anodic dissolution of amorphous Ni-P alloys // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 6120-6127.
- 2 Krolikowski A., Butkiewicz P. Anodic behaviour of Ni-P alloys studied by impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta*. 1993. V. 38. P. 1979-1983.

^{1,2}Т.Н. Воробьева, проф., д-р хим. наук;
¹О.Н. Врублевская, доцент, канд. хим. наук;
²Д.И. Насонова; ²А.О. Конаков; ²А.С. Шуляк
(¹НИИ ФХП БГУ, ²БГУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ЗОЛЯ SnO₂ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИНКЕ, АЛЮМИНИИ И ИХ СПЛАВЕ

Изделия из сплавов на основе цинка и алюминия (например, ЦАМ) широко используются в фурнитуре для бытовой техники и приборов, мебели, отделки квартир, одежды, обуви и др. благодаря уникальным свойствам и технико-экономическим показателям (прочность, способность к штамповке, легкость литья и механической обработки, невысокая стоимость). Основные недостатки этих сплавов – нестойкость к коррозии и неоднородность в виде дефектов литья по всему объему изделий (раковин и неметаллических включений), которые сохраняются после механической полировки и являются местами ускоренной коррозии, в том числе и в растворах для электрохимического осаждения металлов. Финишной обработкой изделий является нанесение защитных металлических покрытий, однако крайне трудно получать равномерные слои металла с высокой адгезией и хорошей защитной способностью [1].

Данная работа является продолжением ранее выполненных исследований химического и электрохимического осаждения на алюминий медных и никелевых покрытий из растворов, содержащих нанодисперсные порошки SnO₂ и SiO₂ или золь SnO₂ [2–4]. Цель работы заключалась в исследовании влияния золя SnO₂ на закономерности электрохимического осаждения, микроструктуру и свойства медных покрытий на цинке, алюминии и их сплаве. Целесообразность введения золя SnO₂ в электролит меднения обусловлена высокой способностью наночастиц адсорбироваться на поверхности твердых тел и адсорбировать вещества из окружающей среды, что может способствовать интенсивному образованию зародышей меди на поверхности катода (алюминия, цинка, их сплава) и получению более равномерных однородных и плотноупакованных покрытий с повышенной защитной способностью.

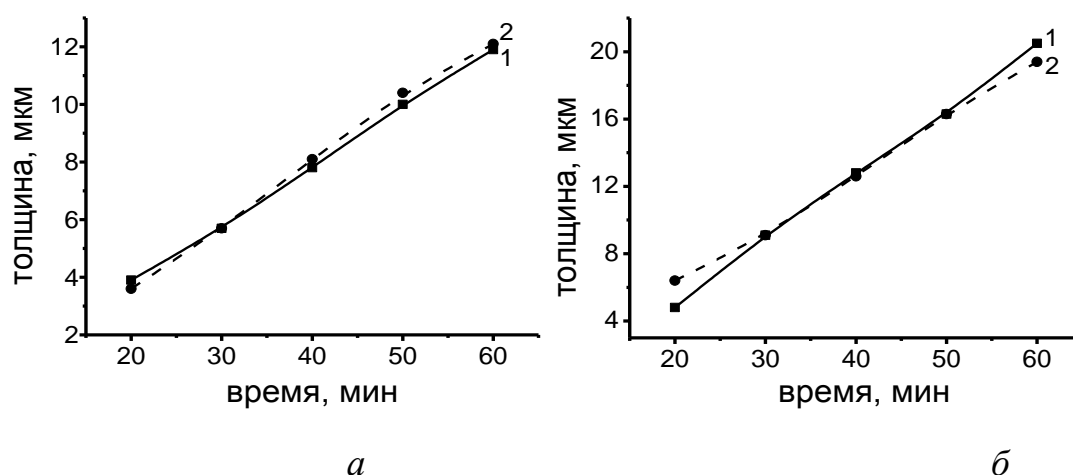
Методика эксперимента. Перед осаждением покрытий алюминиевую фольгу (99 % Al) травили 20 с в растворе, содержащем (г/л): NaOH – 10–15, NaNO₃ – 5–10, Na₂CO₃– 12–15 при 60 °С. Для приготовления изделий с поверхностью из цинка на медную фольгу осаждали цинковые покрытия толщиной 15 мкм из электролита,

включающего ZnO – 15 г/л, NaOH – 60 г/л, цинкамин – 10 мл/л, усилитель – 2 мл/л, pH 12,3 при плотности тока – 2,5 А/дм² согласно рекомендациям [1]. Полученные образцы осветляли в 0,5 % HNO₃ в течение 10–15 с, а перед осаждением меди травили в 5 % H₂SO₄ 40 с. Образцы ЦАМ (95 мас.% Zn; 5 мас.% Al) после механической обработки (разрезание слитков, шлифовка и полировка поверхности до степени блеска аналогичной блеску алюминиевой фольги и цинковых покрытий) травили в течение 1 мин в растворе, включающем NaHSO₄ – 20 г/л и NaF – 2 г/л [1].

Электрохимическое осаждение меди проводили при 60 °С и перемешивании из пирофосфатного электролита, включающего (г/л): медный купорос – 40, пирофосфат калия – 200 и сульфосалицилат натрия – 20, pH 8,2. В электролит вводили золь SnO₂ с размером частиц 2–6 нм, синтезированный аммиачным гидролизом SnCl₄·5H₂O, по аналогии с методикой, ранее описанной в работах [2, 4]. Экспериментально подобранные плотности тока при осаждении на алюминий и ЦАМ составляли 1,0–1,5 А/дм², в случае цинка – 0,5–1,0 А/дм², а оптимальное количество SnO₂ – 3,3·10⁻³ моль/л. При большем содержании SnO₂ в электролите осаждение покрытий замедляется или прекращается. Частицы золя устойчивы по отношению к процессам агрегации и растворения.

Коррозионные испытания образцов с покрытиями толщиной 7–9 мкм проводили в 3 % растворе NaCl и 10 % H₂SO₄. Морфологию покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), фазовый состав – методом рентгенографии, элементный состав – методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX). Поляризационные кривые, отражающие поведение электродов из алюминия, цинка, ЦАМа в электролите меднения в присутствии и в отсутствие золя SnO₂, записывали в потенциодинамическом режиме (потенциостат ПИ 50-1 с программатором ПР-8, диапазон от –1150 до +250 мВ, скорость развёртки потенциала 50 мВ/с).

Результаты и их обсуждение. Установлено, что при оптимальных плотностях тока скорости роста покрытий на алюминии, цинке и ЦАМе из электролитов с добавкой золя SnO₂ и без него сопоставимы (рисунок 1), постоянны во времени и приблизительно соответствуют скоростям осаждения аналогичных покрытий на алюминий и цинк. Средняя скорость осаждения как медных, так и композиционных покрытий на всех испытанных подложках составляет 12–13 и 17–20 мкм/ч при плотностях тока 1,0 и 1,5 А/дм² соответственно.



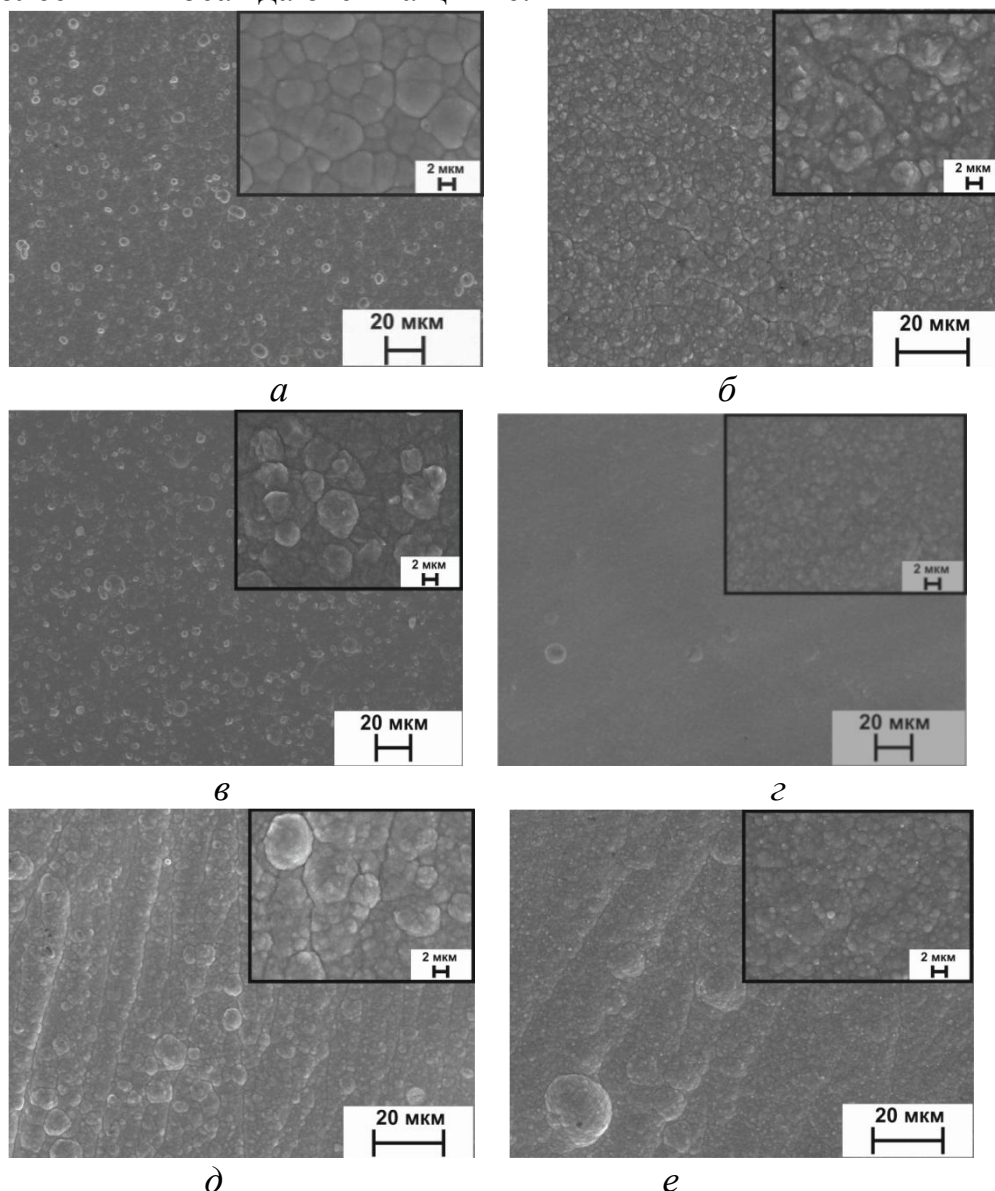
а и *б* – плотность тока 1,0 и 1,5 А/дм²; 1 – медь; 2 – Cu-SnO₂
Рисунок 1 – Зависимость толщины покрытий на изделиях из ЦАМ от длительности осаждения

Выход меди по току составляет 87–99 %. При осаждении на алюминий и ЦАМ он с повышением плотности тока увеличивается, а при осаждении на цинк – уменьшается в указанных пределах, по видимому в связи с интенсификацией выделения водорода. Наиболее высокие и хорошо воспроизводимые значения выхода по току обеспечиваются при введении в электролит золя SnO₂, что можно объяснить интенсификацией образования зародышей меди в присутствии наночастиц, адсорбированных на поверхности катода.

По результатам EDX анализа содержание SnO₂ в покрытиях, осаждённых из электролита с добавкой золя, не превышает 1 %. Будучи рентгеноаморфным, диоксид олова не идентифицируется на рентгенограммах медных покрытий, осажденных из электролитов с добавкой SnO₂. Следует подчеркнуть, что, несмотря на ничтожно малое содержание SnO₂ в композиционных покрытиях, этот оксид сильно влияет на их микроструктуру. Так, покрытия, осажденные в отсутствие этой добавки в электролите, полидисперсны, зерна меди при толщине покрытий 8 мкм имеют размеры от десятых долей микрона до 4–6 мкм (рисунок 2). Наибольший разброс зерен по размерам характерен для покрытий на ЦАМе: в них отдельные сферолиты достигают 10 мкм и более. Самые мелкозернистые покрытия из меди на цинке.

Средние размеры зерен покрытий Cu-SnO₂ на всех испытанных подложках примерно в два-три раза меньше, покрытия упакованы плотнее и имеют более выровненную поверхность, чем в отсутствие диоксида олова. Так, средний размер зёрен покрытий, осажденных на ЦАМ в присутствии SnO₂ при 1,0 и 1,5 А/дм², составляет 1,5 и 1,3 мкм соответственно против 5 и 2 мкм в отсутствие этой добавки. Наиболее

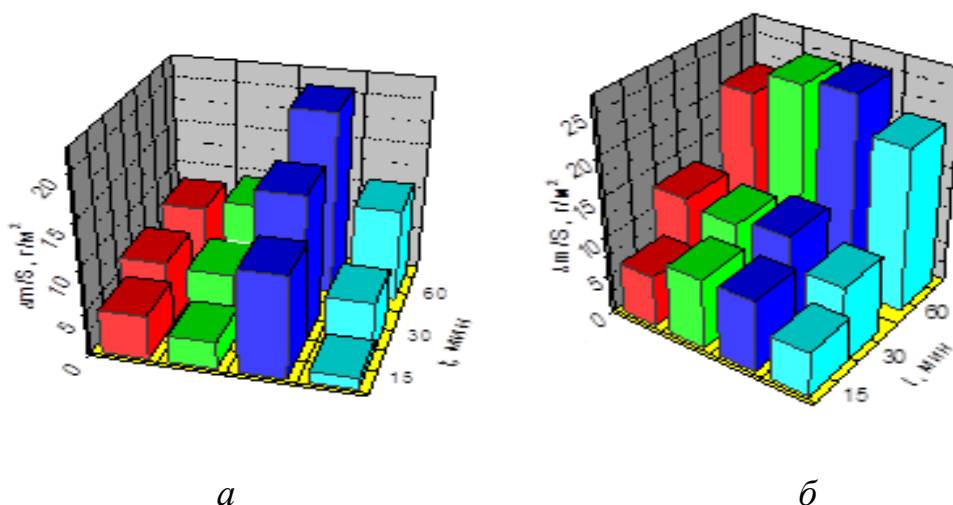
однородные и мелкозернистые покрытия Cu– SnO₂ с размерами зерен не более 1 мкм осаждаются на цинке.



a, в, д – электролит в отсутствие SnO₂, *б, з, е* – в присутствии SnO₂,
Рисунок 2 – СЭМ фотографии покрытий толщиной 8 мкм
на алюминии (*a, б*), цинке (*в, з*) и ЦАМе (*д, е*)

Испытания защитной способности показали, что унос массы образцов при коррозионных испытаниях покрытий на ЦАМе намного больше, чем в случае аналогичных покрытий на алюминии и цинке (рисунок 3). Унос массы образцов с медным покрытием на ЦАМе за 1 ч достигает 20–25 г/м², в то время как в случае алюминиевой подложки он не превышает 0,8 г/м², а цинковой – 1–5 г/м² в среде NaCl и H₂SO₄ соответственно. Покрытия Cu–SnO₂ на ЦАМе обладают лучшим защитным действием в обеих коррозионных средах по сравнению с медными покрытиями. Отметим, что в случае подложек

из алюминия и цинка введение SnO_2 в электролит меднения в зависимости от природы подложки, коррозионной среды и плотности тока по-разному влияет на защитную способность покрытий.



столбики слева направо:
 Cu , 1 А/дм²; Cu-SnO_2 , 1 А/дм²; Cu , 1,5 А/дм²; Cu-SnO_2 , 1,5 А/дм²

Рисунок 3 – Унос массы образцов медных и Cu-SnO_2 покрытий на ЦАМе при коррозионных испытаниях: а – в 0,1 М H_2SO_4 , б – 3% растворе NaCl

Анализ анодных ветвей циклических вольтамперограмм, отражающих поведение электродов из алюминия, цинка и ЦАМа в пирофосфатном электролите меднения, показал, что площадь пика анодного растворения при введении в электролит золя уменьшается на 13–27 %. Помимо снижения количества электричества, расходуемого на окисление алюминия, цинка и ЦАМа, понижается также плотность анодного тока, что в совокупности указывает на затруднения анодного окисления металла подложки в присутствии SnO_2 в электролите.

Результаты свидетельствуют, что медные покрытия, осажденные на ЦАМ из электролита с добавкой золя SnO_2 , более мелкозернистые, плотные и обладают более высокой защитной способностью по сравнению с покрытиями, полученными без этой добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
2. Насонова, Д. И. Осаждение на алюминий покрытий из пирофосфатного электролита меднения, содержащего наночастицы оксида олова(IV) / Д. И. Насонова, Т. Н Воробьева. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – Т. 20, № 2. – С. 22–31.
3. Гончарова, А. С. Особенности безэлектролизного получения композиционных покрытий на основе никеля и SiO_2 / А. С. Гончарова,

О. Н. Врублевская, Т. Н. Воробьева // Известия НАН Беларуси, серия хим. – 2012. – № 4. – С. 17–21.

4. Насонова, Д. И. Электрохимическое осаждение покрытий Cu-SnO_2 на алюминий / Д. И. Насонова, Т. Н. Воробьева, С. К. Позняк. Сб. статей Свиридовские чтения. Минск: БГУ, 2013. – Вып. 9. – С. 121–131.

УДК 621.357:681.5

Н.В. Богомазова¹, доц., канд. хим. наук;
В.В. Жилинский¹, ст. препод., канд. хим. наук;
А.А. Черник¹, доцент, канд. хим. наук; О.С. Волянец¹, магистрант;
В.С. Безбородов¹, проф., д-р.хим. наук; А.С. Степкова, студ.;
А.Г. Смирнов², проф., д-р тех. наук;
И.М. Жарский¹, проф., канд. хим. наук (¹БГТУ, ²БГУИР, Минск)

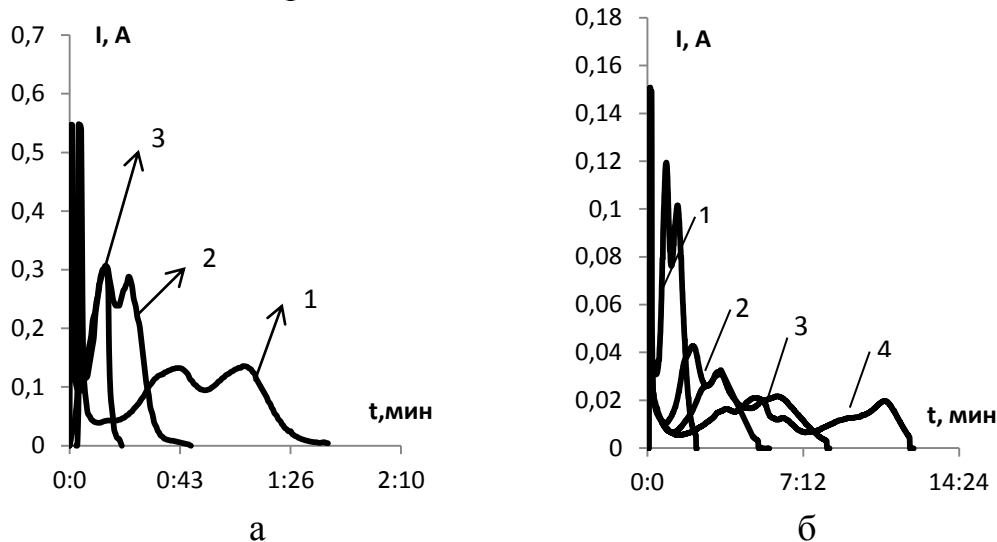
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ АНОДИРОВАНИЯ И ТРАВЛЕНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕГМЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

В настоящее время одним из альтернативных электропроводящих материалов для ЖК-устройств рассматривается упорядоченная сетчатая наноразмерная структура на основе алюминия. Такая структура может быть сформирована с использованием технологии самоорганизованного роста пористого анодного Al_2O_3 . В этом случае в качестве универсального электропроводящего, прозрачного, ориентирующего слоя можно использовать упорядоченную наноразмерную структуру на основе недоокисленного алюминия на стеклянной подложке. При этом достаточная поверхностная электропроводность металлической структуры достигается благодаря хорошим проводящим свойствам алюминия, а необходимый уровень оптического пропускания связан с характером упорядочения алюминиевых элементов [1].

В наших экспериментах образцами являлись стеклянные подложки с напыленным слоем алюминия толщиной 1 мкм. Исследования включали получение алюминиевых структур при анодировании алюминиевых пленок в растворе щавелевой кислоты концентрации от 0,3 до 1,7 моль/л при температуре от 20 °С до 60 °С и напряжении от 20 до 50 В. Анодирование образцов осуществлялось при постоянном напряжении. Для всех полученных образцов двухзондовым методом измеряли поверхностное сопротивление. Для

ряда образцов измеряли спектр оптического пропускания в диапазоне длин волн 350-600 нм на спектрофотометре СФ-26.

При протекании процесса формирования анодного оксида алюминия на пластинах производилась цифровая регистрация хроноамперограмм с помощью мультиметра АРРА 107. На хроноамперограммах (рисунок 1) во всех случаях при подаче анодного потенциала на образец наблюдалось резкое увеличение силы тока до значений порядка $0,1 \dots 0,5$ А.



а) температура: 1 - 35⁰С, 2 – 45⁰С, 3 – 50⁰С; б) концентрация щавелевой кислоты: 1 – 1,7 М; 2- 0,6 М; 3- 0,3 М; 4-0,15 М

Рисунок 1 – Хроноамперограммы анодирования алюминиевых пленок

Далее фиксировался спад тока, обусловленный ограничениями электропереноса в результате образования диэлектрического оксида алюминия на поверхности электрода. Стационарное значение токов устанавливалось на уровне 0,01 А, что соответствует процессу наращивания оксидного слоя. Из хроноамперограмм видно, что увеличение температуры ведет к ускорению процесса формирования пористого оксида алюминия. Аналогично влияние на процесс анодирования увеличения концентрации щавелевой кислоты. По нашему мнению наличие второго максимума на хроноамперограммах анодирования пленочных алюминиевых образцов может быть связано с интенсификацией процессов разрастания пор в анодном оксиде в условиях достаточно интенсивного локального разогрева истонченного алюминиевого проводника на поверхности стеклянной подложки. Исследования электрофизических свойств полученных алюминиевых структур осуществлялось с помощью измерения поверхностного электросопротивления после химического растворения анодного оксида алюминия. Среди всех изученных травителей наименее агрессивным можно считать разбавленный раствор ортофосфорной и хромовых кислот, который позволяет

сохранять электропроводящие свойства алюминиевых структур у 20 % образцов (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние условий травления на поверхностное электросопротивление алюминиевых структур

Состав травителя	Температура травления, °С	Продолжительность травления, мин.	Доля образцов с $R \leq 200$ МОм, %	Доля образцов с $R \leq 100$ кОм, %	Доля образцов с $R \leq 500$ Ом, %
20 мл/л H_3PO_4 45 г/л CrO_3	70	20	30	50	20
20 мл/л H_3PO_4	80	2	30	70	-
0,6 М $(COOH)_2$	40	3	20	80	-
60% HNO_3	20	15	80	20	-

Полученные данные указывают на тенденцию увеличения поверхностного сопротивления структур при увеличении температуры и концентрации электролита (рисунок 2). При этом наиболее низкие значения поверхностного сопротивления порядка 70 Ом получены при температуре 35 °С. Такая особенность, возможно, связана с активацией процесса растворения оксида при увеличении диаметра образующихся пор и с уменьшением толщины проводящих перемычек между остовными сегментами упорядоченной алюминиевой структуры. В целом зависимости поверхностного сопротивления от параметров анодирования носили немонотонный характер. На данном этапе можно констатировать, что для получения низкоомных образцов более благоприятны низкотемпературные режимы при повышенной концентрации щавелевой кислоты.

Влияние температуры и концентрации электролита анодирования на величину поверхностного электросопротивления сетчатых алюминиевых структур имело немонотонный характер (рисунок 2).

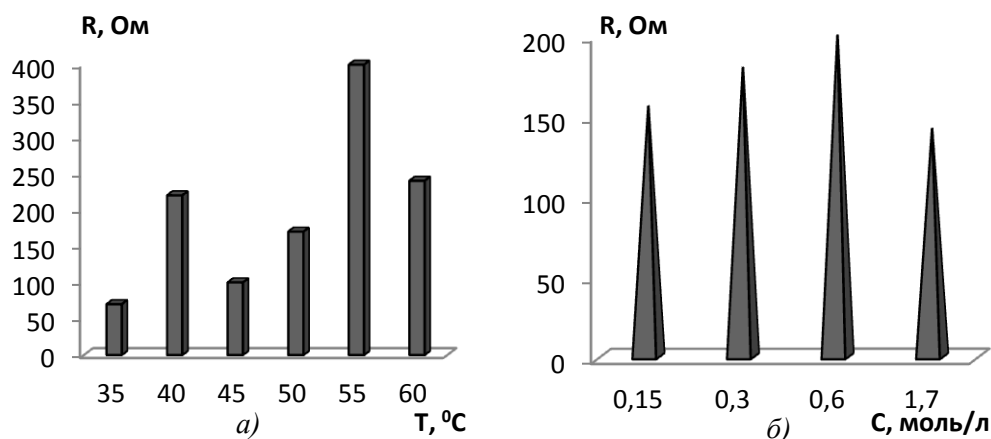


Рисунок 2 – Поверхностное электросопротивление алюминиевых структур, полученных при варьировании температуры (а) или концентрации (б) электролита анодирования

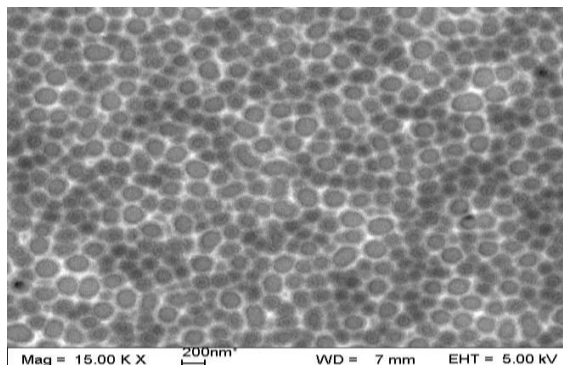


Рисунок 3 – СЭМ-изображение проводящей алюминиевой структуры, полученной из щавелевокислого электролита

Анализ полученных спектров оптического пропускания исследования образцов показывает, что характер спектров анодированных алюминиевых пленок не отличается от зависимости, полученной для пленки оксида индия толщиной 150 нм. Абсолютное значение оптического пропускания анодированных алюминиевых пленок и алюминиевых структур после травления практически не отличалось. Оно имело значение в среднем на 20-30% ниже, чем для пленок смешанного оксида индия-олова составляло 60-70%.

Таким образом, на данном этапе исследований предпочтительным режимом формирования проводящей и прозрачной алюминиевой матрицы для ориентации ЖК-материала является сквозное анодирование тонких пленок алюминия в щавелевокислом электролите при температуре 50 °С и последующее травление оксида алюминия в растворе ортофосфорной и хромовой кислот. Получаемые таким способом алюминиевые структуры (рисунок 3) демонстрируют оптическое пропускание свыше 60% и поверхностное электросопротивление – 100-500 Ом/□.

ЛИТЕРАТУРА

1 Сокол, В. / Электрохимическая алюмооксидная технология производства многокристальных модулей / В.Сокол // Научно-технический журнал «Технологии» – 2010. – №4. – С.18-20.

2 Лукащук, Т.С. / Формирование наноструктурированных анодных оксидов алюминия в щавелевой кислоте/ Т.С. Лукащук, В.И. Ларин, С.В. Пшеничная // Вестник Харьковского национального университета –2010.–№932 – С.112-118.

3 Self-organized nanostructured anodic oxides for display applications / A. Smirnov [et al] // Semiconductor Physics, Quantum Electronica and Optoelectronics – 2010. – V.13, №3 – P.305-308

4 A.Mutalib / Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications / Mutalib A., N.H. Voelcker// Progress in Materials Science – 2013, № 58 - P.636-704

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

Актуальность исследований эффектов и явлений в наноструктурированных материалах обусловлена, с одной стороны, значительным вниманием мирового научного сообщества к данной тематике, а, с другой стороны, общими мировыми тенденциями в развитии современных технологий. Сегодня практически все индустриально развитые страны мира активно осваивают 6-й технологический уклад, в котором нанотехнологии играют основную роль [1]. Его основу составляют нанотехнологии и наноматериалы разработкой и использованием которых занимаются все страны, претендующие на позиции мировых лидеров. Поэтому сейчас бурно развиваются такие новые перспективные направления знаний, как оптоэлектроника, наноэлектроника, нанофотоника, спинтроника и др.

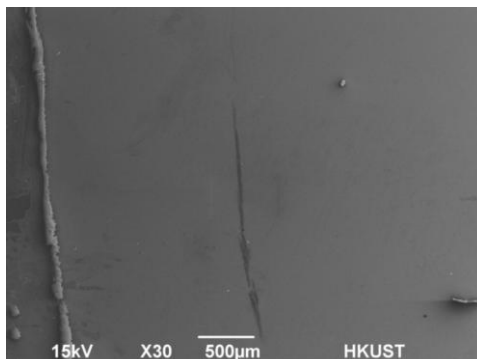


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности пленки алюминия

К настоящему времени разработано и исследовано достаточно большое количество структур, приборов и устройств на основе наноматериалов, в частности, анодного оксида алюминия или кремния, полученных методом электрохимического оксидирования без использования литографических процессов. В то же время вопросы формирования этими же методами металлических наноструктур с уникальным набором электрооптических свойств остаются недостаточно изученными. Так, например, в настоящее время наблюдается высокий интерес к оптически прозрачным электропроводящим покрытиям, широко применяемым в

разнообразной портативной электронной аппаратуре, дисплеях всех типов, «умных окнах», солнечных элементах и, с недавних пор, в элементах и устройствах оптоэлектроники и нанопотоники. Сферы промышленного использования таких материалов продолжают стремительно расширяться и включают в себя крупноформатные телевизоры и системы типа “hometheatre” высокого разрешения на основе жидкокристаллических, плазменных или OLED-технологий. На основе этих же материалов и технологий производится огромное количество разнообразных портативных и мобильных электронных устройств, включая компьютеры планшетного типа iPOD, iPAD, GPS-навигаторы, мобильные телефоны и др. Наблюдается также увеличение спроса на электрохромные стекла с низким тепловым излучением и низким энергопотреблением с контролируемым уровнем пропускания солнечного света [2].

Нами достигнуто получение однородных пленок алюминия с толщинами от 50 до 1500 нм на стеклянных подложках размером 60x48 мм. Для этого использовали метод магнетронного распыления алюминиевой мишени чистотой 99,99% с рабочим давлением в камере $3 \cdot 10^{-3}$ Па, при этом скорость осаждения составляла $1,5 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$. Поверхность осажденной пленки алюминия анализировали по микрофотографиям, полученным методом электронной микроскопии. Оценить однородность поверхности можно по микрофотографии, приведенной на рисунке 1. Наличие на поверхности различных включений свидетельствует о некачественной подготовке и отмывке стекол или нахождении примесных частиц в процессе напыления. Это является критичным для последующего процесса получения однородных по площади наносетчатых пленок, поэтому подготовка стекол и процесс напыления алюминия является исключительно важным. В соответствии с описанными режимами осаждения алюминиевой пленки на стеклянную подложку нами получены пленки алюминия с размерами зерен 114 - 210 нм (рис. 2).

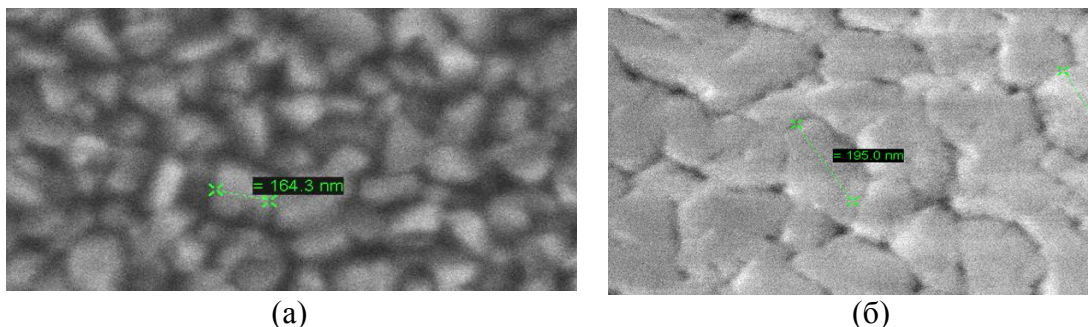
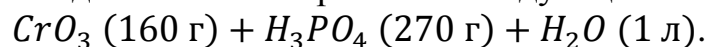


Рисунок 2 – Микрофотография поверхности пленки алюминия размером зерен 114 – 160 нм (а) и 150 –200 нм (б)

Как видно из рисунка 2, размер зерна достаточно однороден при выбранных условиях напыления и может варьироваться от 114 нм до 200 нм.

Анализ экспериментальных результатов позволяет выявить зависимость между размером ячейки наносетчатой алюминиевой пленки и напряжением анодирования U . Размер ячеек наносетчатых алюминиевых пленок пропорционален приложенному напряжению с коэффициентом пропорциональности k , равном приблизительно 2,5 [3]. Нами проведен процесс анодирования на пленке алюминия толщиной 1500 нм, нанесенной на стеклянную подложку, в 2%-ом водном растворе винной кислоты $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{COOH})_2$. Площадь образца, на котором формируется пористый оксид, составляла $3,45 \text{ см}^2$. Выбор раствора данной органической кислоты в качестве электролита определяется ее низкой коррозионной способностью, которая позволяет проводить анодирование при высоких значениях напряжения и малых токах для получения большого диаметра пор наносетчатых алюминиевых пленок. Для проведения анодирования электролит охлаждали до $4\text{--}6^\circ\text{C}$, помещая стакан с электролитом в ванночку со льдом. Процесс анодирования проводили в комбинированном режиме, значение тока к моменту формирования наносетчатой алюминиевой пленки составляло 11 мА, напряжения – 240 В. Поверхность образца предварительно обезжировали и промывали дистиллированной водой. Держатель с закрепленным на нем образцом погружали в охлажденный раствор винной кислоты. Первую стадию анодирования проводили в гальваностатическом режиме, при этом максимальное значение тока ограничивали на уровне 8 мА. Достигнув значения напряжения 200 В, процесс прерывали. За это время (приблизительно 500 с) на образце образовывался слой плотного оксида алюминия толщиной примерно 200 нм. Затем образец промывали дистиллированной водой, высушивали и наносили лак по периметру образца, который погружается в раствор. Лак тщательно высушивали. На второй стадии анодирования значение тока увеличивали с 8 мА до 11 мА. Напряжение возрастало с 200 В до 240 В, затем устанавливали потенциостатический режим, ограничивая дальнейший рост напряжения. Длительность процесса формирования наносетчатой алюминиевой пленки составила 300 с, что является достаточным для контролируемого момента завершения процесса. Процесс анодного окисления проводили при интенсивном перемешивании электролита для обеспечения дополнительного транспорта продуктов реакции к поверхности образца, что приводит к более равномерному

анодированию по всей поверхности. После промывки в дистиллированной воде и удаления лака с поверхности образца, стравливали оксид алюминия в травителе следующего состава:



Процесс травления проводили в вытяжном шкафу. Травитель нагревали до температуры 60–65°C в стеклянной емкости и травили в течение 4–5 мин. После травления образец несколько раз промывали в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне, затем образец просушивали в термопечи.

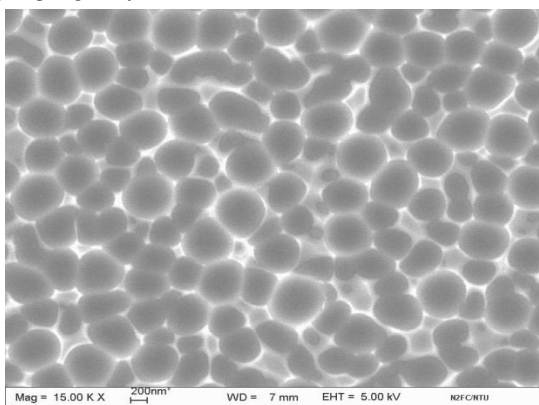


Рисунок 3 – Микрофотография наносетчатой алюминиевой пленки с максимальным размером ячеек 600 нм

Полученная нами наносетчатая алюминиевая пленка с максимальным размером ячеек 600 нм (рис. 3), отличается от структур с меньшим размером ячеек разбросом их размеров и относительной упорядоченностью. Возможно, для большей упорядоченности таких структур требуется либо увеличить толщину исходной пленки алюминия, либо использовать дополнительные методы структурирования поверхности исходной пленки алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1 Авербух, В.М. Шестой технологический уклад и перспективы России (краткий обзор)/ В.М. Авербух // Вестник Ставропольского государственного университета. – 2010. – Т.70. – С. 159 – 166.

2 Nanosized metal and anodic oxide films with improved optical features for displays and photonic devices / A. Smirnov, A. Stsiapanau, A. Mohammed, Y. Mukha, A. Hadi, M. Dohah, // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, World Press, Singapore, 2011, P. 519-522.

3 Степанов, А.А. Структура, морфология и электрофизические свойства прозрачных наносетчатых пленок алюминия / А.А. Степанов, А.Г. Смирнов // Доклады БГУИР. – 2012. - Т.5 (67), с. 21–27.

А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук, Н.В. Богуш,
И.И. Кузьмар, канд. техн. наук, Л.К. Кушнер
(БГУИР, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Серебряные покрытия нашли широкое применение в производстве подвижных и неподвижных электрических контактов в электротехнической промышленности вследствие высокой электропроводности и надежности соединений, полученных пайкой и сваркой, коррозионной стойкости. Однако их использование в качестве контактных и декоративных покрытий ограничивается дефицитностью и низкими твердостью и износостойкостью. Актуальным является разработка новых направлений рационального использования благородных металлов, поиск новых материалов с необходимыми для радиоэлектроники свойствами, которые обеспечат высокий экономический эффект в народном хозяйстве. Легирование покрытий другими металлами, повышая их износостойкость, приводит к ухудшению электрофизических свойств. Постоянное ужесточение требований к качеству выпускаемой продукции вызывает необходимость разработки новых методов получения материалов с комплексом особых свойств и технологии их производства. Перспективным представляется внедрение в тонкие электрохимические покрытия II фазы, применение периодических токов и программного изменения режимов электролиза, что позволяет генерировать новый класс композиционно-модифицированных структур, обладающих уникальными свойствами.

В рамках выполнения задания 3.2.06 ГПНИ «Механика, техническая диагностика и металлургия», подпрограмма «Функциональные материалы», исследовано влияние природы электролита и соединений тугоплавких металлов (рения) на физико-химические закономерности формирования, состав, структуру и свойства композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе серебра, полученных на постоянном, импульсном и реверсированном токе.

Для электроосаждения КЭП использовали разработанный в БГУИР источник питания гальванической ванны импульсно-реверсным током ИП 15-5. Источник питания позволяет формировать в гальванической ванне импульсы тока положительной и отрицательной полярности, параметры которых задаются при

помощи компьютера. Максимальный ток нагрузки составляет 5 А; частота импульсов - от 0,1 до 10000 Гц. Исследование электрохимических процессов на границе электрод–электролит проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР–8 в стандартной стеклянной электрохимической трехэлектродной ячейке объемом 50 мл с неподвижным рабочим электродом. Микрорельеф КЭП изучали с помощью РЭМ и АСМ МТ-206, а элементный состав покрытий - методом энергодисперсионного микроанализа; функциональные и защитные свойства покрытий - по ГОСТ 9.302-88.

Исследование кинетических закономерностей формирования покрытий серебро-рений (рисунок 1) показало, что зависимость потенциала катода от плотности тока подчиняется уравнениям смешанной кинетики. Серебро, присутствуя в электролите в виде комплексных ионов, разряжается в несколько стадий, что выражается в наличии перегибов на поляризационных кривых. Появление первого предельного тока обуславливается ограничениями недиффузионного характера, связанными с разрядом ионов серебра, а второй предельный ток - диффузией разряжающихся частиц к поверхности катода.

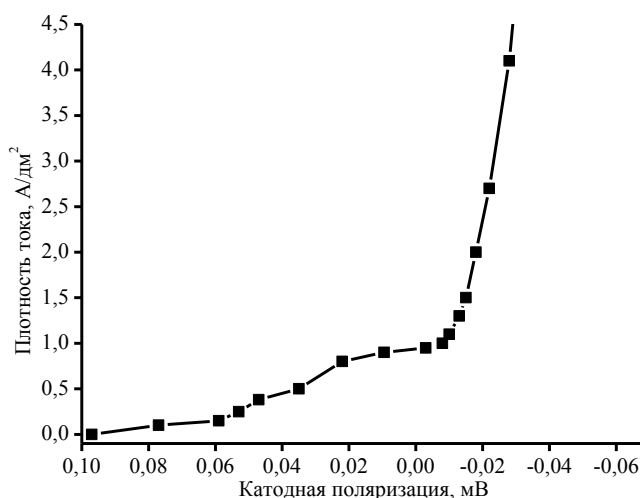


Рисунок 1 – Вольтамперная характеристика процесса формирования покрытия серебро - оксиды рения

Сопоставление данных поляризационных измерений с качеством гальваноосадков, получаемых при различных плотностях тока, показывает, что структура и внешний вид КЭП существенно меняются при переходе от одного участка поляризационной кривой к другому. При электроосаждении при низких плотностях катодного тока получают светлые гальванопокрытия, а при плотности тока

более $1,5 \text{ A/дм}^2$ происходит потемнение осадка, и дальнейшее увеличение катодной плотности тока приводит к выделению металла на поверхности катода в виде темно-серой губки.

Исследование элементного состава покрытий показало, что они содержат главным образом серебро, рений и кислород (рисунок 2). Предполагается, что при соосаждении серебра с рением образование сплава не происходит, т.е. рений не растворяется в серебре и химически с ним не взаимодействует, что рений присутствует в пленке главным образом в форме оксидов ReO_x . Исследования фазового состава и механизма образования покрытия серебро – оксиды рения будут продолжены. Содержание рения в осадке возрастает с увеличением концентрации соли рения в электролите и катодной плотности тока. Однако при этом качество покрытий значительно ухудшается, становится крупнокристаллическим, растут микросфероиды, и, как следствие, ухудшаются коррозионные свойства.

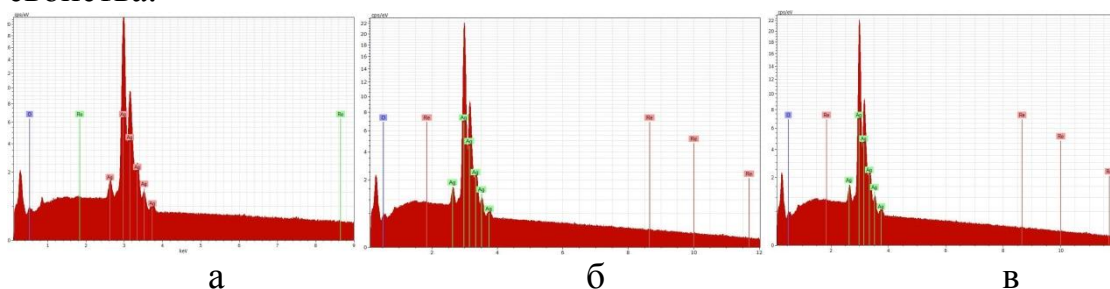


Рисунок 2 – Влияние режима электролиза на состав покрытий серебро-рений: а – постоянный ток; б – импульсный ток ($f=10 \text{ Гц}$, $q=1,25$); в – реверсированный ток ($\gamma=1,22$, $f=100 \text{ Гц}$)

Следует ожидать, что использование нестационарных режимов электролиза позволит подобрать условия осаждения, способствующие увеличению содержания рения в КЭП, улучшению структуры и свойств осадка. Проведенные исследования показали, наибольшее количество рения в КЭП получено при осаждении с использованием импульсного тока (рисунок 2). При осаждении на реверсированном токе рений в покрытиях доступным нам способом не найден либо отмечены его следы, возможно, во время обратного импульса происходит его преимущественное растворение. Предполагаем, что, так как улучшение структуры и функциональных свойств идет значительное, в покрытии рений присутствует, но распределяется неравномерно (таблица 1 и 2).

В результате проведенных исследований влияние природы электролита и соединений рения на физико-химические закономерности формирования, состав, структуру и свойства

покрытий серебро-рений установлено, что использование нестационарных режимов электролиза позволяет повысить содержание рения в КЭП, формировать покрытия с улучшенными функциональными свойствами.

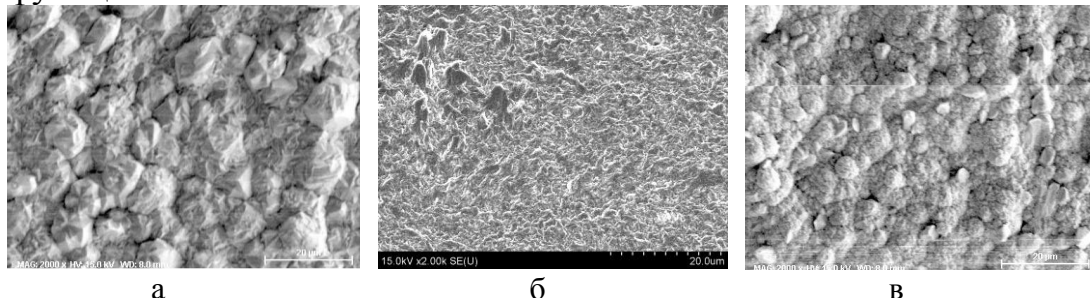


Рисунок 2 – Влияние режима электролиза на структуру покрытий серебро-рений: а – постоянный ток; б – импульсный ток ($f=10$ Гц, $q=1,25$); в – реверсированный ток ($\gamma=1,22$, $f=100$ Гц)

Таблица 1 – Свойства покрытий серебро-оксиды рения, полученных на постоянном токе

i , А/дм ²	ВТ, %	HV, МПа	Скорость коррозии, г/м ² ×ч	R _k , МОм
0,5	86,4	865,5	0,188	1,61
1,0	87,1	914,8	0,146	1,39
1,5	64,3	862,2	0,229	1,55
2,0	40,4	1128,0	0,375	1,33
3,0	34,3	1230,5	0,354	1,23
4,0	33,4	1198,3	0,583	1,25

Таблица 2 – Свойства покрытий серебро-оксиды рения, полученных на реверсированном токе

$\tau_{пр} : \tau_{обр}$, мс	ВТ, %	R, МОм	Твердость, HV, МПа	Коэфф. трения	Объемный износ $\times 10^{-6}$ мм ³
0	58	2,1	1790	0,44	4,92
1:0,1	37	2,7	1880	0,25	2,12
3:1	51	2,6	1580	0,23	1,59
5:1	41	2,2	1960	0,29	1,39
10:1	55	2,2	2120	0,296	0,92
100:10	46	2,28	2010	0,168	0,67
1000:100	49	2,53	2000	0,26	1,10

Оптимизированы условия формирования композиционных покрытий на основе серебра и оксидов рения с улучшенными микротвердостью, износо- и коррозионной стойкостью, низкими коэффициентом трения и пористостью, обеспечивающих экономию драгметаллов и высокую надежность работы высоковольтных электрических контактов.

УДК 621.357.7

Ю.Г.Алексеев, В.С.Нисс, А.Э.Паршутто, А.Ю.Королев, Е.В. Сорока
(БНТУ, г. Минск)

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Необходимость в большом количестве медицинских инструментов для протезирования и травматологии требует роста его производства. Требования к качеству поверхности таких инструментов весьма высоки. Наиболее качественная отделка поверхности достигается электрохимическими способами обработки. Дальнейшее развитие электрохимического способа обработки состоит в применении биполярного импульсного электрохимического полирования. Этот способ прост, имеет пониженное потребление электроэнергии и не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Для отработки технологического процесса биполярного импульсного электрохимического полирования был разработан и изготовлен экспериментальный источник питания.

Источник питания экспериментальной установки биполярной электрохимической обработки содержит двухканальный регулируемый источник постоянного нестабилизированного напряжения с трехфазным входом 380 В и выходным током до 100 А. Диапазон регулирования напряжения: +2–21 В и -2–21 В.

Для электрохимического полирования нержавеющей стали применяется большое количество различных составов электролитов. После проведения предварительных экспериментов для отработки технологии был выбран базовый электролит следующего состава: H_3PO_4 – 50%, H_2SO_4 – 25%, глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ – 25%. В указанный электролит добавлялась вода с концентрацией от 0 до 20% (об.). Данный электролит отличается отсутствием использования ядовитой окиси хрома CrO_3 и позволяет работать в широком температурном диапазоне 30–70 °С без существенного снижения качества обработки.

Целью работы является исследование технологии электрохимического полирования с использованием режимов постоянного тока, импульсного тока положительной полярности и биполярного тока в зависимости от содержания воды в указанном электролите. Для оценки влияния вида технологического тока на качество обработки применялись следующие электрические параметры – постоянный ток, импульсный ток положительной полярности и биполярный ток (рисунок 1). Плотность тока составляла 0,8 А/см² для всех режимов обработки. Продолжительность обработки – 240 с.

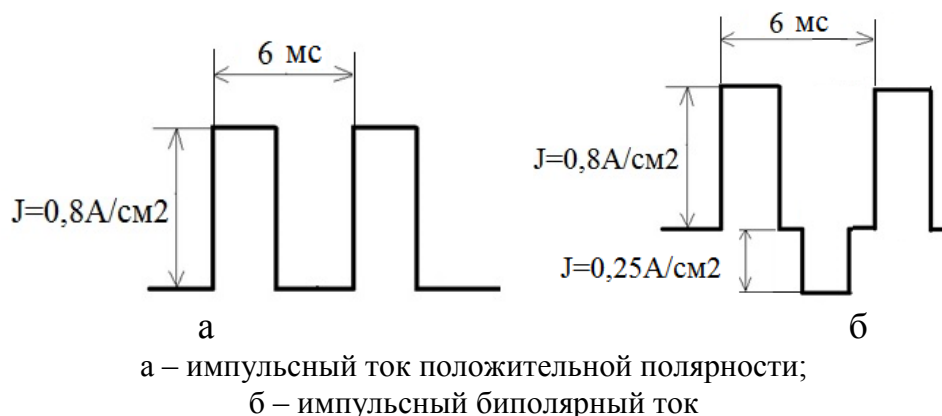
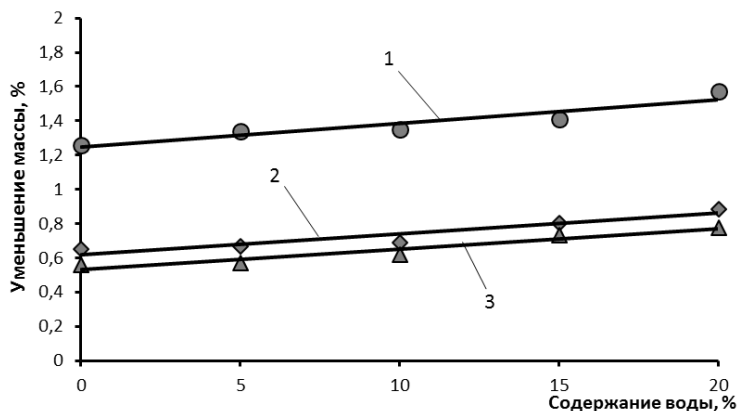


Рисунок 1 – Диаграммы амплитуды и длительности импульсов тока

В качестве электролитической ячейки использован стеклянный химический стакан объемом 1000 мл. Цилиндрический противэлектрод изготовлен из нержавеющей стали 12Х18Н10Т диаметром 100 мм. Подогрев электролита в электролитической ячейке осуществлялся электрическим нагревателем с магнитной мешалкой. Контроль температуры электролита обеспечивался электронным термометром. Экспериментальные образцы изготавливались из нержавеющей стали 316L, в виде пластин размерами 12x32x1 мм.

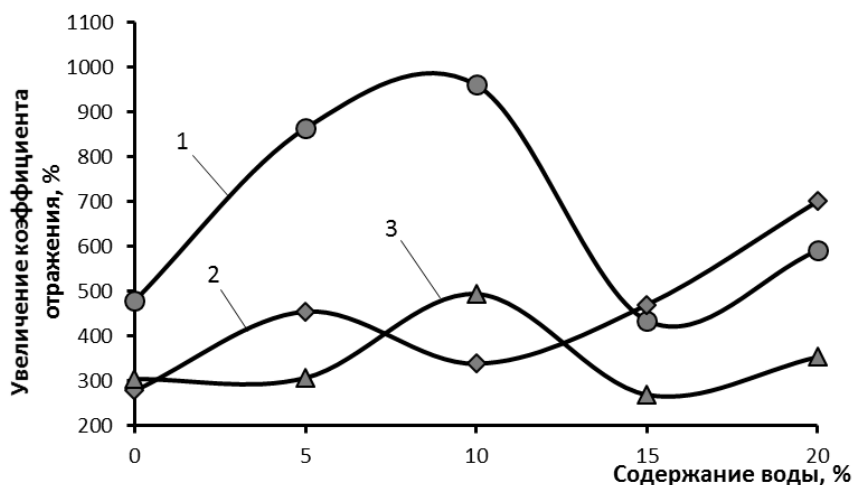


1 – постоянный ток; 2 – положительные импульсы; 3 – биполярные импульсы

Рисунок 2 – Влияние содержания воды в электролите на изменение массового съёма металла

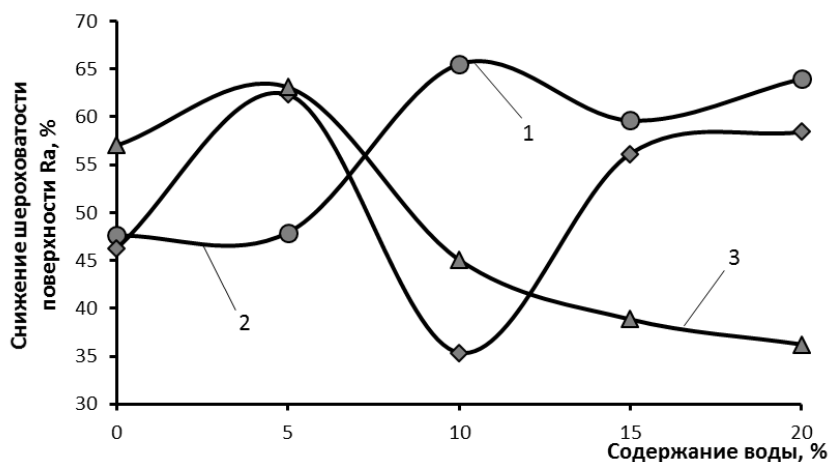
Измерение шероховатости поверхности образцов до и после обработки производилось профилометром MarSurf PS1. Состояние поверхности образцов до и после обработки оценивалось с помощью электронного микроскопа Vega Tescan. Контроль и запись формы импульсов тока осуществлялись запоминающим цифровым осциллографом С8-46/1. Измерение коэффициента отражения производилось с применением разработанной нами методики, основанной на измерении яркости параллельного пучка света,

отражённого от исследуемой поверхности. За отражение 100 % принималась поверхность эталонного оптического зеркала.



1 – постоянный ток; положительные импульсы; 3 – биполярные импульсы

Рисунок 3 – Влияние содержания воды в электролите на изменение коэффициента отражения поверхности



1 – постоянный ток; положительные импульсы; 3 – биполярные импульсы

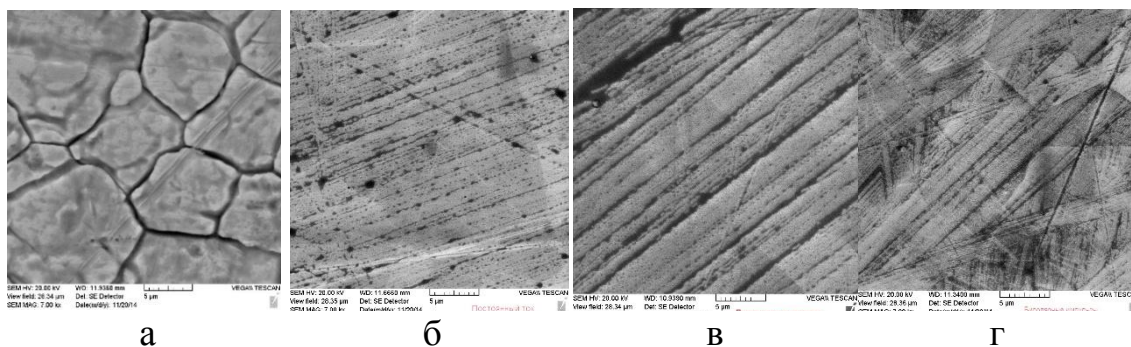
Рисунок 4 – Влияние содержания воды в электролите на изменение шероховатости поверхности

Результаты выполненных исследований представлены на рисунках 2–5 и в таблице 1. Как следует из полученных данных, использование импульсных режимов обработки позволяет снизить общий съём металла по сравнению с обработкой на постоянном токе в 2–2,2 раза. При этом качество обработки имеет равные параметры в сравнении с режимом постоянного тока, а наибольшее снижение шероховатости достигается в импульсных режимах обработки. Как

следует из графика на рисунке 4, шероховатость при импульсной обработке уменьшилась больше, чем при постоянном токе. Такие результаты получены при содержании воды в электролите 5% (об.).

Таблица 1 – Удельное потребление энергии при различных видах тока

Содержание воды, % (об.)	Напряжение, В	Удельная энергия, Дж/см ²		
		Постоянный ток	Положительные импульсы	Биполярные импульсы
0	11,5	2,21	1,10	0,97
5	9,7	1,86	0,93	0,82
10	7,8	1,50	0,75	0,66
15	6,8	1,31	0,65	0,57
20	5,89	1,13	0,57	0,50



а – без обработки; б – постоянный ток; в – положительные импульсы; г – биполярные импульсы

Рисунок 5 – Электронно-микроскопические фотографии поверхности образца при различных режимах обработки (x7000)

Установлено, что наилучшее качество поверхности при обработке коррозионностойких сталей обеспечивается при использовании базового электролита (H_3PO_4 – 50%, H_2SO_4 – 25%, глицерин $C_3H_8O_3$ – 25%) с добавлением к нему H_2O – 5% (об.). Применение такого электролита при биполярном импульсном электрохимическом полировании позволяет снизить энергопотребление процесса в 2,1 раза по сравнению с полированием при постоянном токе.

СТАДИИ РАЗВИТИЯ КАВИТАЦИИ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ УЗ ПОЛЕ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД-ЭЛЕКТРОЛИТ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

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.

Активность кавитации определяется числом кавитационных пузырьков в единице объема жидкости и эффективностью преобразования энергии ультразвука в энергию ударных волн и микроструй жидкости.

В ряде работ показано, что активность кавитации может оцениваться по интенсивности L свечения, генерируемого кавитационной областью - звуколюминесценции (ЗЛ) [1-3]. В данной работе впервые выделено четыре стадии развития кавитационной области, отличающиеся характеристиками кавитационных эффектов – звуколюминесценции, кавитационного шума и поглощения ультразвука в кавитационной области.

Рабочая емкость представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 100 мм и высотой 160 мм. Резонансная частота пьезоэлемента $f_0 = 720$ кГц. На уровне фокального пятна излучателя в боковой поверхности емкости выполнено окно, в котором установлен фотоумножитель PhillipsXP1110 со световодом диаметром 20 мм.

Выходные сигналы фотоумножителя L и гидрофона H (после предварительного усиления) подавались на многоканальный цифровой осциллограф Hewlett Packard 54601A. Для записи спектров акустического сигнала, принимаемого гидрофоном, использовался анализатор спектра Hewlett Packard E4411B. Напряжение U на излучателе в экспериментах увеличивали линейно во времени.

Установлено, что на первом этапе выходной сигнал гидрофона H увеличивается пропорционально U . Незадолго до возникновения ЗЛ отмечается отклонение выходного сигнала гидрофона от первоначальной прямой в сторону уменьшения наклона зависимости

$N(t)$, что указывает на увеличение поглощения энергии ультразвука. Одновременно с возникновением ЗЛ меняется характер кривой $N(t)$, а именно: появляется значительный разброс сигнала, записываемого осциллографом. При некотором критическом значении напряжения U наклон зависимости $L(t)$ изменяется скачком, т.е. скорость роста интенсивности ЗЛ резко увеличивается. Быстрый рост L сопровождается соответствующим быстрым падением выходного сигнала гидрофона N .

Полный акустический сигнал N является результатом суммирования исходного ультразвукового поля и акустической эмиссии, генерируемой кавитационными пузырьками – кавитационного шума. Захлопывающимися полостями генерируются ударные волны, которые могут быть причиной импульсов повышенной интенсивности. Быстрое увеличение поглощения ультразвука в этом режиме связано, по-видимому, с началом размножения кавитационных пузырьков по механизму цепной реакции, описанному в работе [4]. После быстрого роста интенсивность ЗЛ стремится к некоторому предельному значению и затем начинает уменьшаться. На основании приведенных выше результатов можно выделить 4 стадии развития кавитационной области: 1 - возникновение пузырьков и их пульсации без генерирования звуколюминесценции; 2 - возникновение свечения и медленный рост интенсивности ЗЛ при слабом увеличении поглощения ультразвука; 3 - быстрый (часто скачкообразный) рост интенсивности ЗЛ, сопровождающийся быстрым ростом увеличения поглощения ультразвука в кавитационной области; 4 - состояние насыщения кавитационной области, в котором интенсивность ЗЛ уменьшается с ростом интенсивности ультразвука.

На рисунке 1 приведены спектры кавитационного шума для различных интенсивностей ультразвука, соответствующих описанным выше стадиям развития кавитационной области. При интенсивности ультразвука ниже порога кавитации в спектре представлена только основная частота f_0 (на рисунке не показано). Гармоника $2f_0$ появляется до возникновения ЗЛ (рис. 1а).

Соответствующий звуковой сигнал генерируется, вероятно, в результате нелинейных пульсаций кавитационных полостей с относительно небольшой амплитудой. Низкая интенсивность первой гармоники и отсутствие в спектре более высоких гармоник позволяет считать, что объемная концентрация пузырьков в фокальной области излучателя при этом незначительна и что характер их пульсаций мало отличается от линейных.

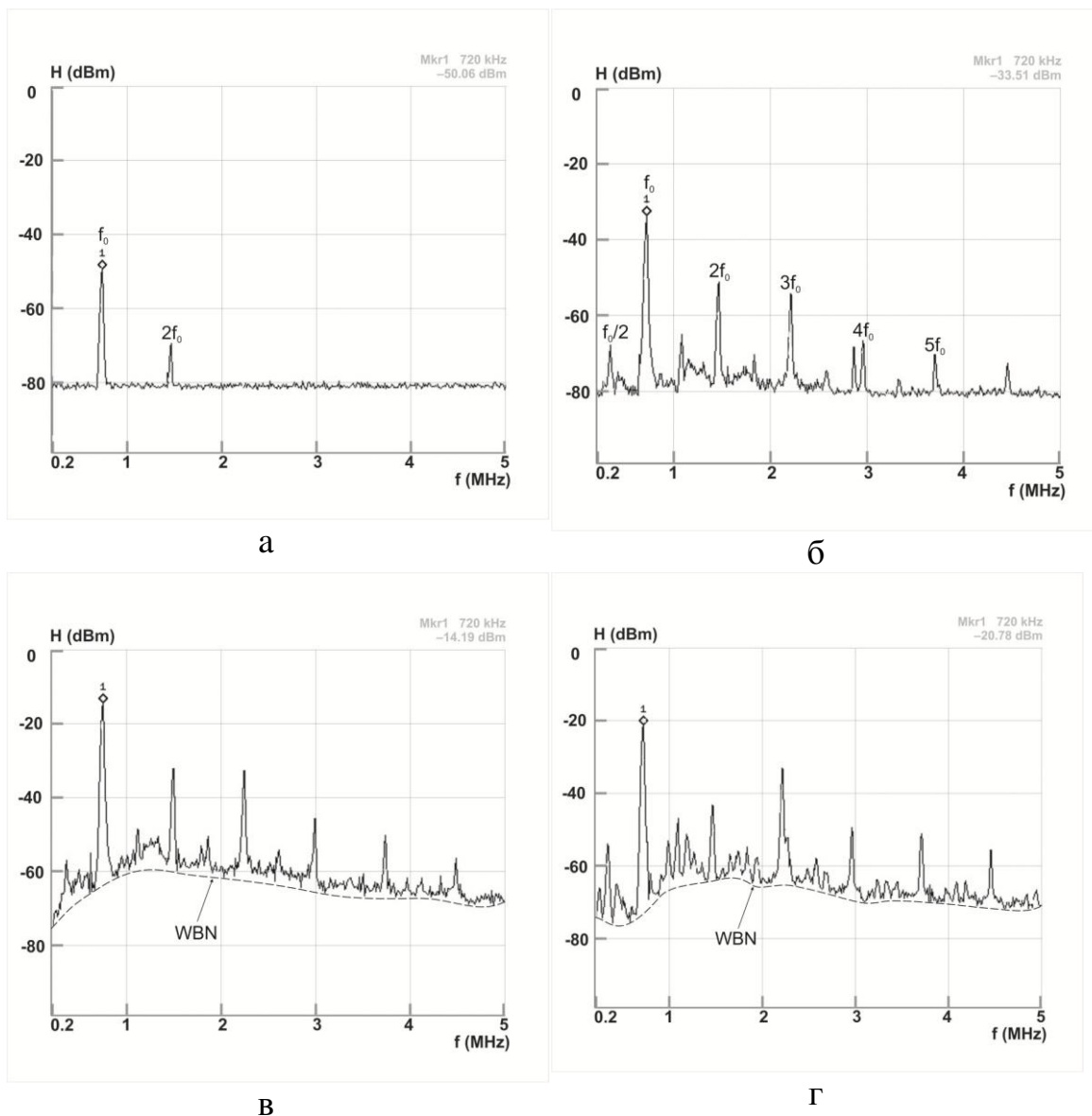


Рисунок 1 – спектры кавитационного шума для различных стадий развития кавитационной области

Появление в спектре акустического сигнала гармоник $3f_0$, $4f_0$ и более высоких (рис. 1б) связано, по-видимому, с возникновением нелинейно пульсирующих полостей и существенным увеличением их объемной концентрации. Одновременно появляется и субгармоника $f_0/2$, а также частоты $nf_0/2$, где $n=2, 3, 4$ и т.д. При интенсивности ультразвука выше порога ЗЛ, т.е. на второй стадии развития кавитационной области регистрируются и более высокие гармоники nf_0 . ($n \geq 5$). Увеличение интенсивности ультразвука приводит к дальнейшему расширению спектра в сторону высокочастотных составляющих и возникновению широкополосного шума (WBN).

Третья стадия характеризуется быстрым ростом интенсивности высокочастотных гармоник и широкополосной составляющей (рис. 1в). В режиме, соответствующем максимуму интенсивности ЗЛ достигается также и максимальное значение непрерывной составляющей кавитационного шума. На четвертой стадии существенно увеличивается интенсивность субгармоники $f_0/2$ (рис. 1г), а вблизи субгармоники и частот $nf_0/2$ слева и справа появляются дополнительные частоты. Важной особенностью эволюции кавитационной области при переходе от стадии 3 к стадии 4 является уменьшение интенсивности сигнала на частоте f_0 , несмотря на увеличение излучаемой мощности. Последнее указывает на значительное увеличение поглощения ультразвука в кавитационной области. Увеличение объемной концентрации пузырьков в кавитационной области выше некоторой оптимальной и образование больших полостей – два фактора, способствующих снижению эффективности преобразования и концентрации энергии ультразвука при их захлопывании, что и приводит к уменьшению интенсивности ЗЛ на 4-й стадии развития кавитационной области. Из представленных выше данных следует, что спектральные характеристики кавитационного шума кардинально различаются для каждой из упомянутых выше стадий развития кавитационной области. Последнее обстоятельство позволяет надежно идентифицировать упомянутые выше стадии.

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.

ПРОГРАММНО-УПРАВЛЯЕМЫЙ ИСТОЧНИК ИМПУЛЬСНОГО ТОКА С ВЫСОКИМ ВЫХОДНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ

Проведение электрохимических процессов в нестационарных условиях существенно расширяет возможности исследователя за счет введения ряда дополнительных влияющих факторов. Появляется возможность независимого варьирования таких факторов, как длительность и амплитуда импульса катодного тока, длительность и амплитуда импульса анодного тока, форма импульса, чередование сложных последовательностей импульсов и др.

В ряде случаев для реализации процесса требуется повышенное рабочее напряжение. Такая необходимость возникает, например, в микроэлектронике при осаждении покрытий на высокоомные подложки, при осаждении металлов в поры оксида алюминия, при формировании анодных оксидных пленок в нестационарных условиях и во многих других случаях.

Для решения подобных исследовательских и технологических задач в БГУИР ведется разработка мощного высоковольтного программно управляемого источника импульсного тока (МВПУИИТ), способного обеспечить стабилизированные импульсные токи до $\pm 3\text{А}$ при напряжениях до $\pm 100\text{ В}$ и длительности импульсов от 40 микросекунд и более. Источник работает как в режиме стабилизации тока, так и в режиме стабилизации напряжения.

К настоящему времени разработаны структурная и принципиальные схемы МВПУИИТ, разработан алгоритм управления МВПУИИТ, проведено моделирование и изготовлен макет силового узла, позволяющий осуществлять стабилизацию тока произвольной формы с высокими динамическими характеристиками при уровнях выходного до $\pm 3\text{А}$ и напряжениях до $\pm 100\text{ В}$.

При разработке схемы использованы принципы высокочастотного преобразования энергии [1,2,3]. Моделирование силового узла вели с использованием комплексного пакета проектирования электронных устройств Altium Designer 12.0 [4] и методов, предложенных в работе [2].

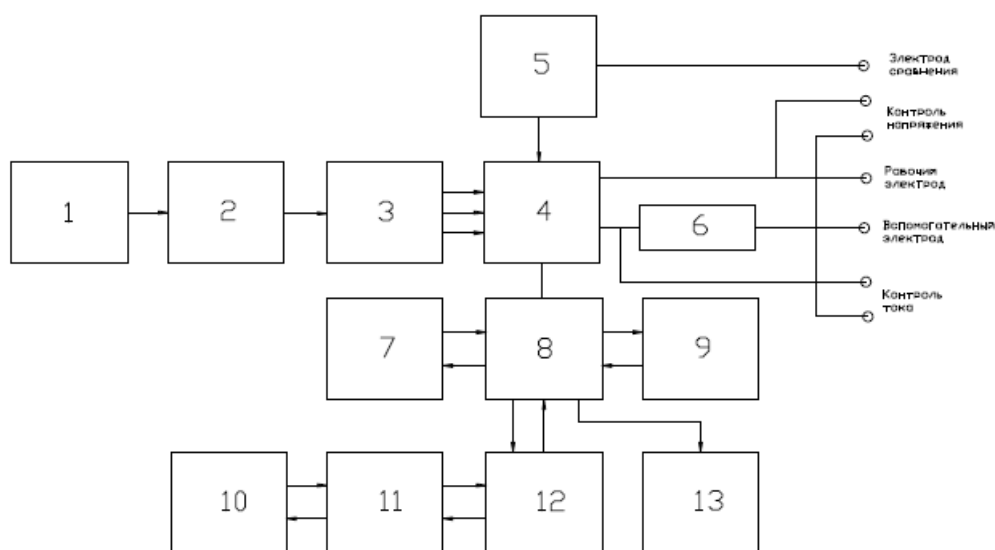
В соответствии со структурной схемой, показанной на рисунке 1, МВПУИИТ содержит следующие узлы.

Выпрямитель сетевого напряжения и выключатель питания, обеспечивающий отключение проводов фазы и нейтрали, в соответствии с техническим регламентом Республики Беларусь «Низковольтное оборудование. Безопасность» (ТР 2007/001/ВУ).

Фильтр электромагнитной совместимости, обеспечивающий снижение кондуктивной помехи до уровня, регламентированного в техническом регламенте Республики Беларусь «Электромагнитная совместимость технических средств» (ТР 2007/002/ВУ).

Вспомогательный источник питания, служащий для питания силового модуля и схем управления и индикации.

Выходной силовой модуль, обеспечивающий формирование выходных импульсов стабилизированного напряжения или тока в соответствии с управляющей программой в диапазоне напряжений до ± 100 В и токов до ± 3 А. Силовой модуль имеет встроенную защиту от перегрузки и короткого замыкания.



- 1- выпрямитель сети; 2- ЕМІ фильтр; 3- вспомогательный источник питания;
4- выходной силовой модуль; 5- электрометрический усилитель; 6- датчик тока;
7- узел управления и индикации; 8- микропроцессорный узел управления;
9- энергонезависимая память; 10- персональный компьютер; 11- порт USB;
12- узел гальванической развязки по цепям управления; 13- зуммер.

Рисунок 1 - Структурная схема мощного высоковольтного программно управляемого источника импульсного тока

Электрометрический усилитель, позволяющий обрабатывать сигнал от электрода сравнения для обеспечения возможности работы по трехэлектродной схеме.

Датчик тока. Сигнал от датчика тока используется для формирования петли обратной связи по току в режиме стабилизации тока и для обеспечения защиты от перегрузки и короткого замыкания в режиме стабилизации напряжения.

Микропроцессорный узел управления обеспечивает:

- 1) запись программ управления технологическим процессом от персонального компьютера в энергонезависимую память (в режиме программирования).
- 2) управление выходным силовым модулем для обеспечения в нагрузке требуемой последовательности импульсов тока (напряжения), в соответствии с программой управления технологическим процессом (в рабочем режиме).

Узел управления и индикации предназначен для обеспечения проведения технологического процесса в автономном режиме, в соответствии с одной из программ, записанных в энергонезависимой памяти (без использования персонального компьютера). Узел управления и индикации обеспечивает

- выбор требуемой программы из энергонезависимой памяти.
- запуск выбранной программы для работы в автономном режиме.
- паузу в технологическом процессе.
- аварийную остановку технологического процесса.
- индикацию режимов работы МВПУИИТ.

Энергонезависимая память предназначена для хранения программ управления технологическим процессом и используется как при работе с персональным компьютером, так и в автономном режиме.

Порт USB используется для связи с персональным компьютером. Узел гальванической развязки обеспечивает гальваническую развязку между МВПУИИТ и персональным компьютером по цепям управления.

Зуммер предназначен для сигнализации об автоматическом окончании технологического процесса в соответствии с заданной программой.

Проведено изучение нагрузочных и динамических характеристик изготовленного макета силового узла. В качестве нагрузки использовали балластные активные резисторы сопротивлением от 33 до 300 Ом. В качестве драйвера силового узла использовали генератор импульсов Г5-82.

Исследования показали, что макет силового узла даже в условиях максимальной нагрузки обеспечивает требуемые динамические характеристики как в режиме стабилизации тока, так и

в режиме стабилизации напряжения. В исследованном диапазоне режимов длительность фронта выходного импульса не превышала трех микросекунд, а длительность среза импульса – четырех микросекунд.

На рисунке 2 показана осциллограмма выходного напряжения на нагрузке 33 Ом, при работе макета силового узла в режиме стабилизации тока на уровне 2,85 А.

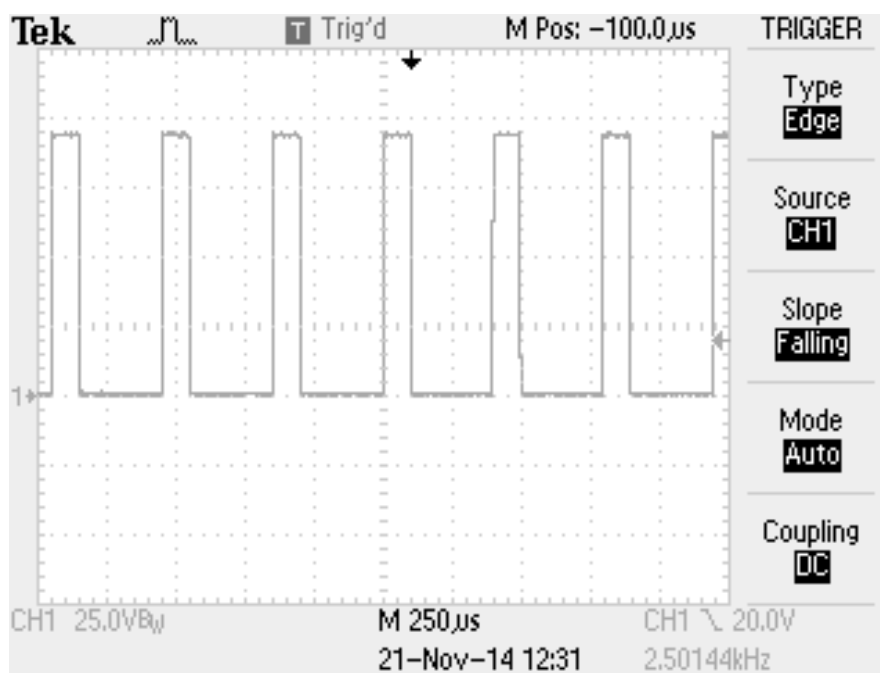


Рисунок 2 - Осциллограмма выходного напряжения на нагрузке 33 Ом, при работе макета силового узла в режиме стабилизации тока на уровне 2,85 А.

ЛИТЕРАТУРА

1. R.W. Erickson, D. Maksimovic Fundamentals of Power Electronics, Springer, 2001, 883 p.
2. C.P. Basso Switch-mode Power Supply SPICE Cookbook, McGraw-Hill, New York, 2001, 263 p.
3. В. Мелешин Транзисторная преобразовательная техника Москва, «Техносфера», 2005, 632 с.
4. А.Е. Сабунин Altium Designer. Новые решения в проектировании электронных устройств. М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2009. – 432 с., ил.

УДК 621.791.92

В.А. Стефанович, доц., к.т.н., С.В. Борисов, А.В. Стефанович
(БНТУ, г. Минск)

**ЛЕГИРОВАНИЕ НАПЛАВЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОВЕРХНОСТНОЛЕГИРОВАННОЙ
ПРОВОЛОКИ БОРОМ С ДОПОЛНИТЕЛЬНО НАНЕСЕННЫМ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ ХРОМА И МЕДИ**

Введение. Для транспортировки пищевых жидкостей применяются насосы, детали которых изготовлены из коррозионностойких сталей с повышенным сопротивлением износу. Для герметизации вала привода и корпуса насоса используют торцевые уплотнения, изготовленные из двух частей: вращающееся кольцо из графита; не вращающееся кольцо из коррозионностойкой стали. Обязательным требованием к стальным деталям торцовых уплотнений при перекачке пищевых жидкостей является отсутствие коррозии на поверхности. Применение коррозионных сталей мартенситного класса 40X13, 95X18 для стального кольца требуемый ресурс эксплуатации обеспечивается, но при работе в растворах кислот и щелочей кольцо покрывается темной пленкой со значительными язвами поверхности коррозионного происхождения. При изготовлении кольца из коррозионностойкой хромоникелевой стали 10X18H10T из-за ее низкой твердости наблюдается сильный износ, но отсутствуют следы коррозии.

Поэтому для повышения износостойкости колец торцовых уплотнений из стали 10X18H10T было решено использовать аргоннодуговую наплавку с использованием поверхностнолегированной бором проволоки из хромоникелевой коррозионностойкой стали 06X19H9T. В процессе наплавки боридный слой взаимодействует с материалом проволоки, формируя гетерогенную структуру наплавленного покрытия, состоящую из дендритов, по границам которых расположена боридная эвтектика высокой твердости и износостойкости. Твердость наплавленного покрытия составляет 35–40 HRC. [1] Изготовленные пары трения по вышеизложенному способу обеспечивают требуемый ресурс работы, но при этом наплавленное покрытие покрывается серой пленкой. Появление серой пленки на наплавленном покрытии, полученном из поверхностнолегированной бором проволоки из стали 06X19H9T обусловлено понижением коррозионной стойкости наплавленного покрытия, которое вызвано перераспределением хрома в структуре.

Распределение хрома по сечению дендрита и в твердой фазе показало, что дендриты, состоящие из аустенита, содержат меньшее

количество хрома 12,92 - 14,49%, чем исходная сталь 06X19H9T, что обуславливает снижение коррозионной стойкости.

Для повышения коррозионной стойкости наплавленного покрытия необходимо повысить количество легирующих элементов таких как хром и медь. С повышением содержания хрома расширяется область пассивного состояния нержавеющей стали и в значительной степени снижаются электродный потенциал и ток пассивации, особенно при содержании хрома более 18%. [2] Введение меди способствует торможению катодного процесса. При легировании медью хромоникелевой стали 10X18H9 в пределах 3,5 - 5% . замедляется процесс коррозии в серной кислоте в 2...15 раз. [3]

Исходя из выше сказанного для увеличения сопротивления коррозии наплавленного покрытия, полученного наплавкой из хромоникелевой стали, было решено его дополнительно легировать: - хромом в количестве не менее 6%; - медью в пределах 3,5 – 5%; - и совместным легированием хромом и медью в вышеприведенных количествах.

Цель работы. Исследование процесса дополнительного легирования хромом и медью наплавленных покрытий при аргонодуговой наплавке с использованием поверхностнолегированной проволоки бором с гальваническими покрытиями.

Методическая часть. В качестве присадочного материала при аргонодуговой наплавке использовалась проволока диаметром 2 мм из стали 06X19H9T с толщиной боридного слоя 68 - 78 мкм, на которую гальваническим способом осаждались хром и медь в заданных количествах. Для осаждения гальванического хрома использовался стандартный электролит на основе CrO_3 и H_2SO_4 , а меди - кислый сульфатный электролит. Распределение элементов исследовалось с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU.

Наплавка осуществлялась аргонодуговым методом в два слоя на подложку из стали 10X18H10T. Толщина каждого слоя составляла 2,5 – 3мм. Поперечно наплавленному слою изготавливался шлиф, который подвергался исследованию.

Обсуждение результатов. Количество дополнительно введенного элемента в наплавленное покрытие зависит от диаметра проволоки и толщины гальванического слоя на ней. Для определения толщины гальванического слоя обеспечивающего ожидаемое введение легирующего элемента воспользуемся методом представленным в работе. [1] Расчеты показывают, что для дополнительного легирования наплавленного покрытия хромом более

6% на проволочный электрод диаметром 2мм необходимо нанести гальваническое покрытие толщиной более 30 мкм, а для дополнительного легирования медью в количестве 3 – 5% гальваническое покрытие должно иметь толщину в пределах ~ 15 – 25 мкм.

Для исследования дополнительного легирования медью и хромом были изготовлены следующие электроды: с гальваническим слоем меди толщиной ~10 и ~25 мкм, что обеспечивает ожидаемое дополнительное легирование медью в количестве ~2 и ~5%; с гальваническим слоем хрома толщиной ~11; ~23; ~35 мкм, что обеспечивает ожидаемое легирование хромом ~2; ~4,5; ~7%; с гальваническим слоем меди толщиной ~25 мкм и хрома ~35 мкм, что обеспечивает одновременное легирование медью ~5% и хромом ~7%.

Распределение легирующих элементов в наплавленном покрытии в центре дендрита (спектр1), на краю дендрита (спектр2) и в твердой фазе (спектр 3) представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Распределение элементов в наплавленном покрытии

Вид гальванического покрытия	Толщина слоя, мкм	Спектр	Количество элемента в наплавленном покрытии, %						
			Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
Cu	10	1	0,43	-0,02	13,00	1,43	74,24	9,50	1,42
		2	0,43	0,10	15,84	1,75	70,64	9,71	1,52
		3	0,35	3,09	23,40	2,19	65,03	7,85	1,10
	25	1	0,53	0,01	13,56	1,57	71,62	8,94	3,77
		2	0,48	0,12	16,08	1,63	68,69	9,18	3,82
		3	0,29	1,91	24,53	2,17	59,80	7,93	3,37
Cr	11	1	0,69	-0,08	14,60	1,73	72,75	10,12	0,18
		2	0,54	0,05	17,20	2,13	70,19	10,13	-0,24
		3	0,86	-0,11	25,71	2,08	62,39	8,99	0,09
	23	1	0,68	0,15	17,39	1,37	70,95	9,24	0,22
		2	0,74	0,03	19,29	1,50	67,32	11,13	-0,02
		3	0,34	0,03	28,74	2,29	59,02	8,84	0,53
	35	1	0,38	-0,02	19,26	1,18	69,95	9,17	0,07
		2	0,22	0,08	20,04	1,08	68,94	9,53	0,11
		3	0,23	0,19	31,64	1,37	58,92	7,73	-0,08
Cu + Cr	25	1	0,25	0,01	20,43	1,28	65,36	8,98	3,69
		2	0,48	0,03	21,24	1,13	64,02	9,23	3,87
	35	3	0,31	0,21	31,92	1,15	55,51	7,69	3,21

Распределение меди в наплавленном покрытии практически равномерное, как по сечению дендрита так и в твердой фазе и зависит от толщины гальванического слоя на электроде. Так при толщине

гальванического слоя на электроде 10мкм количество меди в наплавленном покрытии составляет 1,3-1,4%; а при толщине слоя 25мкм – 3,5-3,7%. Весовое соотношение меди на наплавочном электроде и меди в наплавленном покрытии позволило определить коэффициент усвоения меди при наплавке, который равен 0,6 - 0,75. Такое же значение коэффициента усвоения меди наблюдается и при наплавке электродом с двумя гальваническими покрытиями меди и хрома.

При дополнительном легировании хромом наплавленных покрытий распределение хрома происходит неравномерно. Большее количество хрома уходит на легирование твердой фазы независимо от введенного количества хрома (таблица 1). Расчет коэффициента усвоения хрома на основе весового количества хрома на электроде и в наплавленном покрытии позволил определить его значение, который равен 0,9 -1,0. Такое же значение коэффициента усвоения хрома наблюдается и при наплавке электродом с двумя гальваническими покрытиями меди и хрома.

Выводы.

Установлены коэффициенты усвоения хрома и меди в наплавленном покрытии при аргоннодуговой наплавке из проволочного электрода с гальваническим покрытием. Коэффициент усвоения для хрома равен 0,9 - 1,0; для меди - 0,6 – 0,75.

Для повышения коррозионной стойкости наплавленных покрытий, получаемых из поверхностнолегированной проволоки бором необходимо дополнительно нанести на проволоку гальваническое покрытие хрома толщиной не менее 30 - 35мкм; меди 25 -30мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стефанович А.В. Исследование структуры и свойства наплавленных покрытий, полученных из проволоки, предварительно подвергнутой химико-термической обработке / А.В. Стефанович// БНТУ Металлургия – Минск: БНТУ, 2011 – Ч.2 С. 179-188
2. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин – М.Металлургия 1987. – 798 с.
3. Грачев С.В. Специальные стали / С.В. Грачев – М.Металлургия 1985. – 408 с.

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

В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

**МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ,
ГАЛЬВАНИЧЕСКИ СОВМЕСТИМЫЕ С АЛЮМИНИЕМ
И АЛЮМИНИЕВЫМ СПЛАВОМ**

Алюминий и его сплавы в контакте со сталями могут подвергаться интенсивной коррозии. В частности это имеет место при фиксации конструкций на основе алюминия с помощью стального крепежа. Одним из методов защиты алюминия и его сплавов от контактной коррозии является нанесение на стальные детали металлических покрытий, гальванически совместимых с алюминием. Наиболее подходящими являются покрытия из кадмия и цинка, которые во многих условиях имеет близкие с алюминием электродные потенциалы. Гальванические методы осаждения таких покрытий представляют серьезную экологическую опасность, особенно в случае кадмия. В этой связи целесообразно исследовать возможности применения альтернативных гальваническому вакуумных методов формирования покрытий.

Проведены исследования устойчивости к контактной коррозии алюминия марки А7 и сплава Д16 с образцами углеродистой стали Ст3 и нержавеющей стали 12Х18Н9Т, на поверхность которых осаждены кадмий и цинк. Причем осаждение металлов осуществлено двумя методами: гальваническим и вакуумным. Электрохимическое осаждение кадмия проведено из аммиачного раствора, содержащего CdSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и H_3BO_3 ; осаждение цинка – из щелочного раствора, включающего ZnO , NaOH и блескообразователь; полученные покрытия подвергались пассивации в растворе, содержащем Cr(III) . Предварительно подложки подвергались механическому полированию и многостадийным процессам химического обезжиривания и травления. Сформированы гальванические покрытия толщиной 12 мкм. Вакуумное осаждение металлов проведено методом ионного ассистирования (IBAD – ion beam assisted deposition) в режиме, при котором осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами подложки ускоренными напряжением $U = 5$ кВ ионами того же металла осуществляются из нейтральной фракции пара и ионизированной плазмы вакуумного дугового разряда. Подложки подвергались лишь механическому полированию и обезжириванию в этаноле.

Микроструктура и состав получаемых поверхностных слоев исследованы с применением сканирующей электронной микроскопии и

электронно-зондового микроанализа (микроскоп JSM-5610 LV JEOL и энергодисперсионный анализатор EDX JED-2201 JEOL; $E = 20$ кэВ), и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He (ускоритель AN-2500 High Voltage Engineering Europe; $E_0 = 1,2$ МэВ).

Анализ слоев, получаемых ионно-ассистируемым осаждением кадмия и цинка, методами электронно-зондового микроанализа и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (рис. 1) показывает, что в их состав входят атомы осаждаемого металла, материала подложки, а также примесей кислорода и углерода. По данным, полученным при обработке спектров резерфордского обратного рассеяния, толщина слоев составляет $\sim 30\text{--}100$ нм; интегральное содержание атомов осаждаемых металлов на поверхности составляет $\sim 10^{16}\text{--}10^{17}$ см $^{-2}$.

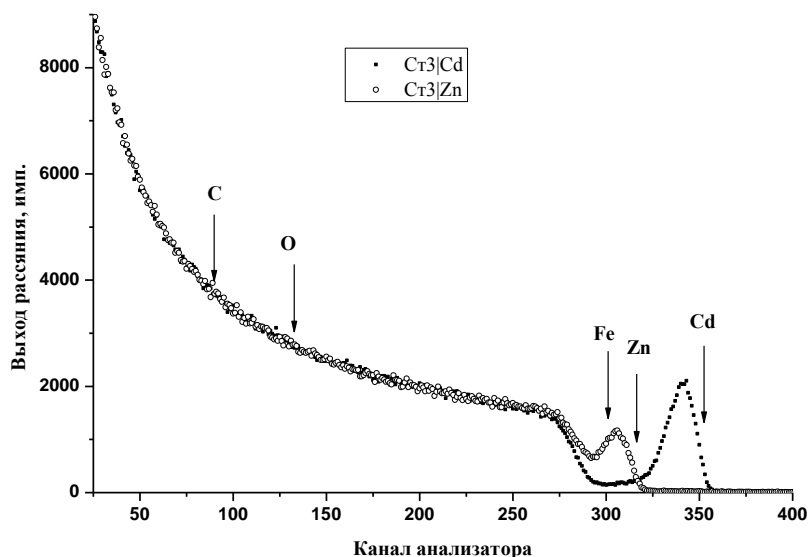


Рисунок 1 - Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He от поверхности стали Ст3 со слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением Zn и Cd

Электрохимическая диагностика скорости контактной коррозии исследуемых образцов проводилась методом поляризационных кривых в 3%-м растворе NaCl.

Значения стационарного потенциала алюминия в этом растворе варьировались от -800 до -680 мВ, сплава Д16 – от -690 до -610 мВ. Для образцов Ст3 стационарный потенциал варьировался от -470 до -420 мВ, а для стали 12Х18Н9Т – от -200 до -20 мВ. Образцы алюминия и сплава Д16 в контакте со сталями являются анодами. Предельные значения токов контактной коррозии, определенные по точкам пересечения анодных кривых поляризации алюминия и сплава Д16 с катодными кривыми сталей, составили примерно $2 \cdot 10^{-2}$ мА/см 2 .

Измеренные потенциалы и плотности тока контактной коррозии образцов с покрытиями приведены в таблице. Значения стационарного потенциала сталей с цинковыми покрытиями, сформированными обоими методами, близки к -970 мВ. В контакте с алюминием и сплавом Д16 эти образцы являлись анодами и определенные из поляризационных кривых плотности токов коррозии $\sim(1-2) \cdot 10^{-2}$ мА/см² характеризуют токи коррозии цинка, а не алюминия.

Таблица - Потенциалы и плотности тока контактной коррозии исследуемых образцов

Образец стали с покрытием	Алюминий А7		Сплав Д16	
	$E_{кор}$, мВ	$i_{кор}$, мА/см ²	$E_{кор}$, мВ	$i_{кор}$, мА/см ²
Ст3 Zn _{вак}	-980	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-977	$2,3 \cdot 10^{-2}$
12X18H9T Zn _{вак}	-968	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-962	$2,2 \cdot 10^{-2}$
С3 Cd _{вак}	-682	$3,7 \cdot 10^{-3}$	-674	$6,7 \cdot 10^{-3}$
12X18H9T Cd _{вак}	-768	$3,9 \cdot 10^{-3}$	-760	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ст3 Zn _{гальв}	-979	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-976	$2,3 \cdot 10^{-2}$
12X18H9T Zn _{гальв}	-966	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-958	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Ст3 Cd _{гальв}	-685	$2,6 \cdot 10^{-3}$	-681	$4,4 \cdot 10^{-3}$
12X18H9T Cd _{гальв}	-774	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-768	$1,0 \cdot 10^{-2}$

Стационарный потенциал образцов сталей с кадмиевыми покрытиями, полученными обоими методами, имеет значения от -770 до -670 мВ и близок к стационарному потенциалу алюминия и сплава Д16. Поэтому исследованные образцы в паре с алюминием и сплавом проявляли себя либо как катоды, либо как аноды в зависимости от образца. Плотности тока контактной коррозии составили примерно $(0,1-1) \cdot 10^{-2}$ мА/см², что от двух до десяти раз меньше, чем для сталей без покрытий. Токи контактной коррозии с образцами, полученными обоими методами осаждения цинка и кадмия, сопоставимы.

Ресурсные испытания контактной коррозии проведены методом погружения гальванических пар образцов сталей с алюминием и сплавом Д16 в раствор 3% NaCl + 0,1% H₂O₂ в соответствии с ГОСТ 9.913-90 в течение 20 суток со сменой раствора каждые 5 суток. Показатели коррозии определены на основе измерений потерь массы образцов.

Результаты испытаний коррозии алюминия А7 и сплава Д16 в гальванических парах с углеродистой и нержавеющей сталями без покрытий и со слоями, сформированными методами вакуумного и гальванического осаждения цинка и кадмия, обобщены на рис. 2.

Скорость контактной коррозии сплава выше, чем алюминия. Наибольшая скорость коррозии отмечается для сплава Д16 в контакте со сталью Ст3 ($1,7$ г/(см²·год)).

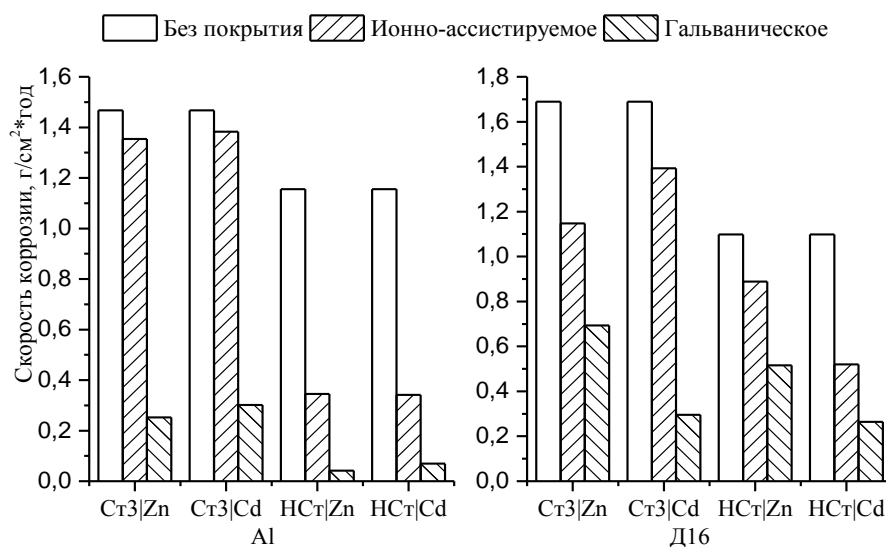


Рисунок 2 - Скорость контактной коррозии алюминия и сплава Д16 по результатам ресурсных испытаний в растворе 3% NaCl + 0,1% H₂O₂

Гальваническое осаждение на стальные подложки цинка и кадмия приводит к существенному снижению скорости контактной коррозии алюминия и сплава от двух до 30 раз. Причем осаждение цинка лучше защищает от контактной коррозии алюминий, тогда как скорость контактной коррозии сплава Д16 меньше при осаждении на стали кадмиевых покрытий.

Ионно-ассистируемое осаждение цинка и кадмия на стали также приводит к снижению скорости контактной коррозии алюминия и сплава Д16. Однако эффект невелик. Наибольшее снижение скорости коррозии (в 2–3 раза) имеет место при осаждении цинка и кадмия на нержавеющую сталь, тогда как при осаждении металлов на сталь Ст3 снижение скорости коррозии составляет лишь около 10%.

В то же время следует учесть, что толщина многокомпонентных слоев, получаемых ионно-ассистируемым осаждением металлов, не более 100 нм, тогда как толщина гальванических покрытий составляет 12 мкм. При такой малой толщине слоев в ресурсных испытаниях не ожидалось получить значительного эффекта снижения скорости контактной коррозии. Учитывая толщину покрытий можно заключить, что ионно-ассистируемое осаждение металлов оказывает существенное влияние на скорость контактной коррозии алюминия и алюминиевого сплава. В сравнении с гальваническим вакуумное осаждение отличается простотой подготовки поверхности подложек, одностадийностью, экологической безопасностью и экономичностью.

УДК 621.793

Д. С. Карпович, к-т техн. наук ; С.И. Карпович, к-т техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ МНОГОСЛОЙНЫХ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ

К износостойким покрытиям инструмента предъявляются достаточно жесткие требования. Во-первых, покрытие за счет создания благоприятных условий контактного взаимодействия на передней поверхности должно обеспечить максимальное снижение эквивалентных напряжений в режущем клине инструмента для повышения его формоустойчивости, что ведет к увеличению времени работы инструмента до начала образования трещин в покрытии. Во-вторых, покрытие должно иметь высокий уровень остаточных сжимающих напряжений, способствующих возникновению в нем в процессе резания высоких сжимающих нормальных напряжений, что способствует повышению времени работы инструмента до образования трещин и снижению интенсивности процесса трещинообразования. В-третьих, покрытие должно иметь высокую прочность сцепления с инструментальной основой, что позволит увеличить время работы инструмента до полного разрушения покрытия на контактной площадке.

Выполнение перечисленных требований невозможно реализовать в однослойном покрытии. Например, наименьшие значения эквивалентных напряжений в режущем клине инструмента обеспечивают нитридные покрытия, при этом минимальная их величина имеет место для инструмента с многоэлементными нитридными покрытиями. Максимальный уровень остаточных напряжений и нормальных сжимающих напряжений, возникающих в процессе резания, характерен для нитридных многоэлементных покрытий и карбонитридных покрытий. С другой стороны, карбонитридные и многоэлементные нитридные покрытия уступают одноэлементным нитридным покрытиям по прочности сцепления с инструментальной основой и наоборот. Таким образом, перечисленные выше требования можно реализовать только в многослойном покрытии, которое должно иметь как минимум два слоя. Верхний слой такого покрытия должен обеспечить максимальное снижение эквивалентных напряжений в режущем клине инструмента для повышения его формоустойчивости и иметь высокие остаточные сжимающие напряжения для обеспечения в покрытии в процессе резания высоких нормальных сжимающих

напряжений, снижающих интенсивность процесса трещинообразования; нижний слой должен обеспечить высокую прочность сцепления покрытия с инструментальной основой.

Прочность сцепления многослойного покрытия определяется толщиной нижнего слоя TiN (таблица 1) [1].

Таблица 1 - Влияние толщины слоев на K_0 покрытия TiN-(Ti, Zr)N

Толщина покрытия h_p , мкм	Толщина слоя, мкм		Коэффициент отслоения K_0
	(Ti, Zr)N	TiN	
6	2	4	0,26
	3	3	0,20
	4	2	0,21
	5	1	0,31
8	2	6	0,21
	3	5	0,14
	4	4	0,10
	5	3	0,10
	6	2	0,14
10	2	8	0,39
	3	7	0,29
	4	6	0,23
	5	5	0,21
	6	4	0,22
	7	3	0,29
	8	2	0,38

При этом зависимость коэффициента отслоения от толщины слоев имеет экстремальный характер и определяется соотношением толщин верхнего и нижнего слоя и общей толщиной покрытия. Минимум данных зависимостей наблюдается при толщине слоя TiN в пределах (3–5) мкм в зависимости от общей толщины покрытия. С ростом общей толщины покрытия наблюдается тенденция повышения толщины слоя TiN, при которой значения коэффициента отслоения минимальны. Так, например, для покрытия TiN-TiCN толщиной 6 мкм минимальный коэффициент K_0 наблюдается при толщине слоя TiN, равной 3 мкм, при толщине 8 мкм и 10 мкм – толщина слоя TiN соответственно равна 4 мкм и 5 мкм. Наименьший коэффициент отслоения и, следовательно, наибольшая прочность сцепления с инструментальной основой покрытия TiN-TiCN имеет место при толщине нижнего слоя TiN, равной 50 % от общей толщины покрытия; для покрытия TiN-(Ti, Zr)N толщиной 6, 8 и 10 мкм толщина нижнего слоя составляет, соответственно 50 %, (50–63) % и 70%.

Рассмотрим связь между коэффициентом отслоения K_0 и толщиной слоев, мкм.

Для определения модели зададимся моделью вида

$$z(x, y) = p_{00} + p_{10}x + p_{01}y + p_{20}x^2 + p_{11}xy + p_{02}y^2,$$

где x – толщина слоя TiCN, мкм; y – толщина слоя TiN, мкм; $z(x, y)$ – параметры, представленные в табл. 1.

Расчет производится в пакете Matlab с использованием тулбокса Curve Fitting Toolbox. Доверительные интервалы для параметров модели вычисляются по следующей формуле

$$C = b \pm t\sqrt{S},$$

где b - найденные значения параметров, t - обратная функция для функции распределения Стьюдента, S - вектор из диагональных элементов матрицы $sX^T X$, где X - матрица плана, s - среднеквадратичная ошибка.

После приближения данных параметрической моделью проведена оценка качества приближения с использованием различных критериев пригодности приближения: SSE (сумма квадратов ошибок), R-square (критерий R-квадрат), Adjusted R-square (уточненный R-квадрат), RSME (корень из среднего для квадрата ошибки).

Для представленных данных в табл. 1 получены следующие значения коэффициентов p_i вместе с доверительными интервалами, соответствующими уровню вероятности 95%:

$$\begin{aligned} p_{00} &= 0.09815 (0.07874, 0.1176) \\ p_{10} &= 0.03018 (0.01473, 0.04563) \\ p_{01} &= 0.0377 (0.02186, 0.05355) \\ p_{20} &= 0.1173 (0.09679, 0.1379) \\ p_{11} &= 0.1712 (0.1303, 0.212) \\ p_{02} &= 0.129 (0.1071, 0.1508). \end{aligned}$$

Полученные значения параметров:

$$\begin{aligned} \text{SSE: } &0.003141 \\ \text{R-square: } &0.9726 \\ \text{Adjusted R-square: } &0.959 \\ \text{RMSE: } &0.01772. \end{aligned}$$

Графическая интерпретация зависимости коэффициентом отслоения K_0 и толщиной слоев, мкм представлена на рис. 1.

Сравнивая многослойные покрытия различной толщиной, можно отметить, что минимальный коэффициент отслоения, а, следовательно, наибольшую прочность сцепления имеют покрытия толщиной 8 мкм. Кроме того, для данных покрытий характерен меньший разброс значений K_0 при различных соотношениях толщин

отдельных слоев. Большую прочность сцепления с инструментальной основой имеют покрытия TiN-(Ti, Zr)N, коэффициент отслоения для которых в 3,0–6,7 раза ниже по сравнению с покрытием TiN-TiCN. При этом микротвердость данных покрытий выше микротвердости покрытий TiN-TiCN аналогичной конструкции всего на (17–36) %.

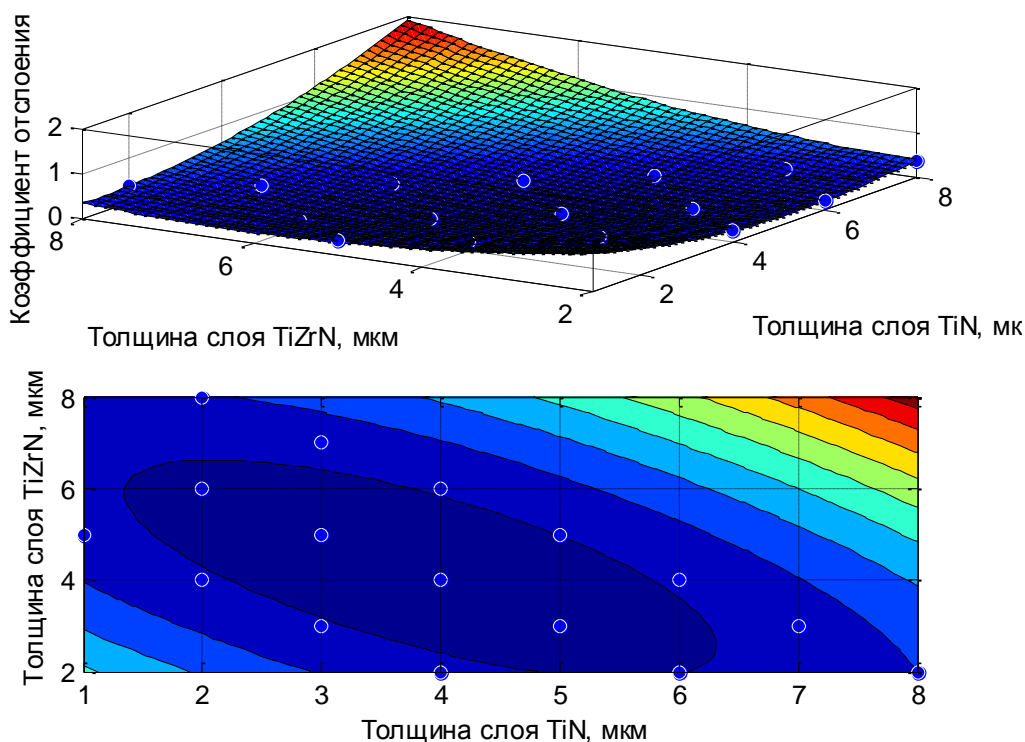


Рисунок 1 – Зависимости между коэффициентом отслоения K_d и толщиной слоев, мкм

Сопоставление механических свойств многослойных покрытий и однослойных TiCN, (Ti, Zr)N показывает, что их микротвердость отличается незначительно, в то время как прочность сцепления существенно различна. Так коэффициент отслоения K_d покрытия TiN-TiCN в 2,5 раза ниже по сравнению с однослойным покрытием TiCN, а TiN-(Ti, Zr)N – в 12 раз по сравнению с покрытием (Ti, Zr)N.

ЛИТЕРАТУРА

1. Табаков, В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента / В. П. Табаков. – М. : Машиностроение, 2008. – 311 с.

УДК 621.702

Гурченко П.С. д.т.н., Булойчик И.А. м.н.с. Ковшик И.А. маг.
(БНТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФфуЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОГО УПРОЧНЕНИЯ

Способ термодиффузионного цинкования в порошковых насыщающих средах (ТДЦ) является актуальной альтернативой традиционным процессам антикоррозионной защиты на основе цинка за счет ряда специфических свойств формируемого на изделии защитного покрытия, а так же возможности совмещения с рядом операций термической обработки, что снижает затраты на дополнительную термическую и антикоррозионную обработку изделий из металла [1]. В связи с тем, что реализация технологий цинкования в цикле термического упрочнения детали может происходить в интервале температур от 350 до 700°C при использовании технологий ТДЦ для термически обработанных стальных деталей актуальным является вопрос сохранения эксплуатационных характеристик обрабатываемых изделий.

В этой связи были проведены исследования изменение прочности крепежа после окончательной термической обработки с последующим ТДЦ. Крепеж с классами прочности 5.8, 10.9 прошедший окончательную термическую обработку, оцинкованный способом ТДЦ, электролитическим цинкованием и без нанесения защитного покрытия подвергли испытаниям на разрыв (Рисунок 1).

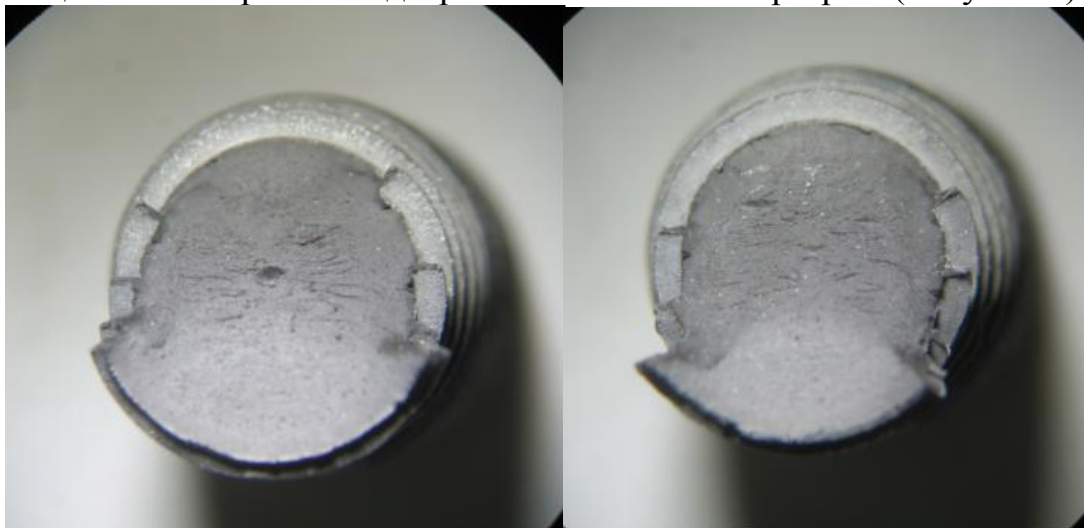


Рисунок 1 – Фрактография изломов крепежных элементов

Результаты испытания на растяжение, представленные в таблице 3, не выявили изменения эксплуатационных характеристик

диффузионно оцинкованного крепежа классов прочности 5.8 и 10.9. Не смотря на то, что прочностные параметры образцов с классом прочности 5.8 не соответствуют указанным, фактическое значение временного сопротивления для данной группы образцов, оцинкованных способом ТДЦ сопоставимо с данными временного сопротивления для образцов без защитного покрытия. Данный факт свидетельствует об исключении влияния температур реализации процессов ТДЦ на эксплуатационные характеристики изделий. Следует отметить, что с повышением температуры диффузионного цинкования свыше 420°C вероятность разупрочнения термически обработанного крепежа возрастает. В таблице 2 приведены сравнительные данные механических характеристик высокопрочного крепежа после диффузионного цинкования и модельного отжига при 450 °C [2].

Таблица 3 - Испытание высокопрочных болтов на растяжение

№ п/п	Вид обработки болта	Класс прочности	Временное сопротивление σ_b (Н/мм ²)
1	Закалка 850 °C + отпуск 560 °C + ТДЦ (420 °C) (1)	10.9	1110
2	Закалка 850 °C + отпуск 560 °C + ТДЦ (420 °C) (2)	10.9	1090
3	Закалка 850 °C + отпуск 560 °C + гальваника (1)	10.9	1120
4	Закалка 850 °C + отпуск 560 °C + гальваника (2)	10.9	1090
5	Закалка 850 °C + отпуск 560 °C	10.9	1090
6	Закалка 850 °C + отпуск 560 °C + ТДЦ (420 °C)	10.9	1120
7	Холодная штамповка + ТДЦ (420 °C) (1)	5.8	415
8	Холодная штамповка + ТДЦ (420 °C) (2)	5.8	425
9	Холодная штамповка (1)	5.8	420
10	Холодная штамповка (2)	5.8	430

В ходе испытаний для образцов с различными классами прочности подверженных термодиффузионному цинкованию (450 °C, 1 ч) и отпуску (450 °C, 1 ч) наблюдали снижение значений предела прочности σ_b и условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, что связано с активацией диффузионных процессов при дополнительном термическом воздействии и, как следствие, изменении структуры стали. Установлено, что для образцов с классами прочности вплоть до 8.8 снижение указанных характеристик не выходят за пределы

допустимых значений оговоренных соответствующей нормативно-технической документацией. Следует так же отметить, что при обработке деталей с различными габаритами и массой возможно изменение допустимого значения класса прочности изделия, подходящего для обработки способом термодиффузионного цинкования, что связано с изменением температурно-временных параметров процесса.

Таблица 2 - Результаты испытания на растяжение [2]

№	Наименование и обозначение изделия	σ_B ,	$\sigma_{0,2}$,	δ ,
Испытуемый образец - Болт М5, класс прочности: 4.6				
1	В сост. поставки	418	245	20
2	После модельного отжига 450 ⁰ С, 1ч	397,5	200	20
Продолжение Таблицы 2				
3	Цинкованный 450 ⁰ С, 1ч	402,2	210	20
Испытуемый образец - Болт М5, класс прочности: 8.8				
4	В сост. поставки	830,1	643,3	11
5	После модельного отжига 450 ⁰ С, 1ч	770,3	503,3	11
6	Цинкованный 450 ⁰ С, 1ч	780,5	546,7	11
Испытуемый образец - Болт М8, класс прочности: 9.8				
7	В сост. поставки	960,4	730	10
8	После модельного отжига 450 ⁰ С, 1ч	892,4	610	10
9	Цинкованный 450 ⁰ С, 1ч	908,3	640	10

При реализации процессов ТДЦ в качестве заключительных операций антикоррозионной обработки изделий прошедших окончательную термическую обработку, следует учитывать возможное изменение прочностных характеристик изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булойчик И.А. Термодиффузионное цинкование улучшаемых и пружинных сталей. Литье и металлургия / № 4, 2013 г. С. 121-125
2. В.М. Константинов, Булойчик И.А Особенности реализации процессов термодиффузионного цинкования при антикоррозионной защите термообработанных стальных изделий. 3-й Республиканский научно-технический семинар «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий»/ Минск. 2013, с 66-70.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ФОРМИРОВАНИЯ
ЦИНКОВЫХ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ НА СТАЛИ В
РАЗЛИЧНОМ СТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ**

Одним из альтернативных направлений в сфере получения защитных цинковых покрытий на стальных изделиях является способ термодиффузионного цинкования в порошковых насыщающих средах (ТДЦ) [1]. Преимущественной особенностью данного способа является возможность замены процессом ТДЦ ряда операций термической обработки деталей (отпуска), что ведет к снижению затрат на термическую и антикоррозионную обработку изделий. При формировании интерметаллидных слоев на основе цинка важное значение имеет структура стальной основы, на которой происходит диффузионное взаимодействие атомов насыщающего элемента и насыщаемой основы. В большинстве случаев при антикоррозионной обработке стальных изделий данным способом, формирование диффузионного слоя происходит на ферритно-перлитных структурах с низким содержанием легирующих элементов [2]. С учетом традиционного температурного интервала протекания процессов ТДЦ (380 – 420 °С), формирование диффузионного цинкового слоя на стальных изделиях возможно так же после закалки на мартенсит [3]. В этом случае процесс происходит в условиях распада пересыщенного твердого раствора (мартенсита).

Цинкованию подвергали образцы из стали 65Г в структурном состоянии перлит зернистый (состояние поставки проволоки из стали 65Г), мартенсит и отожженном состоянии при 830 °С, структурно соответствующему ферритно-перлитной смеси (Ф+П). Формирование слоя производили термодиффузионным цинкованием во вращающемся контейнере и в стационарных тиглях с применением порошковых насыщающих сред на основе чистого цинка без применения активаторов при различной длительности выдержки. С применением вращающегося контейнера длительность выдержки образцов составляла 30 и 50 минут. Длительность выдержки образцов с применением стационарных тиглей составляла до 2.5 часов. Толщина цинковых диффузионных слоев, полученных способом во вращающемся контейнере составляла порядка 20 мкм для каждого типа подложек (рисунок 1-3).

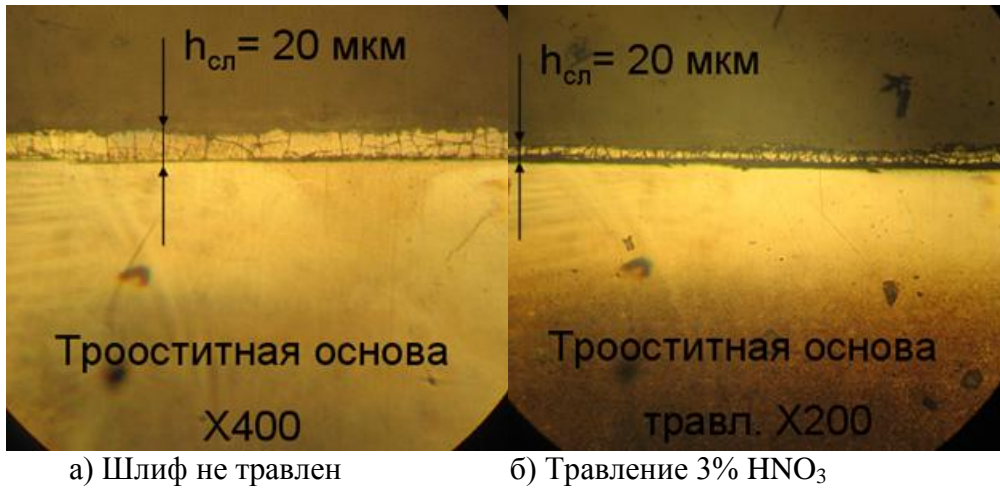


Рисунок 1 – Диффузионный цинковый слой, полученный на стали 65Г после закалки. Исходная структура стальной основы: мартенсит

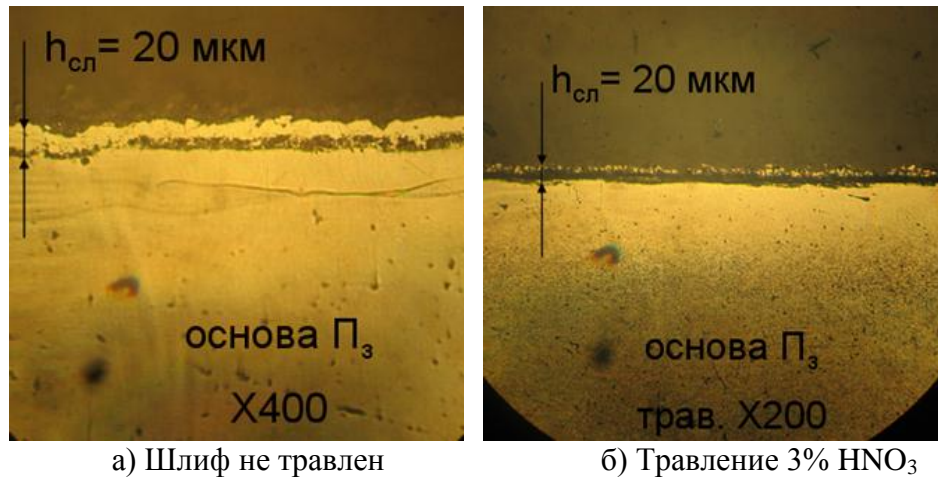


Рисунок 2 – Основа перлит зернистый. Цинкование 410 °С, 30 мин.

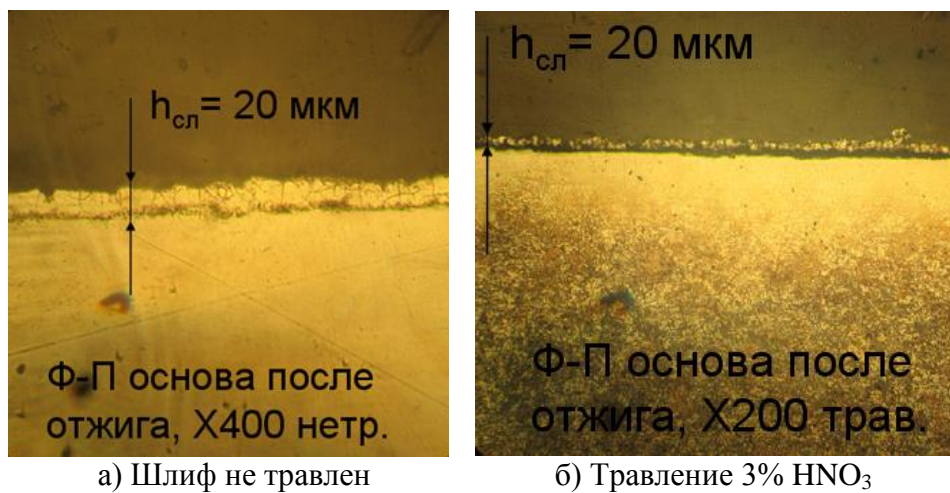


Рисунок 3 – Подложка Ф+П(пластинчатый). Цинкование 410 °С, 30 мин.

Повышение качества цинковых диффузионных слоев, сформированных на мартенситной подложке, отмечено только при формировании диффузионных слоев сравнительно небольшой толщины (20 мкм). Сравнительный анализ микроструктур цинковых диффузионных слоев большей толщины, полученных при цинковании в стационарных тиглях и увеличении времени выдержки до 2,5 часов не выявил различия в качестве формируемых диффузионных слоев на подложках различного типа (рисунок 5). Толщина диффузионных слоев, сформированных на ферритно-перлитной и мартенситной подложках составляла порядка 80 – 90 мкм.

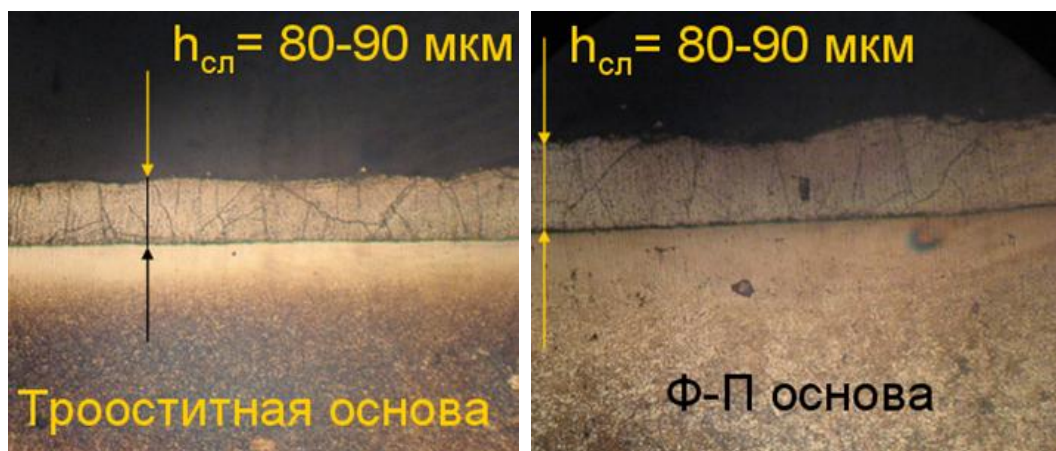


Рисунок 5 – Сравнение цинковых диффузионных слоев, сформированных термодиффузионным цинкованием в стационарных тиглях на мартенситной и ферритно-перлитной основах, X200

Отличительной особенностью диффузионно-оцинкованных образцов с мартенситной основой является увеличенная зона α -фазы, представленная на шлифе в виде слабо травящейся светлой полосы под цинковым диффузионным слоем (рисунок 6).

Увеличение зоны α -фазы для цинковых диффузионных слоев, сформированных на мартенситной основе связано с наличием большого количества дефектов структуры, характерных для мартенсита закалки и, являющихся дополнительными “путями” диффузии для атомов насыщающего элемента. Если принять, что α -фаза (твердый раствор цинка в железе) формируется одной из первых при формировании диффузионного цинкового слоя [3], то увеличение зоны α – фазы для мартенситной основы может быть связано с более активной диффузией (на большую глубину) атомов цинка в металлическую поверхность, за счет большей дефектности данной основы в сравнении с перлитной.

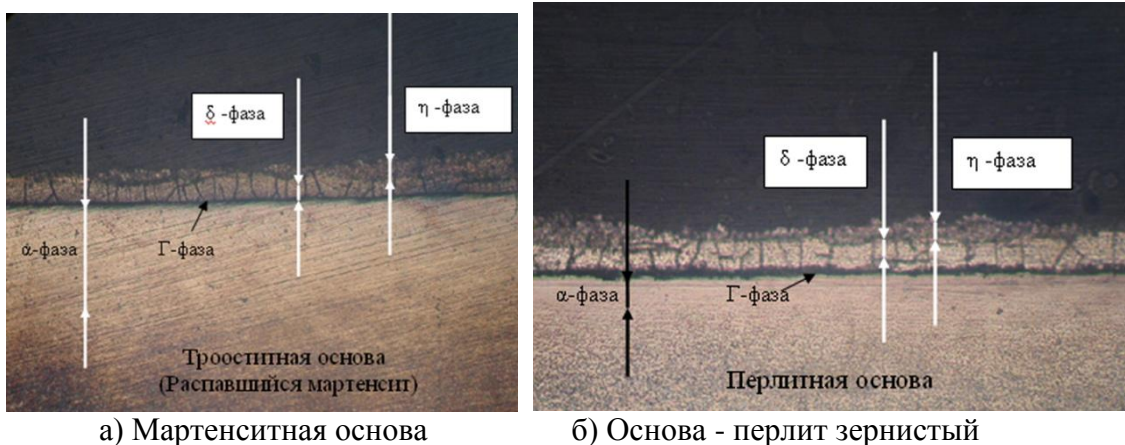


Рисунок 6 – Различие формирования зоны α -фазы для цинковых диффузионных слоев сформированных на мартенситной и перлитной основах, X 400

Таким образом, исходная структура стального изделия перед процессом цинкования может оказывать существенное влияние на характер формирования диффузионного слоя. Наличие мартенситной структуры стальной основы влияет на качество формирования цинковых диффузионных слоев толщиной не более 20 мкм. Для цинковых диффузионных слоев, сформированных на ферритно-перлитных и перлитных основах, характерна неравномерность формирования слоя по периметру среза шлифа, что может быть связано с более низкой активностью протекания диффузионных процессов на данном типе стальной основы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.В. Проскуркин, Н.С. Горбунов, Диффузионные цинковые покрытия, Москва, Металлургия 1972, 248с.
2. Н.И. Сотсков, Б.М. Жуков, Исследование физико-химических и технологических процессов при термодиффузионном цинковании // Промышленное и гражданское строительство 2009, №5 С. 28-31.
3. В.М. Константинов, И.А. Булойчик. Особенности реализации процессов термодиффузионного цинкования при антикоррозионной защите термообработанных стальных изделий. Материалы 3-го Республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий». Минск, 5-6 декабря, БГТУ 2013 г. С. 66-70.

М.А. Белоцерковский, доцент, д-р, техн. наук;
А.В. Сосновский, канд. техн. наук;
А.Н. Григорчик; А.С. Прядко; А.Е. Черепко
(ОИМ НАН Беларуси, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ЗАМЕНЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ ГИПЕРЗВУКОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ

Введение. Эффективность работы технологического оборудования предприятий перерабатывающей, деревообрабатывающей, химической отраслей промышленности, металлообрабатывающих автоматических линий, комбинированных дорожных и погрузочно-разгрузочных машин во многом зависит от качества, надежности и технических характеристик элементов гидравлических систем.

Гидравлические приводы включают направляющую гидроаппаратуру, регулирующую гидроаппаратуру, вспомогательные элементы, исполнительные механизмы (гидроцилиндры, гидродвигатели, электрогидравлические шаговые приводы и другую гидравлическую аппаратуру). В процессе их эксплуатации изменяются показатели, характеризующие работу основных агрегатов: насосов, распределительных устройств, силовых цилиндров. Такие изменения показателей являются результатом изнашивания узлов и сопряжений, нарушения герметичности уплотнений. Так, например, понижение скорости подъема груза может быть следствием износа деталей силового цилиндра.

При изготовлении деталей гидравлических систем используют гальваническое хромирование узлов трения для обеспечения их высокой износостойкости и коррозионной стойкости. Штоки с поврежденной хромированной наружной поверхностью, контактирующей с уплотнительными элементами, обычно заменяют новыми, поскольку величина повреждений и износа превышает толщину гальванического хромового покрытия. При этом шток с поврежденным покрытием уходит на переплавку. Так же недостатком гальванического хромирования является наличие высокотоксичных отходов. В связи с этим стоит актуальной проблема замены гальванического хромирования другим высокопроизводительным методом, позволяющим получать коррозионностойкие покрытия большей толщины (0,05 – 3 мм) с минимальным загрязнением окружающей среды.

В настоящее время широкое распространение получили методы плазменного и высокоскоростного напыления, которые позволяют наносить высокоплотные и коррозионностойкие покрытия на различные детали машин. Однако, недостатками данных процессов являются низкая производительность, значительные затраты на реализацию, а так же высокая стоимость присадочного материала и оборудования.

Технология гиперзвуковой металлизации. Наиболее перспективным способом получения покрытий, вместо гальванического хромирования, является гиперзвуковая металлизация (ГМ) (рисунок 1). Нанесение покрытий данным способом осуществляется путём распыления расплава, полученного в результате плавления двух проволок электрической дугой, возникающей при пропускании через проволоку электрического тока. Распыление расплава осуществляется с помощью высокоскоростной струи продуктов сгорания воздушно-пропановой смеси. Главной отличительной особенностью ГМ является наличие малогабаритной высокоэффективной камеры сгорания воздушно-пропановой смеси, сверхзвуковая струя которой имеет на выходе скорость 1500 м/с при температуре 1850 °С. Это позволяет частицам расплавленного металла разогнаться в потоке до 500 м/с и формировать покрытие, имеющее плотность и прочность сцепления в 2 – 3 раза выше, чем при традиционной электродуговой металлизации. Такие отличительные особенности процесса ГМ позволяют получать высокоплотные покрытия с пористостью 1 – 5% и прочностью сцепления 40–60 Мпа [1].

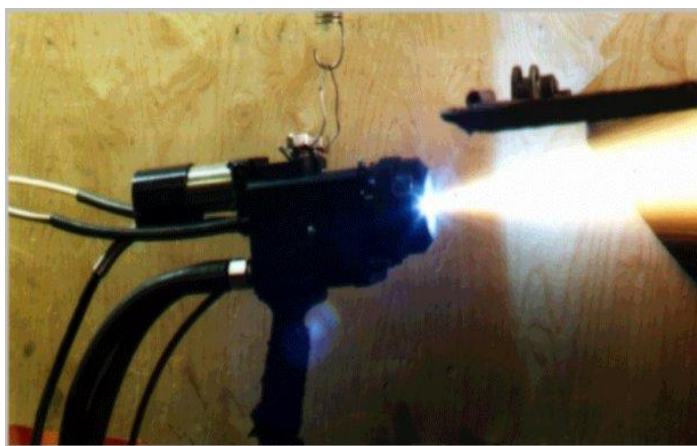


Рисунок 1 – Установка АДМ-10 в процессе напыления стальной проволоки

Выбор присадочного материала. Анализируя условия эксплуатации изделий с гальваническим покрытием из хрома было установлено, что для его замены напылением необходимо

использовать материал на основе железа, который имел бы ориентировочное содержание углерода от ~ 0,32 масс. % и хрома от ~ 17,0 масс. %, такое сочетание легирующих элементов должно обеспечивать необходимый уровень микротвердости, износостойкости и стойкости к коррозионному разрушению. В настоящее время данным параметрам соответствуют порошковые проволоки, предназначенные для дугового напыления покрытий на детали узлов трения, работающих в условиях интенсивного изнашивания и в присутствии агрессивных сред. На рынке РФ порошковая проволока для дугового напыления представлена двумя фирмами Welding Alloys (Англия), Castolin Eutectic (Швейцария). Характеристики проволок, взятые из рекламных проспектов, представлены в таблице 1 [2, 3]. Из таблицы видно, что представлено два типа проволок: на железной, никелевой и кобальтовой основе. При этом имеется значительное количество различных легирующих элементов.

Таблица 1 – Проволока для термического распыления фирм Welding Alloys и Castolin Eutectic диаметром 1,6 мм

Марка проволоки	Химический состав, весовые %. Fe - остальное										Твердость после наплавки
	C	V	B	Mn	Si	Cr	Ni	W	Al	Mo	
CHROMECORE420	0.3			1.0	1.0	13.0					50 HRC
ALCORE 85 15							85.0		15.0	6.0	-
ALCORE 89 6 5							89.0		5.00		-
HARDSPRAY HB4	5.0		1.3	1.2	0.3	27.0					-
HARDFACE NICARBW	Наплавленный металл – композит с частицами карбида вольфрама в Ni-B-Si-матрице										45 HRC
HARDFACE HC	5.0			1.3	1.5	27.0					61 HRC
ROBODUR K AR	1.1	1.1		0.4	0.25	5.0		2.2		7.6	60 HRC
EuTronic Arc 532	3.5			0.8	1.2	30					-
EuTronic Arc 502	4		1	0.8	1.5	18					-

Для обеспечения необходимого уровня свойств покрытия, можно выбрать следующие типы проволок для изготовления экспериментальных образцов: EuTronic Arc 532 (Castolin Eutectic), EuTronic Arc 502 (Castolin Eutectic Arc 502), ПП - 30X20МН (НПФ Элна). Данные марки проволок содержат высокое количество углерода, обеспечивающего необходимую твёрдость, а так же хрома, необходимого для обеспечения достаточной коррозионной стойкости. Помимо этого присутствуют бор, кремний и марганец,

препятствующие выгоранию вышеуказанных элементов в процессе распыления.

Исследование покрытий полученных гиперзвуковой металлизацией из порошковых проволок. Для нанесения покрытий был разработан технологический процесс, включающий предварительную подготовку поверхности дробеструйной обработкой и последующее напыление покрытия. Были определены технологические режимы гиперзвуковой металлизации. Покрытие толщиной 1,5 мм наносилось на образцы из низкоуглеродистой стали при давлении воздуха 4 атм., давление пропана 4,5 атм., напряжение дуги 30 В, дистанция напыления 120 - 150 мм.

Проводился металлографический и рентгеноструктурный анализ покрытий, а также измерение их твердости.

Рентгеновская съемка осуществлялась на дифрактометре «ДРОН-3», в монохроматизированном (CoK_α) излучении. Запись дифракционных линий осуществлялась в режиме сканирования. Шаг сканирования – $0,1^\circ$, время набора импульсов в точке 10 сек.

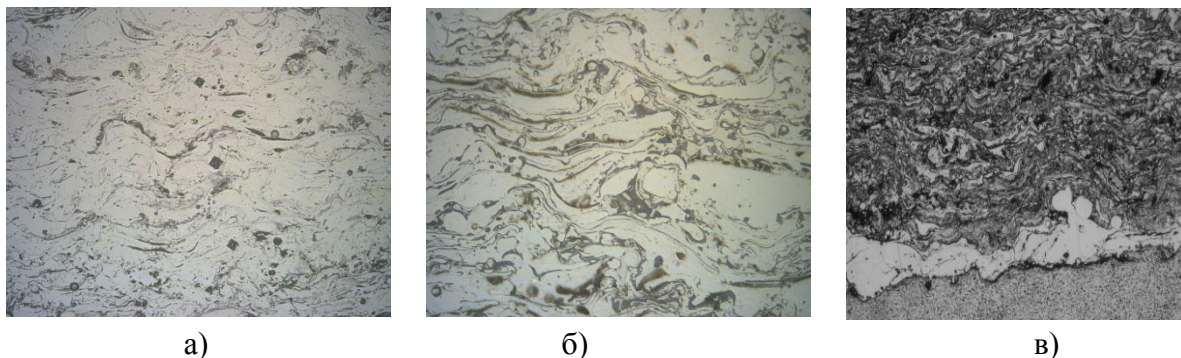


Рисунок 2 - Микроструктура покрытий полученных гиперзвуковой металлизацией из проволоки: а) Castolin EuTronic Arc 532; б) Castolin Eutectic Arc 502; в) ПП - 30X20МН. (X 500)

Металлографические исследования полученных покрытий показали, что фазовый состав покрытий включает: α -фазу (мартенсит), γ -фазу (аустенит), окислы Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (в следах) и Cr_2O_3 (в следах) (рисунок 2).

Так же имеется карбид хрома вида Cr_3C_2 в покрытиях из проволок марки Castolin Eutectic Arc 532, Castolin Eutectic Arc 502. Твердость покрытий, находилась в пределах Castolin Eutectic Arc 532 – 450 ... 490 HV 10; Castolin Eutectic Arc 502 – 550 ... 610 HV 10; ПП - 30X20МН – 410 ... 460 HV 10.

Исследования коррозионной стойкости проводились путём помещения образцов с покрытием в атмосферу раствора хлористого натрия при повышенной температуре. После чего определялось время

протекания коррозионных процессов в материале покрытия приводящих к образованию дефектов на подложке.

Результаты исследований показали, что наилучшей коррозионной стойкостью обладает покрытие из проволоки марки Castolin Eutectic 532, т.к. после 80 ч. испытаний признаков коррозии обнаружено не было.

При испытании покрытия из проволоки марки ПП – 30Х20МН были обнаружены признаки коррозии в виде окислов, однако сплошная коррозия покрытия отсутствовала.

Худшие результаты показали испытания покрытия из проволоки марки Castolin Eutectic 502. В процессе исследования были обнаружены признаки сквозной коррозии, что говорит о недостаточной стойкости, обусловленной, прежде всего, недостаточным содержанием хрома [4]. Это можно объяснить тем, что значительная часть хрома в материале проволоки находится в виде карбидов, что препятствует коррозионной стойкости.

Несмотря на удовлетворительные показатели коррозионной стойкости покрытия из проволоки Castolin Eutectic 532, её использование не всегда рентабельно из-за высокой стоимости (40 €/кг).

Помимо этого, наличие твёрдых включений в покрытии приводит к интенсивному изнашиванию контртела в узле трения, что вызывает необходимость частой замены сальников гидроцилиндра, в котором используются штоки с напыленным покрытием.

Исследование покрытий полученных гиперзвуковой металлизацией из высокохромистых монолитных стальных проволок. Исходя из предыдущих исследований, было принято решение использовать для ГМ высокохромистые монолитные стальные проволоки. Для работы были выбраны марки 40Х13 и 95Х18. Выбор данных марок стали обусловлен тем, что в них содержится большое количество хрома. В то же время сталь 95Х18 обладает коррозионной стойкостью в 3%-ном растворе поваренной соли и в воде.

Исследовались газотермические покрытия из проволочных сталей 40Х13 и 95Х18 (таблица 2), нанесенные методом гиперзвуковой металлизации при давлении воздуха 3,5 атм., давление пропана 3,7 атм., напряжение дуги 32 В, дистанция напыления 100 - 120 мм. Использовалась проволока диаметром 1,6 мм.

Образцы для структурно-фазовых исследований (10×6×5 мм) вырезались из пластин (100×50×6 мм), изготовленных из стали 45 с напыленными слоями из проволочных сталей 40Х13 и 95Х18. С целью повышения прочности сцепления покрытия с основой

наносился промежуточный слой напылением проволоки из сплава Х20Н80. Перед рентгеновской съемкой и измерением твердости проводилось шлифование образцов покрытий на наждачной бумаге с размером зерна 18 – 24 мкм.

Таблица 2 - Химический состав проволок из сталей 40Х13 и 95Х18

Марка проволоч ной стали	Концентрация элементов, мас. %									
	С	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	P	S	Cu	Fe
40Х13	0,36-0,45	12,0-14,0	0,60	0,20	0,80	0,80	0,025	0,030	0,30	основа
95Х18	0,9-1,0	17,0-19,0	0,60	0,20	0,80	0,80	0,030	0,025	0,30	основа

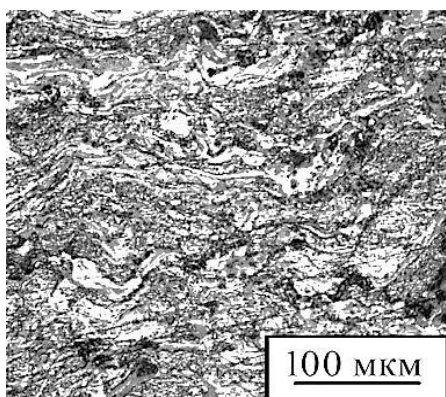
Проводился металлографический и рентгеноструктурный анализ покрытий, а также измерение их твердости.

Триботехнические испытания образцов покрытия проводились на трибометре АТВП. Испытания осуществлялись по схеме возвратно-поступательного движения контактирующих тел при средней скорости взаимного перемещения 0,1 м/с. Сравнительные испытания триботехнических свойств образцов проводились в режиме трения без смазочного материала (удельная нагрузка испытаний составляла $p=1,5$ МПа). При испытаниях использовалось контртело с размерами 90×40×5 мм, изготовленное из закаленной стали У8 (800 HV10). Измерение величины износа призматических образцов осуществлялось весовым методом с использованием аналитических весов АДВ-200М. Погрешность измерения массы образца составляла 0,05 мг. Испытания проводились до достижения 20000 циклов с промежуточными взвешиваниями. Путь трения составлял ≈ 1200 м.

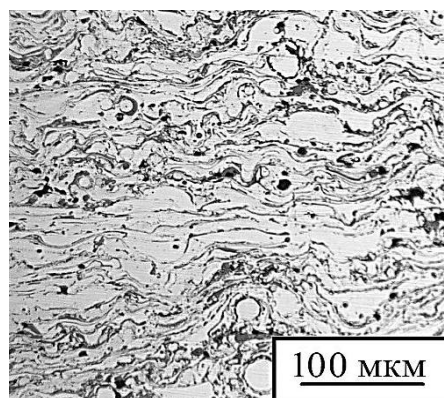
Измерения микротвердости по Виккерсу проводились на твердомере DuraScan 20 при нагрузке на индентор $P=25$ г (0,24 Н).

Напыленные покрытия имели толщину $\sim 1,6 \div 1,8$ мм. Микроструктуры полученных покрытий приведены на рисунке 3. В результате напыления формируется волнистая микроструктура с остаточной пористостью, не превышающей ~ 5 %, и повышенным содержанием оксидов на границах напыленных частиц. Гиперзвуковая металлизация, для которой характерна сверхзвуковая скорость полета расплавленных частиц (≈ 500 м/сек), приводит к формированию сравнительно плотного слоя с дисперсной структурой (рисунок 3).

Рентгеновские дифрактограммы от поверхностных слоев покрытий приведены на рисунке 4.



а)



б)

Рисунок 3 – Микроструктуры гиперзвуковых газотермических покрытий из сталей: а - 40X13, б - 95X18

Фазовый состав газотермического покрытия из стали 40X13 после механической шлифовки включает в себя: α -Fe (55 об.%), аустенит γ - Fe (11 об.%), оксиды Fe_3O_4 и FeO (34 об.%) (таблица 2). Гиперзвуковое газотермическое покрытие из стали 95X18 имеет следующий фазовый состав: α - Fe (7 об. %), γ - Fe (68 об. %), оксиды Fe_3O_4 и FeO (25 об. %).

Таблица 2 – Характеристики напыленных газотермических покрытий

Материал напыляемого покрытия	Фазовый состав	Твердость HV 10, кгс/мм ²	Интенсивность массового изнашивания $I_q \cdot 10^{-3}$, мг/м
40X13	α -Fe, γ -Fe, Fe_3O_4 , FeO	600	4,5
95X18	γ -Fe, α -Fe, Fe_3O_4 , FeO	350	1,1

Можно отметить, что после механической шлифовки в покрытии из стали 95X18, по сравнению с покрытием из стали 40X13, содержится большее количество γ -фазы, что связано с термической стабилизацией аустенита за счет повышенного содержания углерода в напыляемой стали 95X18, а также низкой скоростью охлаждения газотермического покрытия в процессе напыления. При этом необходимо иметь в виду, что напыление частиц многослойного покрытия происходит на разогретые частицы предыдущих слоев, имеющих температуру 100 - 200°C. Такие условия формирования покрытия, обеспечивают замедленное его охлаждение в интервале температур повышенной устойчивости аустенита, что способствует стабилизации остаточного аустенита в напыленном слое. Вследствие более низкой концентрации углерода в стали 40X13 по сравнению со сталью 95X18 мартенситное превращение в покрытии происходит

более полно. В связи с этим в покрытии из стали 40Х13 регистрируется относительно более низкое содержание остаточного аустенита по сравнению с покрытием из стали 95Х18. Вследствие этого покрытие из стали 40Х13 имеет значение твердости поверхностного слоя 600 НВ 10, а твердость гиперзвукового газотермического покрытия из стали 95Х18 составляет 350 НВ 10 (таблица 2).

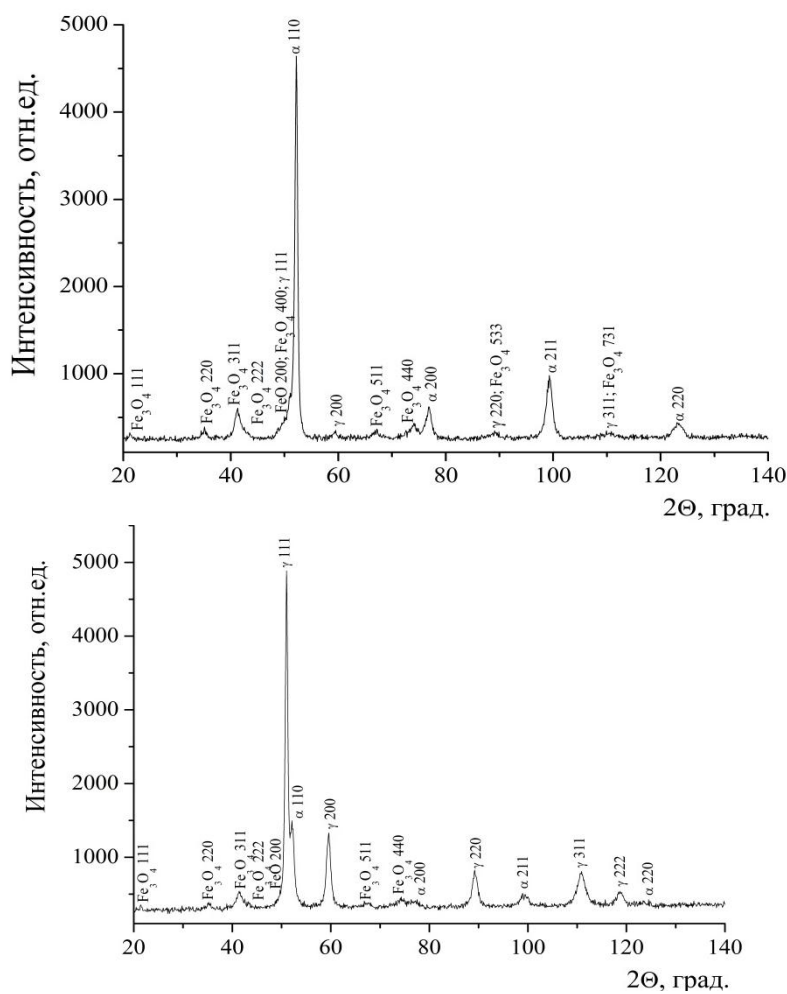


Рисунок 4 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoKα) от поверхностных

Результаты триботехнических испытаний представлены на рисунке 5 и в таблице 2. Для сравнения, на рисунке 2 так же представлены триботехнические испытания покрытия полученного методом гальванического хромирования толщиной 25 мкм.

Интенсивность массового изнашивания газотермического покрытия из стали 40Х13 составляет $I_q=4,5 \cdot 10^{-3}$ мг/м. Покрытие из стали 95Х18 характеризуется более высокой износостойкостью по сравнению с покрытием из стали 40Х13, и интенсивность массового

изнашивания составляет $I_q=1,1 \cdot 10^{-3}$ мг/м. Такая высокая износостойкость покрытия из стали 95X18 достигается за счет деформационно-активированного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в поверхностном слое в при трении. При этом на поверхности покрытия образуется тонкий слой с пониженным содержанием аустенита, характеризующийся высокой микротвердостью и износостойкостью. Увеличение микротвердости до 760 HV 0,02 наблюдается уже в начальной фазе трения, а после пути трения ≈ 1200 м микротвердость покрытия достигает 850 HV0,02. Такое же $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение и, соответственно, увеличение микротвердости в процессе трения, происходит в покрытии из стали 40X13, но с меньшей интенсивностью по сравнению с покрытием из стали 95X18, что связано с более низким содержанием углерода в стали 40X13.

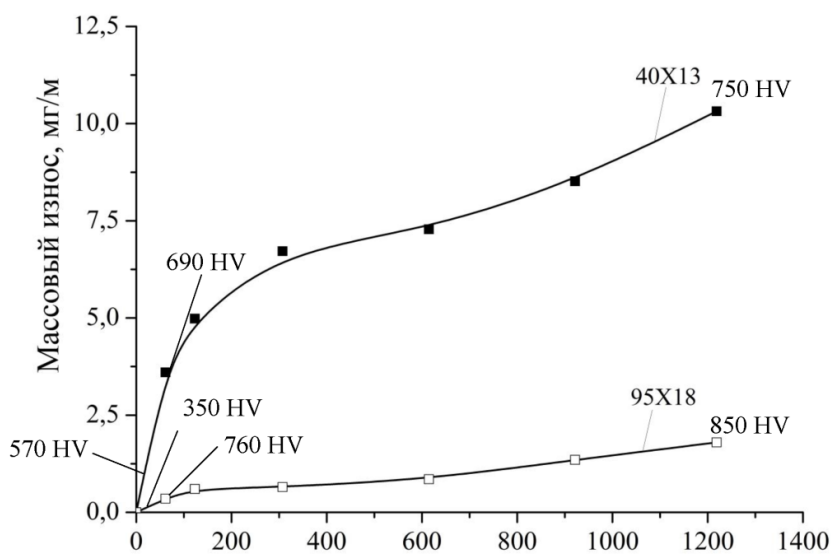


Рисунок 5 – Зависимость массового износа и микротвердости от пути трения для покрытий из сталей 40X13, 95X18

Заключение. Проведено исследование структурно-фазового состояния и трибомеханических свойств гиперзвуковых газотермических покрытий из порошковых проволок и высокохромистых коррозионностойких сталей 40X13 и 95X18. Газотермические покрытия из высокохромистых сталей содержат фазы: α -Fe, γ -Fe, Fe_3O_4 , FeO. Так же в покрытиях из порошковых проволок регистрируется фаза Cr_3C_2 . Показано, что покрытия из порошковых проволок приводят к интенсивному изнашиванию контр тела. Отмечено, что в механически шлифованном покрытии из стали 95X18 регистрируется повышенное количество γ -фазы (68 об.%), по сравнению с покрытием из стали 40X13 ($V_\gamma \approx 11$ об.%). Такое anomalно высокое количество аустенита в гиперзвуковом газотермическом покрытии из стали 95X18 связано с термической

стабилизацией γ -фазы в процессе охлаждения после напыления. Показано, что покрытие из стали 95X18 имеет твердость ~ 350 HV 10, а для покрытия из стали 40X13 значение твердости составляет ~ 600 HV 10. Отличие в уровнях твердости покрытий обусловлено различным количеством γ -фазы, содержащейся в покрытии. Износостойкость при сухом трении покрытия из стали 95X18 в ~ 4 раза выше износостойкости покрытия из стали 40X13, и более чем в 10 раз превосходит износостойкость покрытия полученного гальваническим хромированием. Высокая износостойкость покрытия из стали 95X18 достигается в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в поверхностном слое в процессе трения, приводящего к увеличению микротвёрдости до 850 HV 0,02.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что напылением покрытия из стали 95X18 методом гиперзвуковой металлизации можно заменить гальваническое хромирование. При этом триботехнические характеристики полученного покрытия будут соответствовать требуемому уровню свойств предъявляемого к изделию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоцерковский, М. А. Особенности и применение гиперзвуковой металлизации / М. А. Белоцерковский // Белорусская инновационная неделя «Состояние и перспективы совместных белорусско-польских исследований в области упрочняющих и биотехнологий» : научно-практический семинар. – 2011. – 16–17 ноября.
2. WA Cored Wires. Порошковые проволоки для наплавки и дугового термического напыления / Рекламный проспект, 2010. – 27 с.
3. Технологии ремонта и защиты от износа Castolin Eutectic / Рекламный проспект, 2010. – 85 с.
4. Акользин П. А. Коррозия и защита металлов теплоэнергетического оборудования. – М.: Энергоиздат, 1982. 304 с.

Е.В. Михедова¹, мл.н.с.; А.А. Черник¹, доц.;
И.М. Жарский¹, проф.; А.И. Лось²
(¹БГТУ, ²РУП «МТЗ», г. Минск)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ИЗ РАСТВОРА ВАННЫ УЛАВЛИВАНИЯ ПОСЛЕ СЕРНОКИСЛОГО МЕДНЕНИЯ

Одним из перспективных методов извлечения металлов из отработанных электролитов и промывных вод как по реализации в гальваническом производстве, так и в аппаратном исполнении является электролиз, который позволяет получать металлы в наиболее концентрированном виде и требует минимальных затрат энергии для их дальнейшей переработки [1,2].

Данный метод очистки имеет ряд преимуществ перед остальными способами: упрощенная технологическая схема при эксплуатации производственных установок; легкая автоматизация их работы; меньшие производственные площади, необходимые для размещения очистных сооружений; возможность обработки растворов без предварительного разбавления; не увеличение содержания стоков и уменьшение количества осадков после обработки [2].

Эффективность процесса существенно зависит от массопереноса, концентрации ионов металлов, процессов, протекающих при проработке, плотности тока, материала и вида электродов, наличия или отсутствия динамического режима, энергозатрат и других факторов [1–4].

В работе исследовалось влияние нестационарных токовых нагрузок на процесс извлечения ионов меди из модельного раствора ванны улавливания после сернокислого меднения следующего состава: H_2SO_4 – 50–60 г/дм³, CuSO_4 – 50–60 г/дм³. Импульсные режимы электролиза задавали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. В качестве катодов использовали медные пластины.

Кинетические характеристики процесса осаждения меди из разбавленных электролитов сформированы преимущественно перенапряжениями диффузии. Кроме того, в разбавленных электролитах на перенапряжение диффузии оказывает влияние поляризационное сопротивление, которое линейно зависит от плотности тока. В связи с этим для уменьшения удельных энергозатрат на процесс выделения меди необходимо элиминировать диффузионные ограничения посредством применения импульсного

электролиза. Для определения параметров импульсного электролиза была получена катодная поляризационная кривая осаждения меди (рисунок 1) из исследуемого раствора.

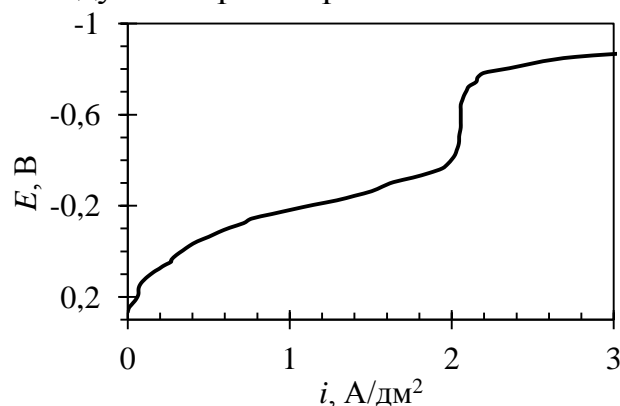


Рисунок 1 – Катодная поляризационная кривая осаждения меди из модельного раствора ванны улавливания

Осаждение меди характеризуется линейным ростом плотности тока при смещении потенциалов от стационарного 0,27 В, что вероятно связано с электрохимической природой замедленной стадии. Выход по току для меди при плотности тока 0,25 А/дм² достигает 75 %. Диффузионные ограничения процесса осаждения меди проявляются при потенциалах меньших –0,1 В (рисунок 1). При дальнейшем сдвиге потенциалов в электроотрицательную область наблюдается предельный ток в области потенциалов от –0,4 до –0,6 В, что сопровождается осаждением крупнокристаллических осадков переходящих в дендриты и порошкообразные отложения с выделением водорода.

Следует отметить, что все значение выхода по току мед в импульсном режиме электролиза при скважности 0,5 больше чем значения для стационарного электролиза при той же эффективной плотности тока (0,25 А/дм²). Это указывает на частичное исключение диффузионных ограничений осаждения меди при данных параметрах импульсного электролиза. Максимальное значение выхода по току меди достигает 98 % и наблюдается при длительности паузы 10 с (рисунок 2). Резкое падение выхода по току меди при длительности импульса 100 с связано с увеличением доли электричества, затрачиваемого на реакцию выделения водорода в условиях быстрого уменьшения концентрации ионов меди в приэлектродной области.

При уменьшении скважности импульса до 0,33 максимальное значение выхода по току наблюдается при длительности паузы 2 с (рисунок 3), что наиболее вероятно связано с ростом плотности тока в импульсе, и следовательно быстрым обеднением приэлектродного пространства ионами меди при больших временах паузы.

Следует отметить, что при извлечении меди с наложением импульсного тока при малых паузах (рисунок 3) выход по току меди имеет меньшее значение, чем в условиях стационарного электролиза при эффективной плотности тока $0,25 \text{ А/дм}^2$. Это может быть связано с тем, что катодная плотность тока в импульсе в 3 раза больше чем при стационарном электролизе.

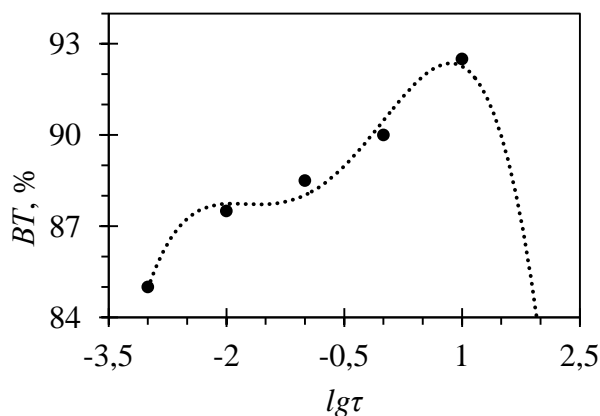


Рисунок 2 – Зависимость выхода по току меди от логарифма времени паузы при скважности импульса 0,5 ($i_{эф}=0,25 \text{ А/дм}^2$)

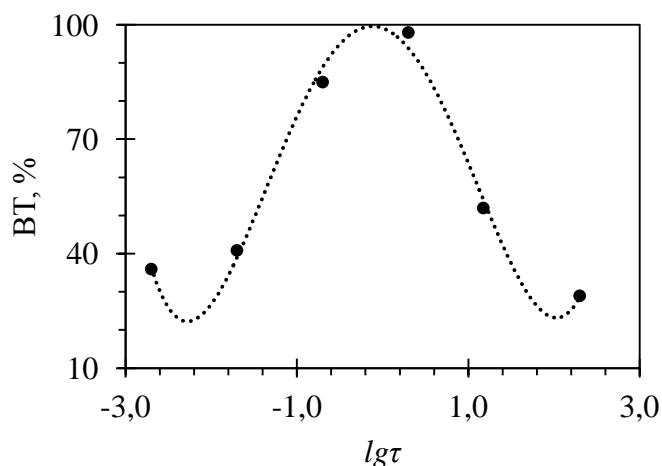


Рисунок 3 – Зависимость выхода по току меди от логарифма времени паузы при скважности импульса 0,33 ($i_{эф}=0,25 \text{ А/дм}^2$)

Использование скважности 0,165 при импульсном электролизе для исследованного электролита позволяет достичь выхода по току меди порядка 75 % при длительности паузы 5 с (рисунок 4), что сопоставимо с выходом по току в стационарном электролизе при данной эффективной плотности тока.

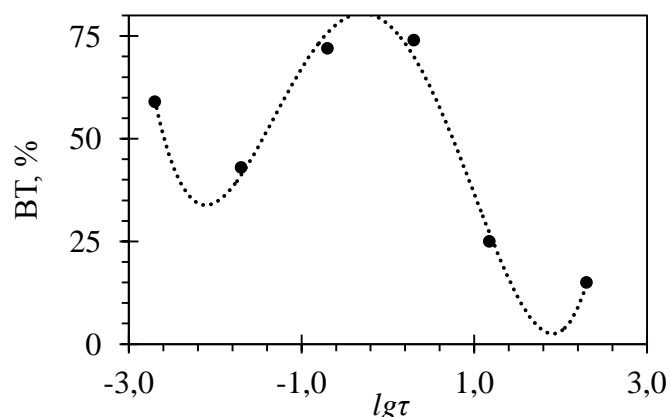


Рисунок 4 – Зависимость выхода по току меди от логарифма времени паузы при скважности импульса 0,165 ($i_{\phi}=0,25$ А/дм²)

Плотность тока в импульсе для скважности 0,165 приближается к значению предельного тока осаждения меди, что обуславливает малые величины выхода по току при больших и малых длительностях паузы.

Таким образом, с целью снятия диффузионных ограничений при восстановлении ионов меди в разбавленных растворах путем подбора параметров нестационарности установлено, что наилучшие результаты были достигнуты при использовании импульсного электролиза со скважностью 0,5 и временем паузы 10 с ($i_{эф} = 0,25$ А/дм²). Данные технологические параметры позволяют достичь выхода по току меди порядка 98 % для растворов из ванн улавливания после сернокислого гальванического меднения с содержанием ионов Cu^{2+} концентрацией 20 г/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. – М.: Глобус, 1998. 302 с.
2. Белобаба А.Г., Маслий А.И., Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И. Глубокое извлечение Cu и Zn из промывных растворов процесса хроматирования цинка // Гальванотехника и обработка поверхности. 2004. № 3. С.30–34.
3. Виноградова А.В., Кладити С.Ю., Виноградов С.С. Регенерация цинка из ванны улавливания после цинкования в сернокислом, цинкатном и аммиакатном электролитах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. № 2. С.49–56.
4. Виноградова А.В., Кладити С.Ю., Виноградов С.С. Регенерация меди из ванны улавливания после меднения из сернокислого электролита // Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т. 18. № 4. С. 49–56.

Е.В. Михедова¹, мл.н.с.; А.А. Черник¹, доц.;
И.М. Жарский¹, проф.; А.И. Лось²
(¹БГТУ, ²РУП «МТЗ», г. Минск)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ОТРАБОТАННОГО СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

Отработанные электролиты и сточные воды представляют собой сырье, содержащее различные цветные металлы, в том числе цинк, медь, которые не производятся в РБ, поэтому возврат металлов из отработанных электролитов и промывных вод позволяет решить проблемы ресурсосбережения и импортозамещения. Цветные металлы (Zn, Cu) могут быть извлечены в виде компактных соединений, порошкообразных металлов.

Одним из перспективных методов извлечения металлов из отработанных электролитов и промывных вод как по реализации в гальваническом производстве, так и в аппаратном исполнении является электролиз, который позволяет получать металлы в наиболее концентрированном виде и требует минимальных затрат энергии для их дальнейшей переработки.

При переработке отработанных рабочих растворов электролизом возможно снижение содержания экологически опасных ионов металлов в отработанных электролитах перед сбросом на очистные сооружения более чем в 10 раз. Электрохимическое извлечение металлов из промывных вод, позволяет довести концентрацию ионов металла до 0,1–0,5 г/л. Метод дает возможность обрабатывать стоки без их предварительного разбавления, не увеличивая солевой состав очищенных сточных вод, что позволяет снизить нагрузку на очистные сооружения. Переработка отработанных электролитов и промывных вод промышленных предприятий электролизом, позволяет вернуть в производство ценные продукты (извлеченные в виде компактного осадка металлы могут быть использованы повторно, например, в качестве материала анодов) [1].

Извлечение меди проводилось из отработанного раствора сернокислого меднения следующего состава: CuSO_4 – 100 г/л, H_2SO_4 – 34 г/л. В качестве вспомогательного электрода использовали графит.

На рисунке 1 представлены катодные поляризационные кривые из отработанного раствора сернокислого меднения на катодах различной природы, снятые в потенциостатическом режиме.

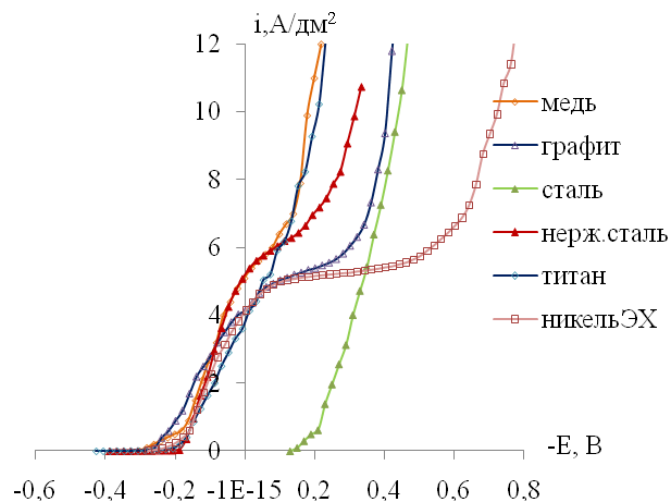


Рисунок 1 – Потенциостатические поляризационные кривые в исследуемом электролите на катодах различной природы

По мере наращивания площади металла медью потенциал электрода смещается в более электроотрицательную область и выходит на участок, которому соответствует предельный диффузионный ток. Дальнейшая поляризация электродов приводит к увеличению плотности тока вследствие выделения водорода. Однако поляризационная кривая электрода из углеродистой стали значительно отличается, что связано с химическим восстановлением меди на стальной поверхности вследствие значительной разности окислительно-восстановительных потенциалов этих двух металлов. Установлено, что наиболее подходящей плотностью тока для извлечения ионов Cu^{2+} является плотность тока до $4,5 \text{ A/dm}^2$ так как дальнейшее ее увеличение будет приводить к образованию рыхлых осадков меди из-за наличия предельной диффузионной области на поляризационных кривых.

При выборе материалов электродов учитывали следующие факторы:

- устойчивость и поведение данного материала в кислой среде;
- минимальное напряжение на электролизере;
- механическая прочность;
- стоимость материала.

На рисунке 2 представлены поляризационные зависимости катода из медной сетки в отработанном растворе сернокислого меднения в процессе извлечения меди, в качестве анода использовали ОРТА.

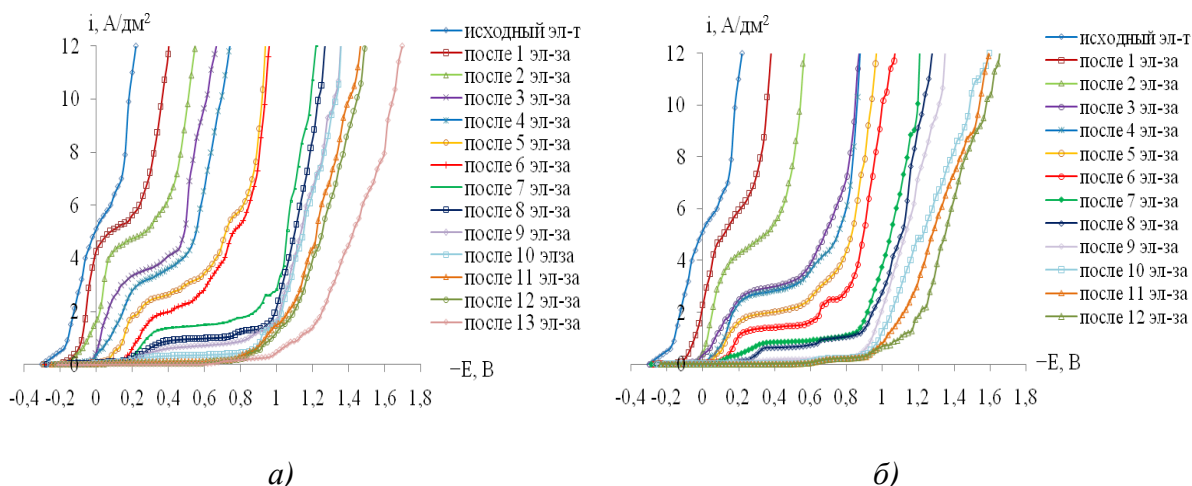


Рисунок 2 – Катодные потенциостатические поляризационные кривые, снятые в процессе извлечения меди с анодами различной природы: а) ОРТА; б) свинец

По мере извлечения в растворе уменьшается концентрация ионов меди, что приводит к уменьшению предельного диффузионного тока, осаждению рыхлых порошкообразных осадков и увеличению доли электричества, затрачиваемого на процесс выделения водорода. Данные поляризационных измерений позволили подобрать рабочие плотности тока на электролизере в процессе извлечения меди по мере уменьшения концентрации ионов в растворе.

Проработку электролита осуществляли циклами в гальваностатическом режиме при комнатной температуре. Время проработки рассчитывали для осаждения 1 г металла. Процесс вели при постепенном снижении плотности тока. Во время электролиза измеряли напряжение на ванне, по окончании каждой проработки рассчитывали выход по току и степень извлечения меди, количество пропущенного электричества, контролировали значение рН. Остаточную концентрацию ионов металла в исследуемом растворе определяли гравиметрическим и титрометрическим методами. В качестве катода использовалась медная сетка, в качестве вспомогательного электрода ОРТА и свинец, процесс проводили с перемешиванием.

По мере проработки отработанного сернокислого электролита меднения наблюдалось снижение выхода по току меди, что связано с уменьшением концентрации ионов меди в объеме раствора и увеличением скорости выделения водорода. Для поддержания приемлемого выхода по току металла и получения компактного осадка меди, плотность тока в процессе электролиза необходимо постепенно снижать. Среднее напряжение на ячейке в процессе

извлечения меди с анодами ОРТА составило 2,5–3,3 В, со свинцовыми анодами – 2,0–3,1 В.

При уменьшении концентрации ионов меди в растворе ниже 0,6 г/л происходит значительное уменьшение катодного выхода по току меди (рисунок 3). Таким образом, при уменьшении концентрации ионов меди в растворе ниже данного значения дальнейшая проработка раствора нецелесообразна.

Из зависимости, представленной на рисунке 4, также можно сделать вывод о нецелесообразности проведения процесса извлечения меди прямым электролизом из отработанного раствора сернокислого меднения при уменьшении концентрации ионов в растворе ниже 0,6 г/л.

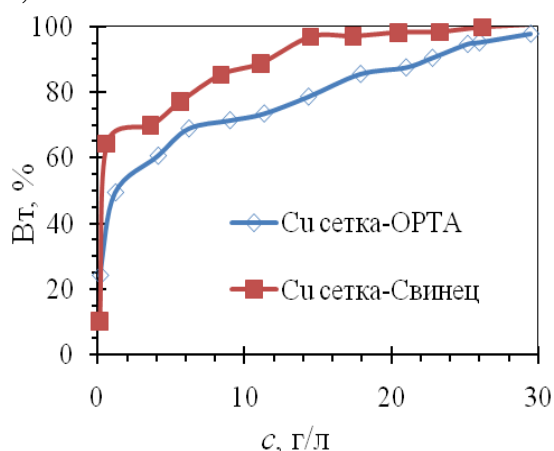


Рисунок 3 – Зависимость выхода по току меди от начальной концентрации в растворе

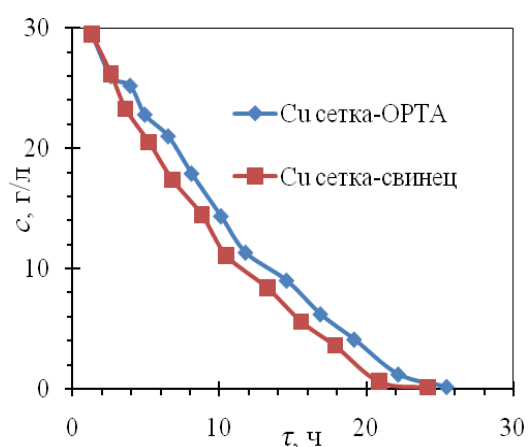


Рисунок 4 – Зависимость конечной концентрации ионов меди в отработанном растворе сернокислого меднения от времени его проработки

Установлено, что электрохимическое восстановление цинка целесообразно проводить до остаточной концентрации 0,6–1,2 г/л, далее использовать химическую доочистку раствора. Установлено, что применение в качестве катода медной сетки позволяет извлекать металл с высокой скоростью, при высоких значениях выхода по току, минимальных энергозатратах и максимальной эффективности.

ЛИТЕРАТУРА

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

УДК 621.357.7

И.И. Курило, доц., к.х.н., , Л.И. Хмылко доц., к.х.н.,
А.А. Черник, доц., к.х.н., И.М. Жарский, проф. к.х.н..
(БГТУ, г. Минск)

ВЫДЕЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ СТОКОВ ХИМИКО-ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Одновременно с усиливающимся загрязнением водных объектов при сбросе промышленных сточных вод происходит безвозвратная потеря больших количеств ценных компонентов, которые могут использоваться в повторных циклах. Прежде всего, это касается химико-гальванических производств, где интенсивность водопотребления и токсичность сбросов, содержащих тяжелые и цветные металлы, стоят на одном из первых мест. Гальванические производства, которые в принципе являются безотходными, так как основаны на транспортной электрохимической реакции, теряют в настоящее время около 1/3 неиспользуемых металлосодержащих компонентов, которые оказывают весьма негативное влияние на экосистему.

Основной причиной, затрудняющей внедрение в производство эффективных методов извлечения загрязняющих компонентов из сточных вод химико-гальванических производств, является их высокая стоимость, энерго- и материалоемкость. Наиболее перспективный с точки зрения экономики и экологии процесс водопользования должен рассматриваться как замкнутый водоресурсный цикл с минимальным забором свежей воды, что может быть достигнуто за счет использования комбинированных технологий очистки, в частности, прямого электролиза для регенерации, утилизации, очистки концентрированных металлосодержащих стоков, и последующего применения различных способов очистки разбавленных растворов (сорбции, электродиализа, ионного обмена, электро-, гальванокоагуляции) с целью снижения содержания металлов в растворах до экологически безопасной концентрации. Наиболее эффективными методами очистки разбавленных растворов электролитов являются сорбционные методы. В связи с этим разработка новых режимов электролиза и ионообменных материалов представляет несомненный интерес для изучения процессов извлечения из водных растворов катионов различных металлов.

В последнее время в качестве хемосорбентов наряду с гранулированными материалами применяются и волокнистые, которые обладают высокой скоростью и полнотой улавливания

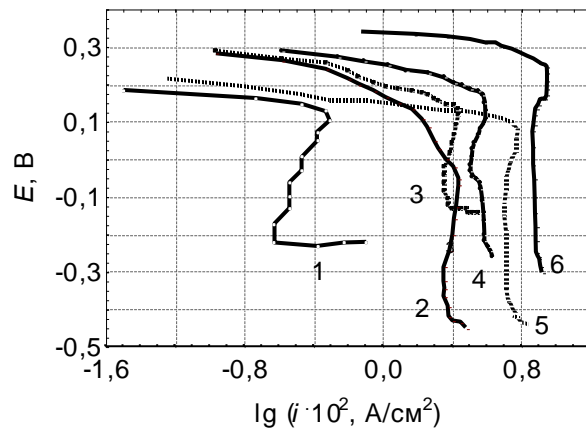
вредных веществ из водной среды. Одним из способов получения таких сорбентов является использование древесины как природного полифункционального ионообменника, предназначенного для поглощения ионов из водных растворов электролитов. В качестве основы для приготовления таких сорбентов могут быть использованы отходы деревообрабатывающих производств в виде измельченной древесины, а также лигнина и целлюлозы. Они имеют развитую внешнюю поверхность, удобную для использования форму, подобную частицам ионообменных смол, большое количество функциональных поверхностных групп, низкую стоимость. Изготовленные на основе древесных носителей, сорбционные материалы могут быть использованы для осуществления сорбционных процессов в жидких и газовых фазах.

В данной работе представлены результаты исследования процессов электрохимического выделения катионов меди из концентрированных растворов гальванопроизводств и сорбции катионов меди из разбавленных водных растворов сорбентами, полученными на основе фосфорилированной древесины.

Для изучения возможности применения электрохимического метода для очистки концентрированных стоков от ионов Cu^{2+} был использован метод прямого электролиза. В качестве катода использовали титан с гладкой поверхностью, который обеспечивает легкость съема катодного осадка, обладает высокой коррозионной стойкостью и длительным ресурсом работы. Объектами исследования являлись сернокислые электролиты меднения с максимальным содержанием ионов меди $30,0 \text{ г/дм}^3$.

В ходе поляризационных исследований установлено, что в сернокислом электролите при изменении концентрации ионов металла от $30,0$ до $2,5 \text{ г/дм}^3$ предельный ток осаждения на титановом электроде уменьшался от $0,092$ до $0,011 \text{ А/см}^2$ (рис.1), при этом максимальная скорость осаждения меди снижалась более чем в 10 раз изменялась (от 220 до $20 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{с)}$). Присутствие в электролите меднения комплексообразователей (аммиака, Трилона Б, хлорид-ионов) позволяет существенно интенсифицировать катодный процесс с получением более компактных осадков меди. Участие хлоридных комплексов одновалентной меди в катодном процессе объясняется их устойчивостью в солянокислых растворах. Так, рассчитанное значение константы реакции репропорционирования Cu^0 и Cu^{2+} с образованием CuCl составляет $6,26 \cdot 10^6$, а для комплексных ионов это величина еще выше. Поскольку электрохимический эквивалент одновалентной меди в два раза больше, чем для двухвалентной меди,

количество электроэнергии, затрачиваемой на единицу массы меди, будет в два раза ниже. При этом энергозатраты при осаждении меди снижаются на 20–30 %.



Состав фонового электролита – 1 М H_2SO_4 . Содержание ионов Cu^{2+} , г/дм³: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15,0; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 30.

Температура 25 °С. Скорость развертки потенциала 0,01 В/с.

Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые титанового электрода в сернокислых растворах меднения

Повышение температуры позволяет увеличить электропроводность электролита, что, в свою очередь, приводит к снижению удельных энергозатрат. Однако повышение температуры влечет за собой снижение катодного перенапряжения, что приводит к ухудшению качества катодного осадка, снижению катодного выхода по току и интенсификации химических процессов в прикатодной области. Перемешивание электролита способствует устранению диффузионных ограничений, выравниванию концентраций ионов металла в приэлектродных областях и в объеме электролита, уменьшению поляризации и, как следствие, ухудшению структуры катодного осадка.

Проведенные исследования показали, что процесс катодного извлечения меди из концентрированных стоков химико-гальванических производств целесообразно проводить при температуре 18–20 °С и плотности тока 0,5–2,5 А/дм². При этом минимальное содержание ионов меди в растворе может достигать 0,1 г/дм³. Однако более экономически обосновано проводить электрохимическую очистку исследуемых электролитов от ионов меди до концентраций 1,0–1,5 г/дм³. Это существенно позволяет снизить энергозатраты и выделять медь в виде компактных катодных осадков с достаточно высоким выходом по току.

Очистку разбавленных растворов до концентрации ионов меди, не превышающей ПДК, проводили с использованием сорбционных методов. Были получены сорбенты на основе древесины и целлюлозы, предназначенные для поглощения ряда катионов металлов в водных растворах электролитов. Основными стадиями процесса получения сорбента являются: пропитка древесины, лигнина и целлюлозы в фосфорилирующем растворе (состав: мочевины и фосфорная кислота при определенном их соотношении) и термообработка сорбента при 150–160°С в течение 60 мин.

Изучена сорбционная способность исследуемых материалов по отношению к катионам Cu^{2+} . Поглотительная способность сорбентов исследовалась в статических и динамических условиях. Сорбционные свойства синтезированных материалов по отношению к ионам меди изучались в водных растворах, содержащих 1,5 г/дм³ ионов Cu^{2+} . Установлено, что сорбционная емкость полученных материалов достаточно высока и близка к емкости промышленных катионообменников (2,0–3,5 мэкв/г) в зависимости от концентрации растворов. При этом содержание ионов Cu^{2+} снижается до 0,01–0,001 г/дм³.

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что электрохимический метод целесообразно использовать для извлечения ионов меди до содержания 1,0–1,5 г/дм³, а последующую очистку проводить с использованием сорбентов, полученных модифицированием природных материалов.

Проведенные исследования могут быть теоретической основой для разработки экологически безопасных комплексных комбинированных технологий очистки концентрированных и разбавленных вод химико-гальванических производств от ионов цветных металлов.

УДК 621.357

М.А. Лисинецкая, магистрант; А.В. Лихачева, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ОТРАБОТАННЫЕ ТРАВИЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ КАК СЫРЬЕВОЙ РЕСУРС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ

Согласно существующим прогнозам, запасов железных руд хватит на 150-200 лет при существующих темпах их использования. Исчерпание природных ресурсов обусловило необходимость поиска их альтернативных источников. К числу таких источников относятся отходы производства и потребления. Разрабатываемые технологии переработки и использования отходов позволяют повторно использовать ценные металлы.

В данной работе в качестве источника вторичного сырьевого ресурса рассматриваются отработанные травильные растворы, образующиеся в процессе травления изделий из черных металлов в гальваническом производстве. Изучаемая область их применения – получение железосодержащих пигментов разного цветового спектра.

Отработанные травильные растворы в зависимости от технологических параметров проведения процесса имеют переменный состав, что может неблагоприятно сказаться на получении пигмента заданного цвета. Для того чтобы уменьшить влияние этого фактора в работе проводилась корректировка отработанных травильных растворов с использованием отхода металлообработки – железных стружек. Скорректированный раствор использовали для получения пигментов следующих цветов: желтого, оранжевого, красного, коричневого и черного.

Получение пигмента желтого цвета, содержащего гетит (α -FeOOH), основано на обработке нагретого отработанного травильного раствора растворами аммиака и пероксида водорода, с последующим фильтрованием и промывкой от водорастворимых солей полученной суспензии и сушкой. Установлено, что на цвет пигмента влияет размер частиц, и он изменяется с его увеличением от зеленовато-желтого до коричневатого-желтого.

Оранжевый пигмент, содержащий лепидокрокит (γ -FeOOH) получен при осаждении соединений железа из отработанного травильного раствора раствором щелочи. После этого суспензию нагревали в течение короткого времени, быстро охлаждали и проводили окисление воздухом. После фильтрования, промывки и высушивания, полученный пигмент измельчали.

В качестве осадителя при получении пигмента черного цвета, содержащего магнетит (Fe_3O_4), использовали карбонат натрия

(Na_2CO_3). Полученную суспензию нагревали, а затем проводили окисление воздухом. Для увеличения скорости окисления к полученной суспензии добавляли хлорид цинка. Полученный пигмент выделяли из раствора, промывали и сушили.

Пигмент красного цвета, содержащий гематит (Fe_2O_3), получали двумя способами. Первый способ заключался в прокаливании пигментных масс, содержащих гетит и магнетит при $650\text{-}700^\circ\text{C}$. Второй способ предусматривал прокалывание предварительно дегидратированного железного купороса при 700°C .

Получение пигмента коричневого цвета, содержащего маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), проводили путем механического смешения пигментов желтого, красного и черного цветов.

Проверку качества полученных пигментных масс проводили на соответствие следующих показателей: укрупненность, рН водной суспензии, маслосодержание, массовая доля веществ, растворимых в воде.

На основании полученных данных, при сравнении характеристик качества пигментов, которые выпускаются в промышленности и пигментов которые были получены из отработанных травильных растворов, показано, что качество полученных железосодержащих пигментов практически полностью соответствует техническим требованиям. Это позволяет рекомендовать применение полученных пигментов в производстве цветных строительных материалов и изделий (искусственного камня, тротуарной плитки, черепицы), керамической глазури, для окрашивания пластмасс в массе, для приготовления красок, грунтовок, эмалей, предназначенных для отделки поверхностей внутри и снаружи помещений.

Таким образом, отработанные травильные растворы можно рассматривать как вторичное сырье, грамотное использование которого позволит не только окупить затраты на его сбор и переработку, но и снизить воздействие на компоненты окружающей среды. Последнее особенно актуально, поскольку в настоящее время на большинстве предприятий отработанные травильные растворы сбрасываются на локальные очистные сооружения, предназначенные для очистки промывных сточных вод гальванического производства, что нарушает их нормальную работу. Это также приводит к потере металлов, содержащихся в отработанных травильных растворах, к их накоплению в осадках сточных вод или рассеиванию в окружающей среде.

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук,
О. В. Кичкайло, науч. сотр.,
А. И. Позняк, мл. науч. сотр., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ И ПЕЧНЫХ ИЗРАЗЦОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Важнейшей задачей для повышения стабильности и экономической эффективности производства керамических материалов, в частности майоликовых изделий и печных изразцов является использование местного минерального сырья и техногенных отходов при изготовлении продукции. В качестве последних в настоящей работе исследованы осадки сточных вод, образующиеся в гальванических отделениях предприятий РУП «МТЗ», ЗАО «Атлант» и ОАО «БМЗ». Комплексная оценка вышеуказанных отходов (химический, минералогический и гранулометрический состав), включая токсикологическую оценку, показала, что они могут найти широкое применение в производстве различных силикатных материалов, что связано с близостью основных характеристик осадков сточных вод к природному сырью.

В связи с этим разработаны составы сырьевых композиций для изготовления печных изразцов, в которых исследуемые осадки сточных вод вводились взамен легкоплавкой глины месторождения «Лукомль» (Витебская обл., Республика Беларусь) в количестве от 3 до 18 %¹.

Эффективность использования гальванических шламов оценивалась преимущественно по показателям теплопроводности экспериментальных образцов, поскольку печные изразцы применяют для облицовки каминов и печей отопления с целью аккумуляции теплоты и более равномерной ее передачи в помещение.

На рисунке 1 приведена зависимость коэффициента теплопроводности образцов изделий, полученных при температуре обжига (950±5) °С, от вида и количественного содержания гальванических шламов.

Анализ данных, приведенных на рисунке 1, свидетельствует о нелинейной зависимости коэффициента теплопроводности экспериментальных образцов от вида и количественного

¹ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

содержания шламов.

Установлено, что введение шламов АТЛАНТ и БМЗ до 9 % вызывает снижение теплопроводности материала, при дальнейшем росте содержания отходов показатели теплопроводности повышаются. Следует отметить, что введение шлама МТЗ вызывает монотонное повышение значений коэффициента теплопроводности образцов вследствие активного спекания компонентов массы.

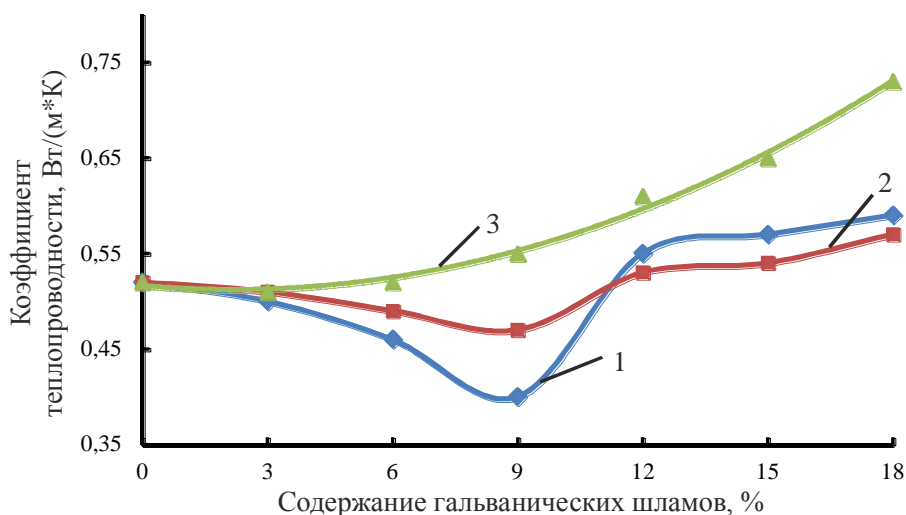


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента теплопроводности образцов от содержания шлама АТЛАНТ (1), БМЗ (2) и МТЗ (3)

Результаты проведенного рентгенофазового анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии показали, что в составе шлама БМЗ диагностируются дифракционные максимумы гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), при этом также отмечается наличие неявных максимумов карбоната кальция. В гальваническом шламе АТЛАНТ оксид кальция полностью связан в форме карбоната. Вышеприведенные отличия обусловлены особенностями технологического процесса очистки сточных вод. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что именно диссоциация карбоната кальция, присутствующего в составе шламов, является причиной высокой величины пористости образцов (27–35 %) и, соответственно, низких значений теплопроводности. Это обуславливается невысокой проводимостью воздуха, который заполняет воздушные прослойки пор, создавая эффективный барьер на пути теплового потока.

Поскольку печные изразцы эксплуатируются в режиме «нагрев–охлаждение», проведено изучение температурного коэффициента линейного расширения, результаты которого показали, что введение в сырьевые композиции гальванических шламов в исследуемом

количественном диапазоне приводит к некоторому повышению их значений, которые составляют $(5,98-7,13) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Однако эти значения обеспечивают требуемую согласованность черепка с глазурными покрытиями, что обуславливает высокую термостойкость готового изделия и, соответственно, повышают срок их эксплуатации.

Установлено, что введение в сырьевые композиции отходов гальванических производств ОАО «Атлант» в количестве 9 % способствует формированию пористой структуры материала, что обуславливает пониженные значения теплопроводности печных изразцов, улучшает их эксплуатационные характеристики и обеспечивает утилизацию осадков сточных вод гальванических производств.

Для получения образцов майоликовых изделий использовалась глина месторождения «Гайдуковка» (Минская обл., Республика Беларусь) и один из рассмотренных выше осадков, содержание которого варьировали от 3 до 18 % с шагом 3 %. Опытные образцы изготавливались по технологии пластического формования со шликерной подготовкой массы и последующим обжигом в электрической печи в температурном интервале $(900-1000) \pm 10 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Синтезированные образцы характеризовались отсутствием деформации и черной сердцевины. Окраска черепка однотонная и имеет однородную структуру на изломе. Введение в состав массы гальванических отходов способствовало усилению окраски черепка и получению художественной керамики широкой цветовой гаммы: от бежево-розовых и кремово-оранжевых (осадки Атлант и БМЗ) до красно- и рыже-коричневых (осадок МТЗ) с различными оттенками, яркостью и насыщенностью тона.

При изучении физико-химических характеристик синтезированных материалов для получения майоликовых изделий установлено, что введение в составы масс отходов Атлант, БМЗ и МТЗ оказывает разрыхляющее действие на их структуру. Это отражается в ухудшении показателей спекания: наблюдается рост водопоглощения с 16,0 до 31,1 % и пористости с 33,4 до 44,5 %, соответственно понижение значений плотности от 1740 до 1515 кг/м^3 и усадки – от 6 до 4 %. Зависимости прочности образцов при изгибе показывают, что при увеличении концентрации вводимых добавок (до 18 %) ее значения монотонно снижаются от 7,1 до 3,3 МПа.

При температурах обжига 900–1000 $^\circ\text{C}$ все опробованные добавки не оказывают интенсифицирующего действия на спекание материалов. В этом случае повышение пористости образцов обусловлено, очевидно, увеличением в составах масс количества компонентов с небольшой насыпной массой (порошки осадков),

являющихся практически инертным наполнителем и не участвующих в спекании. Значения термического коэффициента линейного расширения опытных образцов находятся в интервале $(6,2-7,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и хорошо согласуются с ТКЛР глазури, используемой для майоликовых изделий, что обеспечивает требуемую термическую стойкость готового керамического изделия и прочность сцепления основы с глазурным покрытием.

Рентгенофазовым анализом установлено, что качественный состав исследованных материалов практически идентичен и представлен анортитом ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), кварцем ($\alpha\text{-SiO}_2$), магнетитом (Fe_3O_4) и гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Причем, у материалов с добавками отходов содержание анортита максимально. Это, по-видимому, ухудшает спекание масс из-за интенсивного связывания значительной части ионов алюминия и кварца, необходимых для образования расплава. Электронно-микроскопическими исследованиями обнаружена близость строения образцов. Структура материалов с использованием отходов представлена агрегатами аморфизированных глинистых компонентов сложного состава, стекловидной фазой и порами. Наблюдаются единичные кристаллы правильного габитуса, преимущественно призматические, различных размеров – от 0,8 до 6 мкм. Поры в массах преимущественно округлые, реже вытянутые, сообщающиеся друг с другом через узкие соединительные каналы. Размер пор составляет 0,5–15 мкм.

В результате промышленной апробации разработанных майоликовых масс в производственных условиях ОАО «Белхудожкерамика» установлено, что при введении в составы масс промышленных отходов Атлант, БМЗ и МТЗ обеспечивается формирование бездефектного глазурного и акрилового покрытий. Глазурованные образцы составов с содержанием отходов до 6 % характеризуются водопоглощением 15,8–17,2 %, что соответствует требованиям СТБ 841–2003 для майоликовых декоративных изделий. Водопоглощение глазурованных образцов с максимальным количеством осадков (18 %) находится в интервале 21,5–24,7 %. При декорировании образцов акриловыми красками их водопоглощение составляет 21,6–29,1 %. Это позволяет рекомендовать указанные составы для изготовления скульптур и лепных изделий декоративного назначения.

Таким образом, проведенные исследования показали реальную возможность использования гальванических осадков сточных вод, образующихся на ЗАО «Атлант», РУП «БМЗ» и РУП «Минский тракторный завод», в составах сырьевых композиций для получения печных изразцов и майоликовых декоративных изделий.

УДК 667

А.Л. Шутова, доц., канд. техн. наук;
Н.Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук;
Е.Н. Сабадаха, ассист., канд. техн. наук; Е.И. Хованская, студ.
(БГТУ, г. Минск)

МОДИФИКАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ АЛКИДНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОКРАСКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ И СООРУЖЕНИЙ

В настоящее время весьма актуальными являются исследования, связанные с модификацией лакокрасочных материалов наноразмерными добавками. Поэтому в работе изучено влияние углеродных нанотрубок, полученных путём каталитического синтеза в псевдооживленном слое (УНТ1), и активированных и неактивированных углеродных нанотрубок (УНТ2), полученных в плазме высоковольтного разряда, на время высыхания, физико-механические (твёрдость, адгезия, прочность при ударе) и защитные свойства (стойкость к статическому воздействию воды и растворов хлористого натрия) алкидных грунтовок различных марок и производителей Ecol GF-021 (MAV, Республика Беларусь), Metalgrund (Alpina, Республика Беларусь), Belakor (MAV, Республика Беларусь), Urekor S (Sniezka, Республика Польша). Углеродные нанотрубки в алкидные грунтовки добавляли в количестве 0,005%, 0,01% и 0,1% от массы лакокрасочного материала с учетом сухого остатка в виде суспензий в растворителе.

В ходе исследований разработана методика введения углеродных нанотрубок в пигментированные лакокрасочные материалы, заключающаяся в предварительном диспергировании их в растворителе в ячейке ультразвуковой ванны Bandeline Sonorex в течение 15 мин с последующим смешением в течение 20 мин на лабораторном диссольвере DISPERMAT®CA с помощью фрезерной мешалки при скорости 2000 об/мин.

Модифицированные лакокрасочные композиции наносили пневмораспылением на стандартные подложки: стеклянные пластины специального назначения размером 90×120 мм и толщиной 1,2 мм (ГОСТ 683); пластины из стали марок 08 кп или 08 пс (ГОСТ 16523) размером 70×150 мм и толщиной 0,8–1,0 мм. Формирование покрытий осуществляли в естественных условиях при (20±2)°С. Через 2 сут после нанесения определяли физико-механические свойства покрытий (твёрдость по маятниковому прибору типа ТМЛ маятник А (ГОСТ 5233), прочность при ударе (ГОСТ 4765), адгезия методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140)), через 10 сут – стойкость к статическому воздействию агрессивных сред по ГОСТ 9.403. В таблице 1 представлены свойства исследуемых алкидных грунтовок и

физико-механические и защитные свойства лакокрасочных покрытий на их основе.

Таблица 1 – Свойства алкидных грунтовок и покрытий на их основе

Наименование показателя	Марка грунтовки			
	Ecol ГФ-021	Metalgrund	Belakor	Urekor S
Цвет покрытия	красно-коричн.	белый	серый	белый
Степень перетира, мкм, не более	40	30	30	30
Условная вязкость по ВЗ-4 при (20±0,5)°С, с, не менее	147	160	91	129
Укрывистость высушенной пленки, г/м ² , не более	56,7	59,67	66,07	76,87
Укрывистость невысушенной пленки, г/м ² , не более	91,8	81,08	124,6	114,7
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	61,7	73,6	53	67
Твердость по маятниковому прибору типа ГМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,32	0,26	0,38	0,13
Адгезия методом решетчатых надрезов (4-х балльная шкала), балл, не более	1	3	1	3
Адгезия методом решетчатых надрезов с обратным ударом, см, не менее	5	5	10	5
Прочность при ударе (У-2М), см, не менее	100	10	60	50
Стойкость к статическому воздействию при (20±2)°С, сут., не менее				
– воды	1	8	4	2
– 0,5% раствора NaCl	1	4	4	2
– 3% раствора NaCl	1	4	4	2

Примечание: толщина лакокрасочных покрытий 24–40 мкм

При модифицировании грунтовок Ecol ГФ-021 (MAV), Metalgrund (Alpina) УНТ1, продиспергированными в ксилоле, изменений в свойствах покрытий выявлено не было. Добавление УНТ1 в ксилоле в количестве 0,01 и 0,1% к грунтовке Belakor (MAV), привело к увеличению прочности покрытий при ударе до 90 и 100 см соответственно, по сравнению с немодифицированными – 60 см. Добавление УНТ1 в ксилоле к грунтовке Urekor S (Snieszka) в исследуемых количествах (0,005, 0,01, 0,1%) привело к повышению твердости с 0,13 отн. ед. до 0,14, 0,16, 0,17 отн. ед. соответственно (что составляет увеличение на 5, 20 и 30%). На грунтовке Belakor (MAV, Республика Беларусь), которая обладает наилучшим комплексом физико-механических свойств, дополнительно исследовано влияние наноразмерных трубок при предварительном диспергировании их в полярных растворителях, таких как ацетон, циклогексанон, бутанол-1, этилцеллозольв (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние полярности растворителя и УНТ1 на свойства лакокрасочных покрытий на основе грунтовки Belakor

Наименование показателя	Растворитель / концентрация УНТ1, %									
	о-ксилол		ацетон		циклогексанон		бутанол		этилцеллозольв	
	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01
Время высыхания до степени 3 при (20±2)°С, мин, не более	60	60	20	30	55	60	30	41	40	30
Твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,38	0,31	0,4	0,41	0,35	0,47	0,23	0,25	0,20	0,19
Адгезия методом решетчатых надрезов (4-х балльная шкала), балл, не более	1	1	2	1						
Адгезия методом решетчатых надрезов с обратным ударом, см, не менее	10	10	20	90	40	60	5	5	20	30
Прочность при ударе, см, не менее	60	90	100							
Стойкость к статическому воздействию при (20±2)°С, сут., не менее, – воды	4	1	1	6	1	1	1	1	1	1
– 0,5% раствора NaCl	4	1	1	17	1	1	1	1	1	1
– 3% раствора NaCl	4	1	3	12	1	2	3	3	1	1

При модификации грунтовки Belakor (MAV) УНТ1 (0,01%), диспергированных в полярных растворителях (ацетон, циклогексанон, бутанол-1, этилцеллозольв) во всех случаях зафиксировано увеличение твердости покрытий: на 3–7% для ацетона и бутанола-1 и на 35% для циклогексанона. Для всех растворителей характерно улучшение адгезии методом решетчатых надрезов с обратным ударом в 1,5–4 раза. Отмечено также улучшение водостойкости в 6 раз при добавлении УНТ1 в ацетоне и увеличение солестойкости в 2–3 раза при добавлении УНТ1 в циклогексаноне и бутаноле.

Добавление активированных и неактивированных УНТ2 (0,01%), продиспергированных в ксилоле, к грунтовке Belakor (MAV) не привело к существенным изменениям физико-механических и защитных свойств покрытий. А модификация активированными и неактивированными УНТ2 (0,01%), продиспергированными в полярных растворителях, в некоторых случаях привело к увеличению твердости покрытий на 10–70%, но улучшения защитных свойств при этом не было зафиксировано. Таким образом, в ходе выполнения работы установлено, что на свойства лакокрасочных покрытий влияет не только природа УНТ, но и полярность растворителя, в которых осуществляется диспергирование. Наибольшее улучшение свойств покрытий на основе грунтовки Belakor отмечено при модификации ее суспензией УНТ1 в ацетоне.

Д. С. Карпович, доц., к-т. техн. наук.,
В. В. Сарока, доц., к-т. техн. наук.
И. Ф. Кузьмицкий, доц., к-т. техн. наук.
О.Г. Барашко, доц., к-т. техн. наук.
Д.А. Гринюк, доц., к-т. техн. наук.
(БГТУ, г. Минск)

СИСТЕМА АВТОМАТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ УНИВЕРСАЛЬНОГО АВТООПЕРАТОРА ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЛИНИЙ

Роботизированные гальванические линии – это универсальный и в настоящее время наиболее рациональный вариант автоматизации всех типов гальванических производств. Основным элементом автоматической гальванической линии является автооператор. К работе автоматического автооператора предъявляются следующие требования:

1. Строгое позиционирование каретки автооператора относительно зацепов подвески.

2. Плавный подъем каретки с подвеской и программируемая выдержка времени над ванной, необходимого для возможности возврата электролита выносимого на поверхности детали.

3. При обработке деталей вытянутой формы для сокращения срока выдержки времени над ванной осуществлять не равномерное поднятие краев подвески.

4. Перенос подвески с плавным набором скорости к соответствующей ванне и плавный останов, предотвращающий раскачивание деталей на подвеске за счет инерции (подвеска с деталями имеет массу до 250кг.).

5. Плавное опускание каретки с подвеской для предотвращения разбрызгивания электролита в ванной.

6. По требованиям технологического процесса нахождение деталей в ванне на основной операции гальванизации должно иметь строгое время выдержки (влияет на качество покрытия), задаваемого по технологическому регламенту.

7. Операции по промывке деталей могут иметь временной диапазон по нахождению в соответствующей ванне.

На автоматизированной гальванической линии анодирования осуществляется следующая последовательность операций по обработке деталей: 1. Монтаж деталей на подвески, 2. Обезжиривание деталей, 3. Травление деталей (щелочное), 4. Промывка в горячей воде, 5. Двухкаскадная промывка в холодной проточной воде, 6. Осветление деталей (серная кислота), 7. Анодирование деталей

(серная кислота), 8. Двухкаскадная промывка в холодной проточной воде, 9. Промывка в деминерализованной воде, 10. Электрохимическое (химическое) окрашивание деталей, 11. Двухкаскадная промывка в холодной проточной воде, 12. Горячее уплотнение, 13. Сушка, 14. Демонтаж деталей с подвески.

Портальный автооператор непосредственно выполняет операции с 2-12. Рассмотрим модель автоматической гальванической линии. Каждая операция выполняется на определенной технологической позиции (ванне). Нулевой операцией является загрузка подвески с деталями, последней операцией является разгрузка. Подача подвески с деталями из зоны действия одного оператора к зоне действия другого оператора осуществляется посредством автоматической транспортной тележки. На вход рассматриваемой модели подается непрерывный поток подвесок (транзактов), причем для каждой из них может быть определен свой, индивидуальный для каждого конкретного экземпляра набор параметров, т. е. индивидуальный технологический процесс. Для каждой операции задана ее длительность T_k , $k=0,1, \dots, n$, где n – номер технологической операции. Для одних операций она задана жестко, для других - диапазоном допустимых значений от минимального $T_k \min$ до максимального $T_k \max$. По истечении времени какой-либо операции подвеска должна быть перенесена на следующую позицию. Так возникают заявки, или вызовы, автооператора. Для выполнения заявки автооператор должен совершить холостой пробег, извлечение подвески из ванны с выдержкой времени T_v и рабочий ход для переноса подвески на следующую операцию. Время, затрачиваемое автооператором на выполнение заявки Δt_a , зависит от взаимного расположения позиций предыдущей, данной и следующей операций, а также от времени выстоя автооператора над позицией, требуемого для сокращения выноса электролита из ванн. Алгоритм технологической операции приведен на рис. 1. Все технологические операции начинаются с регистрации подвески в очереди для перехода на очередную позицию и проверки ее занятости. В случае занятости подвеска остается на предыдущей позиции, если же текущая позиция свободна, производится вызов автооператора, при этом учитывается время его холостого хода и выдержки. В матрицу результатов заносится запись, отражающая это движение автооператора. После подъема автооператором подвески из предыдущей позиции совершается рабочий ход - перенос подвески на текущую позицию. [1]

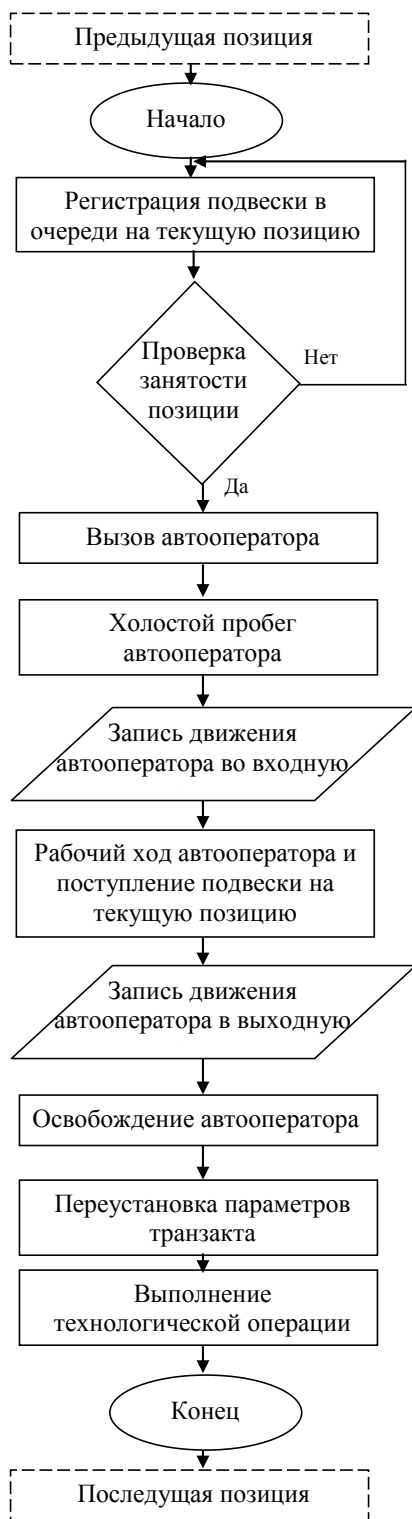


Рисунок 1 - Алгоритм технологической операции

Время рабочего хода включает в себя время подъема, технологического выстоя, перемещения автооператора с подвеской и время опускания носителя в ванну (в возможности портального автооператора с двумя вертикальными приводами входит несимметричное погружение и извлечение деталей подвески из ванны, что способствует оптимальному возврату электролита при обработке деталей вытянутой формы). Регистрируется номер позиции, изменяются параметры подвески, моделируется время технологического процесса. Основной цикл повторяется для каждого транзакта столько раз, сколько технологических операций содержит весь технологический процесс в целом. Внутри основного цикла на разных стадиях обработки может находиться одновременно любое количество транзактов. Имеется две основные особенности, которые накладывают определенные ограничения на алгоритм работы модели. Первая особенность состоит в наличии нескольких ванн, в которых производится одна и та же технологическая операция (например, анодирование или цинкование). Влияние этого фактора на процесс заключается в возможности появления нескольких вариантов размещения носителей по этим ваннам.

Для системы управления автооператором разработана функциональная схема автоматизации с использованием микропроцессорного контроллера OMRON, представленная на рис.2

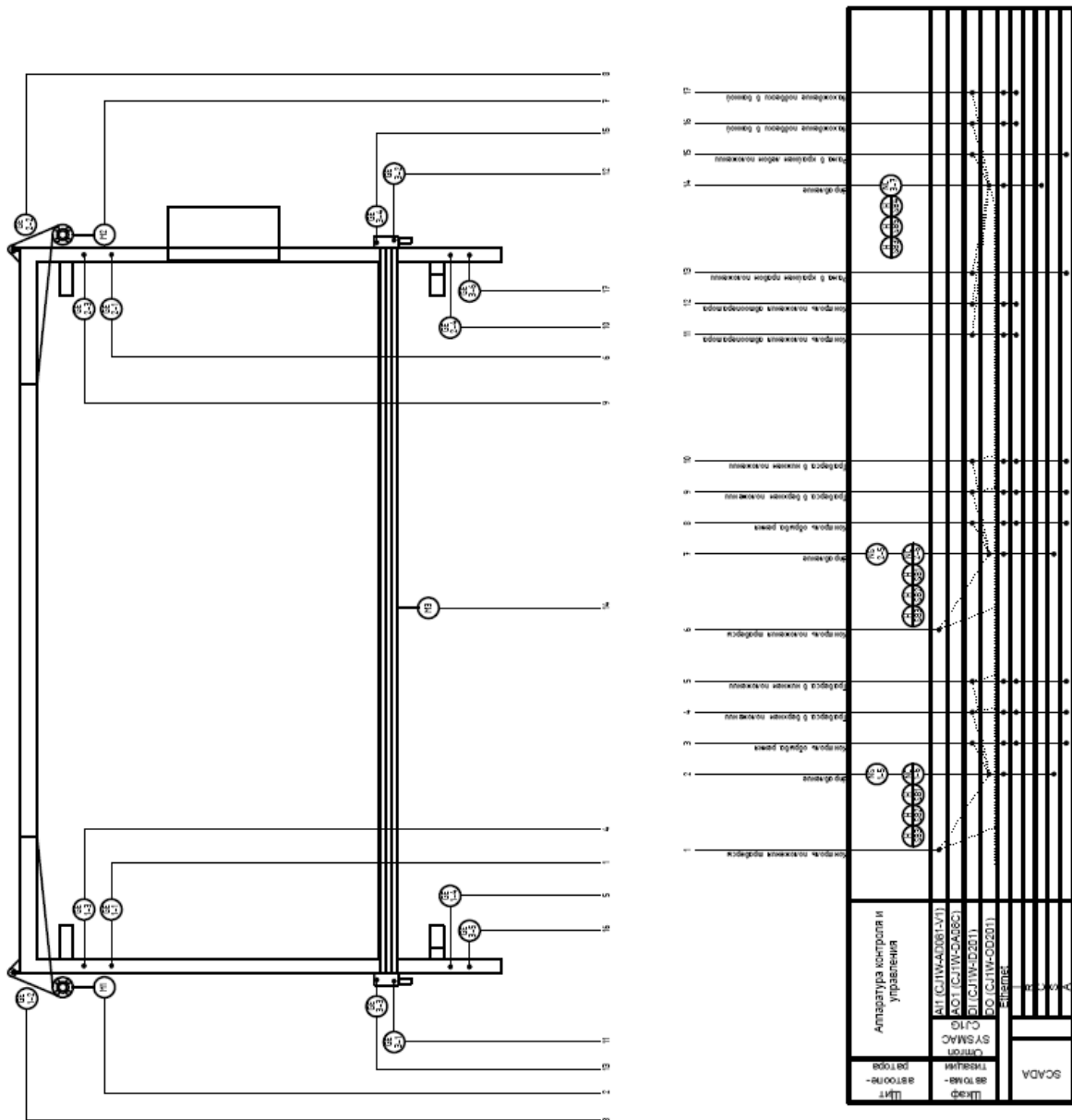


Рисунок 2 - Функциональная схема автоматизации универсального автооператора

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпович, Д. С. Структурный синтез сау автооператора для гальванических линий цеха анодирования сп «КТМ 2000» / Д. С. Карпович, В. В. Сарока, И. Ф. Кузьмицкий, О.Г. Барашко, Д.А. Гринюк // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: материалы 3-го Республиканского науч.-технич. семинара, Минск, 5–6 декабря 2013 г. – Минск: БГТУ, 2013. – С. 88–91.

С.В. Якубовская¹, канд. техн. наук; А.А. Корбит¹,
В.А. Филимонов², канд. техн. наук; Е.П. Ходан¹
(БНТУ¹, г. Минск; ГНУ «ФТИ НАН Беларуси»², г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ- СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА

Для повышения физико-механических (твердости, прочности, износостойкости) и химических (сопротивление коррозии) свойств поверхностного слоя изделий используются композиционные электрохимические покрытия (КЭП), в том числе на основе никеля, содержащие ультра-, наноразмерные частицы упрочняющей фазы, например, нитрид бора. Однако получение подобных КЭП сопряжено с рядом проблем: электролиты-суспензии, содержащие наноразмерные частицы неустойчивы из-за их склонности к агломерации, что сопровождается понижением стабильности суспензий и ухудшением эксплуатационных характеристик покрытий.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния режимов процесса электролиза на стабильность электролитов-суспензий карбамид–нитрид бора (гексагональный, нестехиометрический) и микроструктуру композиционных покрытий (Ni-B)-BN.

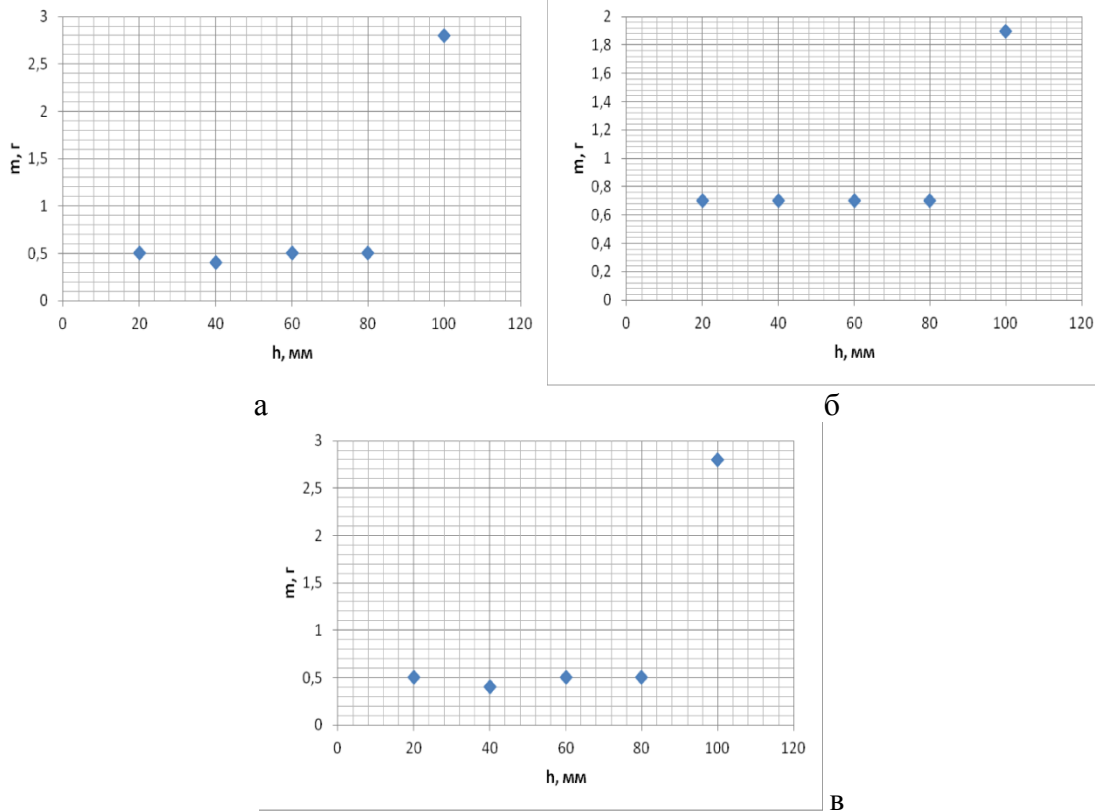
Электрохимическое осаждение покрытий проводили из электролитов-суспензий карбамид–хлорид никеля–нитрид бора при стандартной схеме электролиза. Стабильность электролитов характеризовали распределением (содержанием в г) твердой фазы нитрида бора по высоте слоя электролита.

Исследование морфологии и микроструктуры поверхности покрытий (Ni-B)-BN осуществляли на растровом электронном микроскопе VEGA/TESCAN (Япония).

Согласно полученным экспериментальным данным, выдержка электролита при 380–425 К в режиме электролиза сопровождается расслоением частиц нитрида бора по высоте столба электролита. При этом (рисунок 1), при повышении температуры электролиза от 380 до 425 К, а также продолжительности процесса эффект расслоения частиц нитрида бора усиливается, а стабильность электролита уменьшается. Следует отметить, что концентрация частиц гексагонального нитрида бора в придонной области (20 мм от дна столба электролита) близка к соответствующим значениям в центральной части электролита (20–80 мм по высоте столба электролита).

Подавление седиментации агломератов из частиц

гексагонального нитрида бора и обогащение поверхностного слоя электролита показывает, что причиной распада суспензии является выделяющийся в процессе электролиза водород и газообразные продукты разложения карбамида. Так, после 60 мин электролиза большая часть частиц гексагонального нитрида бора находится на поверхности электролита (рисунок 1, а).



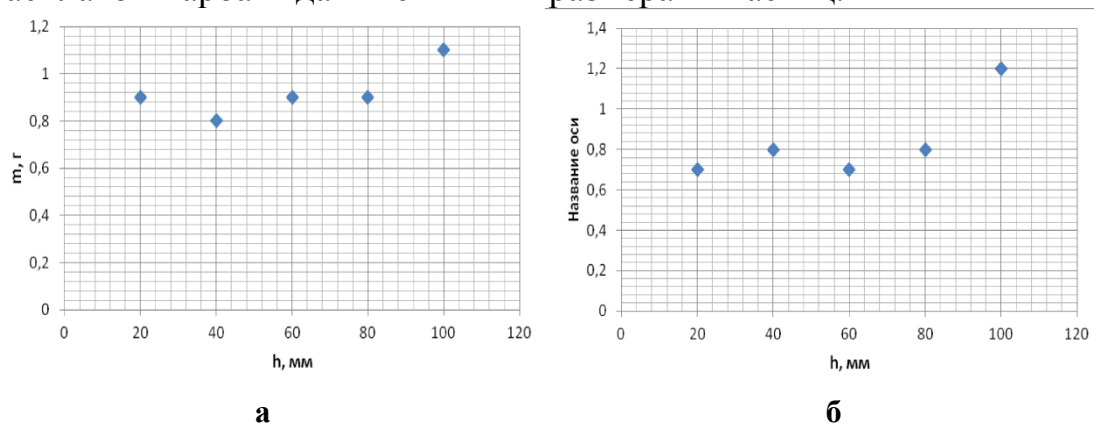
а – 380 К, 60 мин; б – 425 К, 30 мин; в – 425 К, 60 мин

Рисунок 1 – Распределение частиц гексагонального нитрида бора (по массе) по высоте столба электролита после электролиза. Плотность тока 15 мА/см²

Иная картина наблюдается в электролитах, содержащих суспензию прекурсора гексагонального нитрида бора (нестехиометрический нитрид бора). Расслоение электролита (без седиментации) отмечается только после 3 ч электролиза при повышенной плотности тока (30 мА/см²) (рисунок 2). Формирование дисперсных частиц (агломератов) нестехиометрического нитрида бора и их седиментация наблюдается после 5 ч выдержки электролита при 425 К.

Характер зависимости изменения массы частиц нестехиометрического нитрида бора по высоте электролита показывает, что конвекционное перемещение электролита не влияет на характер распределения частиц нитрида бора (рисунок 2). Большая стабильность суспензий на основе нестехиометрического нитрида

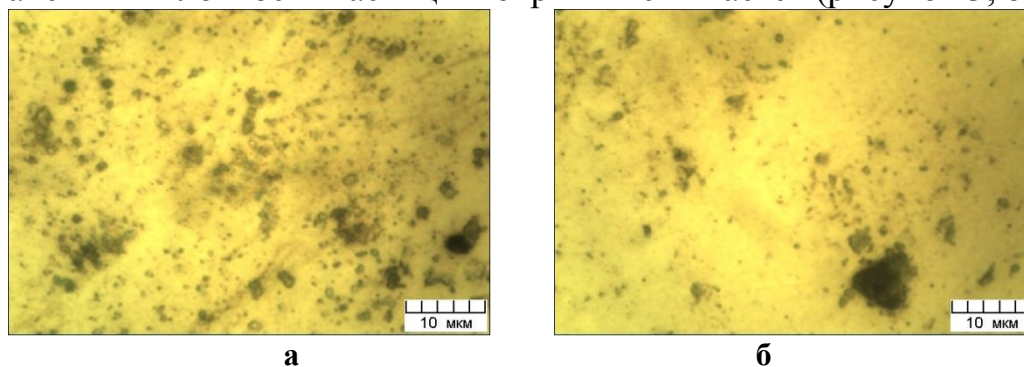
бора по сравнению с суспензиями с гексагональным нитридом бора обусловлена смачиванием частиц нестехиометрического нитрида бора расплавом карбамида и меньшими размерами частиц.



а – 380 К, 180 мин; б – 425 К, 180 мин

Рисунок 2 – Распределение частиц нестехиометрического нитрида бора (по массе) по высоте столба электролита после электролиза. Плотность тока 30 мА/см²

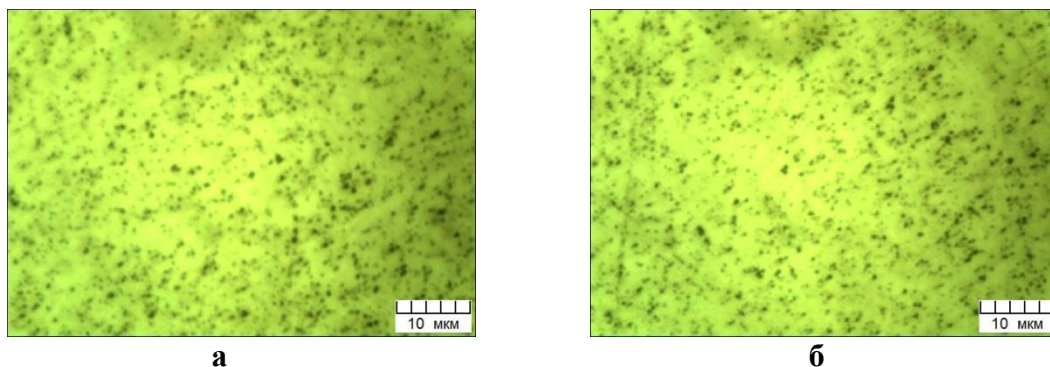
Микроструктура КЭП никель–гексагональный нитрид бора зависит от длительности эксплуатации электролита (рисунок 3). В начальный период эксплуатации (до 20 мин) содержание частиц нитрида бора в электролите максимально. Плотность частиц нитрида бора в покрытии также максимальна (рисунок 3, а). После 180 мин эксплуатации концентрация частиц в электролите снижается более чем в 2 раза, размеры частиц (агломератов) достигают максимальных значений и плотность частиц в покрытии снижается (рисунок 3, б).



а – осаждение из свежеприготовленного электролита;
б – осаждение после эксплуатации в течение 180 мин

Рисунок 3 – Микроструктура КЭП никель–гексагональный нитрид бора. Температура 425 К, плотность тока 15 мА/см²

В то же время микроструктура КЭП никель–нестехиометрический нитрид бора слабо зависит от длительности эксплуатации электролита. Концентрация, морфология, микроструктура, размеры частиц нитрида бора в покрытиях, осажденных из электролитов с различной длительностью эксплуатации изменяются незначительно (рисунок 4).



Длительность эксплуатации электролита, мин: а – 60; б – 180

Рисунок 4 – Микроструктура КЭП никель–нестехиометрический нитрид бора. Температура 425 К, плотность тока 30 мА/см²

Таким образом, стабильность электролитов-суспензий систем карбамид–гексагональный (нестехиометрический) нитрид бора зависит от степени взаимодействия поверхности частиц с расплавом, т.е. от смачивания поверхности частиц нитрида бора расплавом и режимов процесса электролиза.

В случае системы карбамид–гексагональный нитрид бора расслоение суспензии и уменьшение стабильности происходит в результате адсорбции водорода на поверхности частиц гексагонального нитрида бора. Повышение температуры электролиза интенсифицирует конвекционное перемешивание расплава и перенос частиц (агрегатов) в катодную область, где происходит адсорбция водорода на поверхности агломератов и вынос их на поверхность раздела расплав–воздух. Увеличение плотности тока усиливает выделение водорода и уменьшение стабильности электролитов-суспензий на основе карбамида.

В системе карбамид–нестехиометрический нитрид бора более высокая стабильность электролитов-суспензий и равномерность распределения частиц в объеме электролита обусловлена смачиванием поверхности частиц нитрида бора и образованием поверхностного адсорбционного слоя молекул карбамида на частицах, препятствующих их агрегации. Незначительная степень агломерации частиц нитрида бора в исследуемых условия процесса электролиза свидетельствует о том, что причиной распада суспензии является адсорбция водорода поверхностью частиц, а не агломерация меньших по размеру частиц. С повышением температуры электролиза и плотности тока стабильность суспензии карбамид–нестехиометрический нитрид бора понижается вследствие интенсификации конвекционного перемешивания расплава и усиления выделения водорода.

УДК 621.795

В.А.Филимонов, канд. хим. наук; А.М. Кузей, д-р техн. наук
(ГНУ «ФТИ НАН Беларуси», г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

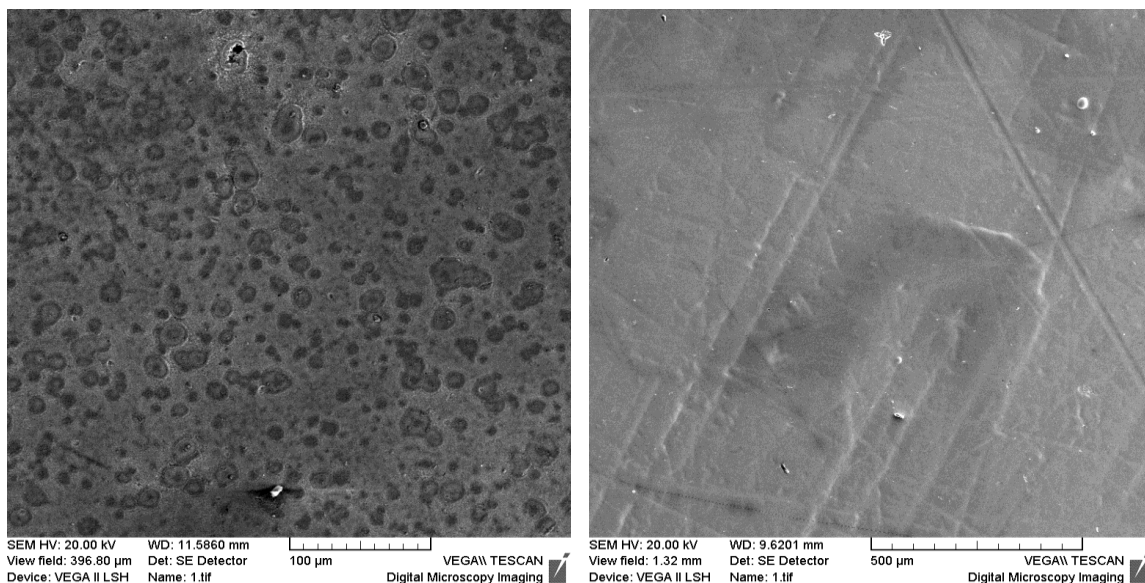
Основной областью применения электролитов, содержащих частицы твердой фазы, является получение композиционных материалов в форме покрытий. Свойства композиционных электрохимических покрытий зависят не только от состава, размеров частиц дисперсной фазы в покрытии, но и от способа введения частиц дисперсной фазы в электролит. Суспензии на основе водных электролитов и частиц, размеры которых больше 1 мкм, неустойчивы. Расслоение суспензий ускоряет выделяющийся на катоде водород, который адсорбируется на поверхности частиц, приводя к их агломерации и последующей флотации. Наиболее устойчивые электролиты-суспензии образуются наноразмерными частицами. Электролиты-суспензии на их основе являются, по сути, коллоидными растворами и близки по устойчивости к типичным коллоидным растворам [1]. Использование коллоидных частиц в электролитах позволяет расширить диапазон легирующих элементов покрытия и избежать ограничений на концентрацию частиц в покрытии, обусловленных их размерами. В качестве дисперсной фазы в электролитах никелирования на основе диметилформамида использован коллоидный диоксид кремния (в виде водной и глицериновой дисперсий с размерами частиц 8 – 10 нм и концентрацией дисперсной фазы 40 масс. %) и нитрид бора. Нитрид бора (нестехиометрический) образовывался непосредственно в процессе электролиза в результате взаимодействия борной кислоты с карбамидом.

Микроструктура композиционных покрытий никель – диоксид кремния зависит от формы введения коллоидного диоксида кремния в электролит (рис. 1).

Концентрация диоксида кремния в электрохимическом композиционном покрытии превышает его концентрацию в электролите. Диоксид кремния присутствует в композиционном покрытии в форме ультрадисперсных частиц и агломератов (рис. 2).

Это подтверждается и составом покрытия (табл. 1).

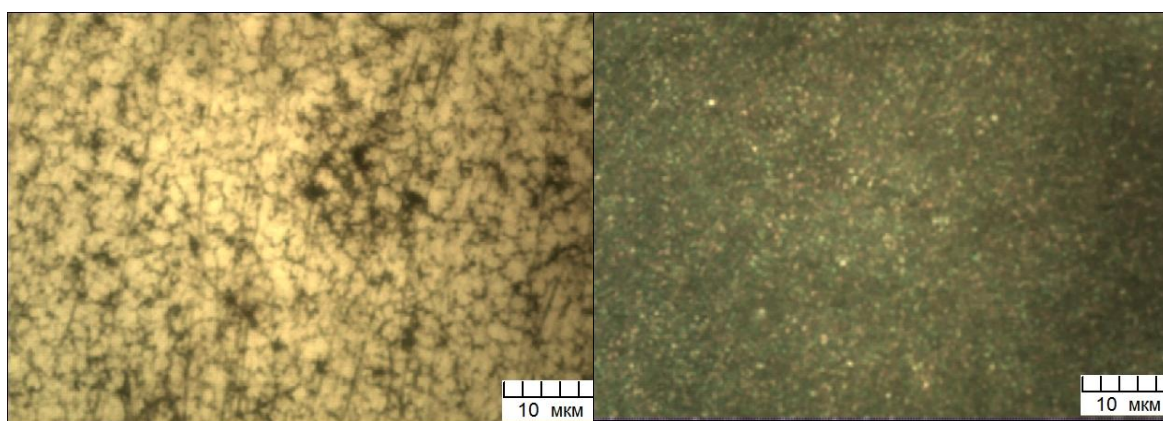
Твердость композиционных покрытий составляет 4,0 – 5,7 ГПа.



а

б

Рисунок 1 – Микроструктура электрохимических композиционных покрытий никель – диоксид кремния. Концентрация диоксида кремния в электролите 5 масс. %. Коллоидный диоксид кремния вводился в электролит в виде дисперсии: а – в воде; б – в глицерине



а

б

Рисунок 2 – Микроструктура электрохимических композиционных покрытий никель – диоксид кремния. Концентрация диоксида кремния в электролите: а – 5 масс. %; б – 10 масс. %

Таблица 1 – Концентрация матричного и легирующих элементов в композиционном покрытии

Элемент	O	Si	Ni	Итого
Концентрация С, ат. %	11.72	5.85	82.42	100.00

Композиционные электрохимические покрытия никель – нитрид бора, осаждаемые из раствора в диметилформамиде безводного хлорида никеля и карбамида, имеют слабовыраженный дендритный микрорельеф (рис. 3).

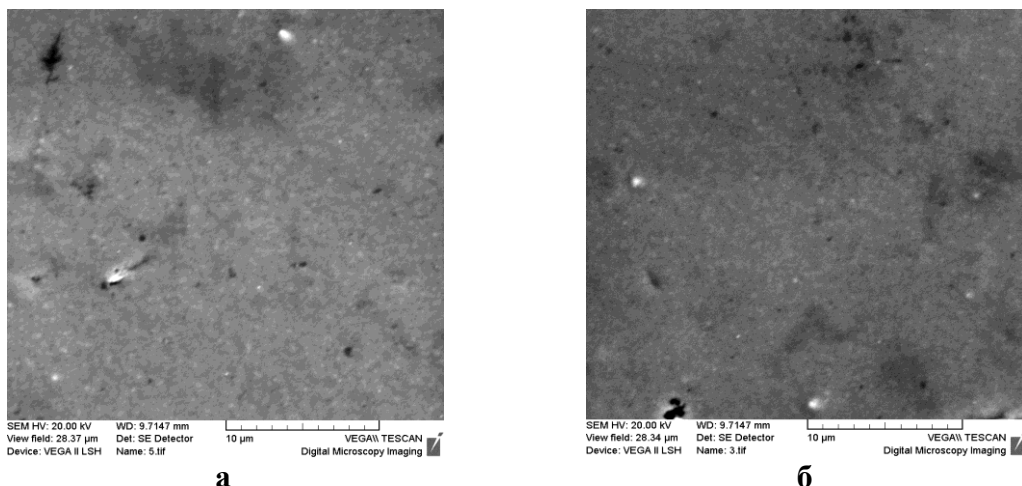


Рисунок 3 – Морфология поверхности композиционных электрохимических покрытий системы никель – нитрид бора. Концентрация прекурсора нитрида бора в электролите 4 масс. %. Плотность тока, mA/cm^2 : а – 20; б – 35

Микроструктура композиционных покрытий представляет собой матрицу на основе никеля (точнее, твердого раствора углерода, бора в никеле), в которой распределены округлые частицы размера 0,1 – 0,3 мкм (рис. 4).

Состав композиционного покрытия довольно сложен (табл. 2): состав глобулы (спектр 1) отличается от состава матрицы (спектр 2).

Таблица 2 – Концентрация легирующих элементов в композиционном покрытии

Элемент	C	N	O	Ni	Итого
Спектр 1: C_1 , ат. %	49.01	–	0.10	50.89	100.00
Спектр 2: C_2 , ат. %	40.13	16.50	–	43.37	100.00

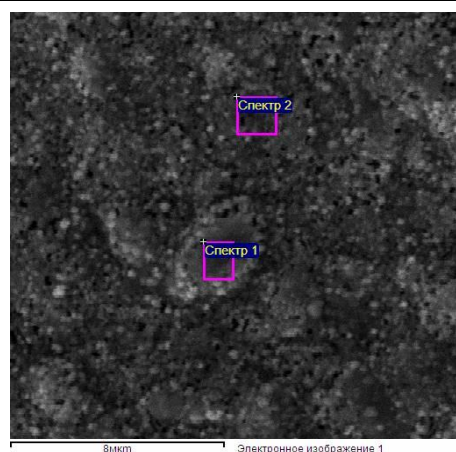


Рисунок 4 – Микроструктура композиционных покрытий на основе никеля. Выделены участки: глобула (спектр 1) и матрица (сп. 2)

Итак, микроструктура композиционных покрытий системы никель – диоксид кремния свидетельствует, что диоксид кремния присутствует в материале в форме наноразмерных частиц, размеры которых сравнимы с размерами частиц в исходной суспензии диоксид кремния – вода, и агломератов. Агломераты представляют собой композиционный материал с большей концентрацией диоксида

кремния, чем окружающая их матрица (рис. 1). Формирование композиционных покрытий системы никель – диоксид кремния происходит путем захвата наноразмерных частиц диоксида кремния растущим зерном (кристаллом никеля). Агломераты образуются при электрокристаллизации никеля в сгустке диоксида кремния, находящегося на поверхности катода.

Микроструктура и состав композиционных покрытий, формирующихся в электролите системы диметилформамид – хлорид никеля – карбамид – борная кислота, указывают на присутствие в покрытии частиц, представляющих собой прекурсор нестехиометрического нитрида бора. Значительное содержание углерода в композиционном покрытии обусловлено как присутствием наноразмерных частиц углерода в матрице, так и частицами дисперсной фазы нестехиометрического нитрида бора, содержащими углерод.

Микротвердость композиционных покрытий, в зависимости от условий их получения, составляет 5,2 – 6,7 ГПа. Микроструктура, состав композиционных покрытий, формируемых из суспензий диоксида кремния и нестехиометрического нитрида бора, показывают, что внедрение коллоидных частиц в никелевую матрицу происходит путем их захвата кристаллизующимся никелем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

УДК 621.795

В.А.Филимонов¹, канд. хим. наук, С.В.Якубовская², канд. техн. наук
(¹ФТИ НАН Беларуси, ²БНТУ, г. Минск)

ОСАЖДЕНИЕ ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ – НИТРИД БОРА - АЛМАЗ

Композиционные электрохимические материалы в форме покрытий широко применяются при изготовлении алмазоабразивного инструмента [1, 2]. Эксплуатационные характеристики определяются не только составом матрицы, но и концентрацией, размерами частиц дисперсной фазы. При изготовлении алмазоабразивного инструмента, как правило, используется двухстадийный процесс формирования композиционного покрытия. На первой стадии, частицы алмаза закрепляют на поверхности корпуса инструмента, на второй наносят слой матричного металла [1]. Процесс осуществляют в двух средах (электролитах) при разных режимах. Первый представляет собой суспензию, второй – раствор электролита, не содержащий дисперсной фазы. При использовании в качестве дисперсной фазы частиц алмаза небольших (1 – 10 мкм) размеров процесс закрепления частиц трудно контролируем, пленка металла, удерживающая частицы алмаза на поверхности инструмента, рыхлая и содержит включения оксидов, гидроксидов. В связи с этим целесообразно осуществлять процесс нанесения электрохимического композиционного покрытия в одну стадию. В качестве электролита для осуществления такого процесса использован раствор хлорида никеля (10 масс. %) и борной кислоты (5 масс. %) в расплаве карбамида. Концентрация частиц алмаза фракции 3/2 мкм в электролите составляла 5, 10 масс. %. Расположение плоскости катода, в качестве которого использовался корпус инструмента, в электролите было вертикальным.

Покрытия, формируемые в электролитах системы карбамид – хлорид никеля – борная кислота, представляют собой дисперсноупрочненные композиционные материалы. Их микроструктура представляет собой никелевую матрицу, в которой расположены ультрадисперсные частицы углерода и нестехиометрического нитрида бора. Концентрация углерода в них, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, составляет, в зависимости от режимов электролиза, от 3 до 9 масс. %. Нестехиометрический нитрид бора образуется в процессе

электролиза при взаимодействии борной кислоты с карбамидом (рис. 1).

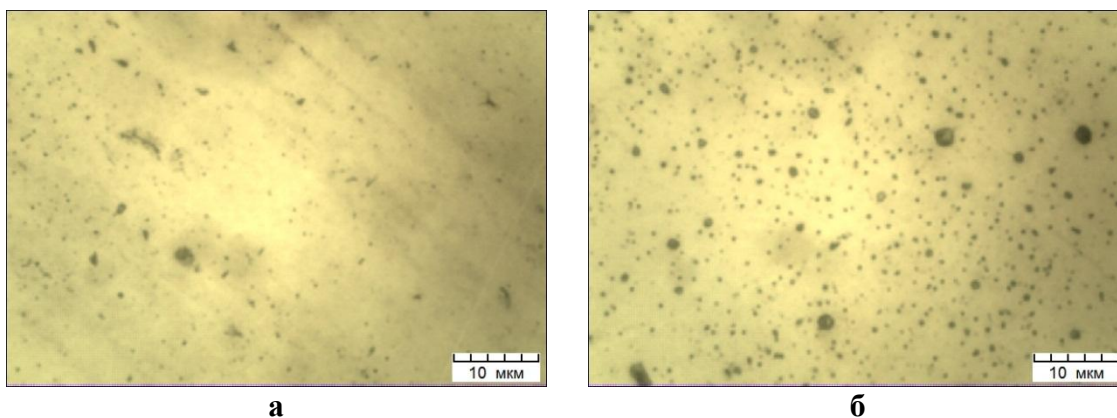


Рисунок 1 - Микроструктура электрохимических композиционных покрытий никель – углерод – нитрид бора. Концентрация борной кислоты в электролите, масс. %: а –5; б – 10

Введение в электролит микропорошка алмаза приводит к формированию композиционного покрытия (рис. 2).

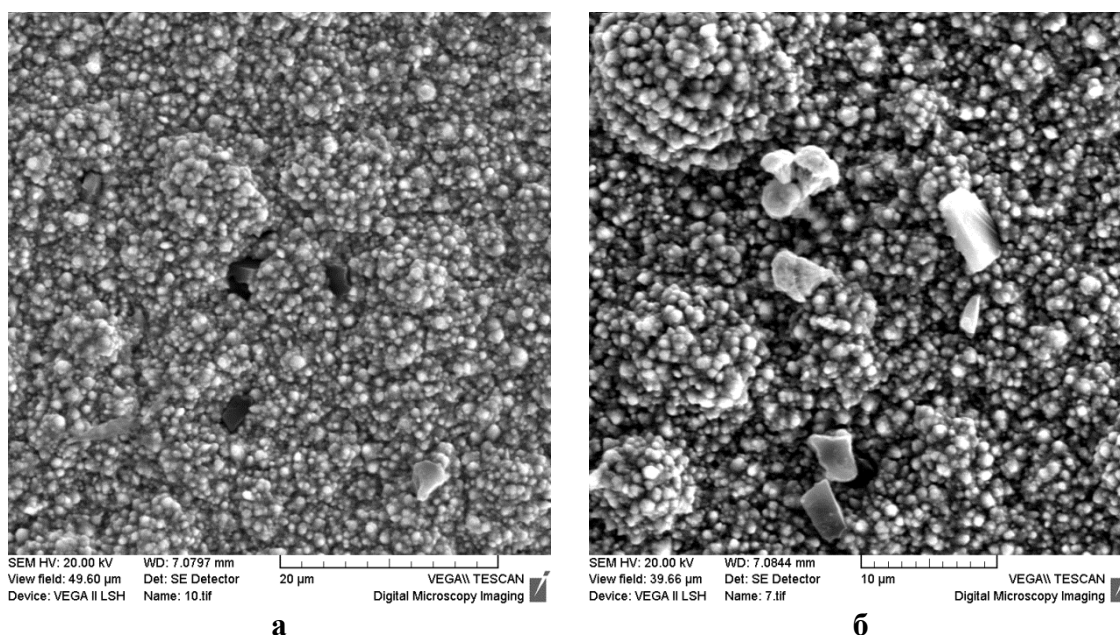


Рисунок 2 - Микроструктура электрохимических композиционных покрытий никель – углерод – нитрид бора – алмаз. Плотность тока 15 мА/см². Концентрация борной кислоты в электролите, масс. %: а –5; б – 10

Поверхность композиционного электрохимического покрытия имеет глобулярную морфологию. Электронная микрофотография с большим увеличением выявляет дендритную структуру глобул (рис. 2), состоящих, в свою очередь, из меньших по размеру частиц

пластинчатой или игольчатой форм (рис. 3). Увеличение плотности тока усиливает дендритный микрорельеф поверхности (рис. 2, 3).

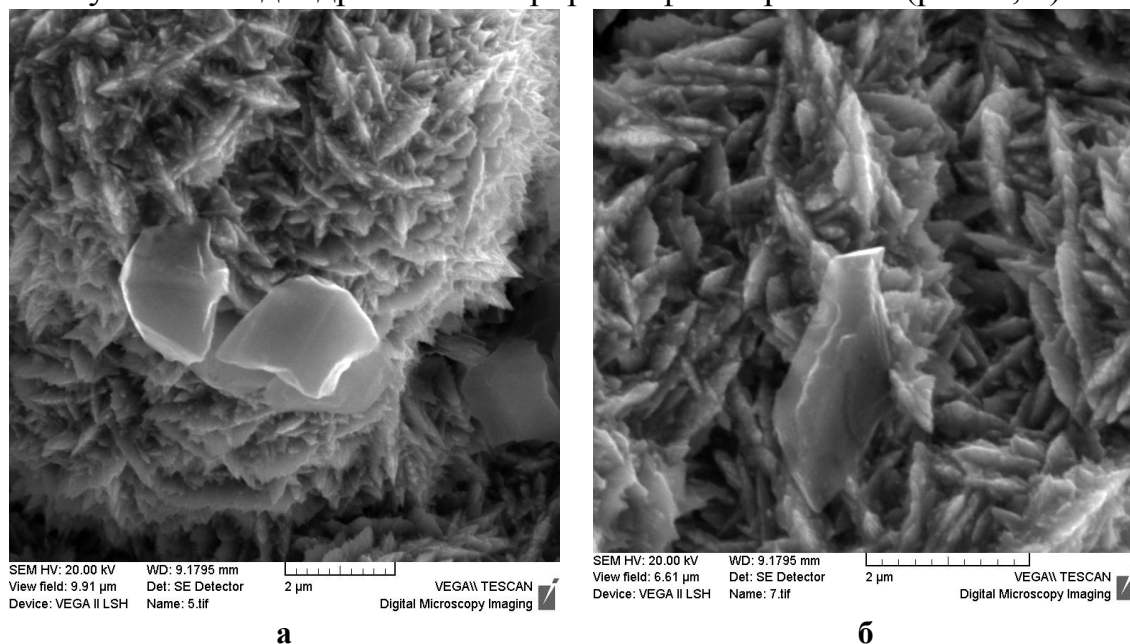


Рисунок 3 - Микроструктура электрохимических композиционных покрытий никель – углерод – нитрид бора – алмаз. Плотность тока 35 мА/см². Концентрация борной кислоты в электролите, масс. %: а –5; б – 10

Изменение концентрации борной кислоты приводит к изменению микроструктуры покрытий, незначительному усилению дендритного микрорельефа в области более высоких (20 – 35 мА/см²) плотностей тока (рис. 2, 3). На концентрацию алмазов в покрытии в большей степени влияет плотность тока. Частицы алмаза в покрытии расположены как на поверхности глобул, так и во впадинах между ними (рис. 2, 3). Принято считать, что внедрение дисперсных частиц в растущее покрытие (при горизонтально расположенной плоскости катода) происходит вследствие защемления частиц растущими на поверхности покрытия глобулами [3]. Если размеры глобул (зерен) сравнимы или больше размеров частиц, то частицы отталкиваются растущим покрытием. Внедрение дисперсных частиц в вертикально расположенную поверхность растущего покрытия (катода) должно протекать по иному механизму. Во взвешенном состоянии, в виде суспензии, частицы алмаза находятся благодаря конвекционным потокам, осуществляющимся в электролите. Помимо этого, на поверхности катода, вследствие выделения водорода (в области плотностей тока 20 – 35 мА/см²) конвекционное перемешивание электролита более интенсивное, чем в объеме ячейки. В этих условиях, закрепление частиц на поверхности растущего покрытия

может происходить механически: заземлением между пластинчатыми, округлыми выступами на поверхности дендритов (рис. 2, 3). Поверхностная концентрация частиц алмаза в композиционном покрытии, формирующемся на вертикально расположенной поверхности катода, составляет, в зависимости от режима электролиза, $3 - 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сайфулин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М. – 1983. – 264 с.
- 2 Гамбург Ю.Д. Структура и свойства электрохимически осажденных материалов. Итоги науки и техники / ВНИИТИ Сер. Химия. – 1989. – Т.30. - С. 118-169.
- 3 Хаим-Мальков В.Я. Условия роста кристаллов, соприкасающихся с макропрепятствием. / Рост кристаллов. – 1959. - №2. – С. 26-29.

УДК 621.357

В.О. Чепрасова, аспирант (БГТУ, г. Минск),
О.С. Залыгина, канд. тех. наук (БГТУ, г. Минск),
В.А. Ашуйко, канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск),
И.Н.Кандидатова, канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Отработанные растворы из гальванических ванн характеризуются высокой концентрацией содержащихся в них компонентов (до 100–200 г/л) и сравнительно небольшим объемом, определяемым размерами данного типа гальванической ванны (обычно 0,5–1,5 м³) и количеством таких ванн на предприятии. Состав и концентрация входящих в растворы компонентов, стандартизированы и поэтому практически одинаковы для всех предприятий. так как они в процессе эксплуатации подвергаются периодической очистке и корректировке состава. Слив растворов из гальванических ванн происходит не более 1–2 раза в год, после накопления в рабочем растворе продуктов, необратимо ухудшающих технологические параметры работы гальванической ванны.

Переработка отработанных растворов с целью получения необходимых промышленности веществ выгодна экономически. Например, при никелировании деталей на подвесных приспособлениях потери никеля в промывные воды составляют от 12 до 15 г/м² покрываемой поверхности. При нанесении покрытия на

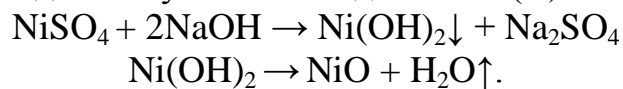
поверхность мелких деталей в барабанах потери никеля могут быть более высокими и достигать 20 г/м². На современном рынке химикатов цены на никелевые аноды и семиводный сульфат никеля ориентировочно составляют 20 у.е./кг и 5 у.е./кг, соответственно. Несложные расчеты показывают, что даже при не очень высокой производственной программе (20000 м²/год) потери в денежном выражении составят более 6000 у.е. в год [1]. Помимо прямых потерь существуют и косвенные потери, связанные с затратами на нейтрализацию никельсодержащих сточных вод на очистных сооружениях. Таким образом, извлечение никеля из отработанных растворов вполне оправдано.

В качестве кислых растворов гальванического производства могут быть использованы отработанные растворы ванны кислого меднения, кислого никелирования, предварительного никелирования сталей, цинкования в кислом электролите, кислого кадмирования, отработанные электролиты никелирования сталей.

Объектами исследования являются отработанные растворы электролитов никелирования и хромирования, которые используются в гальваническом производстве.

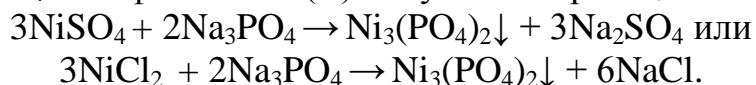
В реагентном способе получения пигментов нами использовались гидроксид натрия и отработанные растворы ванн обезжиривания, основными компонентами которых являются фосфат натрия (Na₃PO₄), сода кальцинированная (Na₂CO₃), жидкое стекло (Na₂O · SiO₂), гидроксид натрия (NaOH), омыленные жиры и другие примеси, например алюминаты, цинкаты, титанаты натрия. Обезжиривание деталей обычно выполняют перед гальваническими, лакокрасочными и другими технологическими операциями.

Получение никельсодержащего пигмента NiO из отработавшего электролита проводили осаждая гидроксид никеля(II) концентрированным (30% масс.) раствором гидроксида натрия, который брался в полутора кратном избытке. Химические реакции, описывающие стадии получения оксида никеля(II):



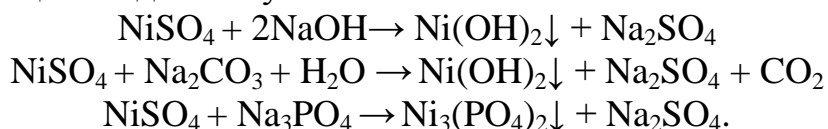
Процесс осаждения гидроксида проводился при комнатной температуре и перемешивании. Осадок подвергался декантации с последующей промывкой на фильтре. Отфильтрованный гидроксид никеля(II) высушивали и перетирали. Гидроксид никеля(II) разлагали при температуре 230-250°C, далее полученный оксид измельчали, просеивали. В результате был получен образец оксида никеля NiO серо-зеленоватого цвета. \

При получении пигмента – фосфата никеля(II) к отработанному электролиту приливали избыточное количество раствора фосфата натрия Na_3PO_4 . Фосфат никеля(II) получали по реакциям:



После охлаждения из раствора выпадает осадок кристаллогидрата $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Осадок фосфата промывали, отфильтровывали и сушили до твердого состояния, после чего измельчали и прокаливали при 960°C .

Никельсодержащие пигменты получали также осаждением соединений никеля отработанным обезжиривающим раствором, состав которого приведен выше. Так как в растворе обезжиривания содержатся гидроксид, карбонат и фосфат натрия, то в осадок будут выпадать гидроксид и фосфат никеля(II). Гидроксид никеля(II) образуется при взаимодействии сульфата никеля(II) с карбонатом натрия по реакции совместного гидролиза. Химические реакции, описывающие стадии получения пигмента:

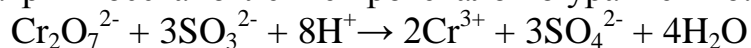


Процессы осаждения проводятся при комнатной температуре и перемешивании. Осадок промывали, высушивали, измельчали.

Получение хромсодержащих пигментов из отработавших травильных растворов связано с проведением как окислительно-восстановительных процессов, так и процессов осаждения пигментобразующих веществ. Для получения пигментов использовались отработанные сульфатные электролиты. Сульфатные электролиты, как наиболее часто используемые при хромировании, содержат два основных компонента хромовый ангидрид CrO_3 и серную кислоту H_2SO_4 .

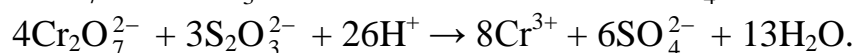
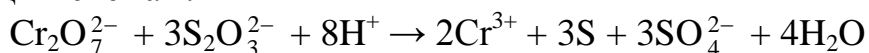
Хромсодержащими пигментами, обладающими антикоррозионными свойствами, являются оксид хрома(III) и фосфат хрома (III), для их получения использовались следующие способы.

Отработанный электролит хромирования имел низкое значение pH, которое повышалось до значений 4 – 5 нейтрализацией раствором соды. Далее в раствор вводили восстановитель. Для восстановления дихромат ионов нами использовались, взятые с избытком как тиосульфат натрия, так и сульфит натрия. При использовании сульфита натрия восстановление протекало по уравнению:



Раствор фильтровали.

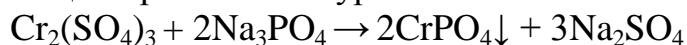
Восстановление тиосульфат ионов может протекать по следующим схемам:



Осадок, содержащий примеси и возможно серу, отфильтровывали.

Для получения гидроксида хрома(III) фильтраты в обоих случаях обрабатывали 25% раствором аммиака. Выделенный гидроксид хрома(III) высушивали и для удаления воды прокаливали при 200°C. Образцы оксида хрома (III) измельчались, просеивались и исследовались методами физико-химического анализа.

Ранее в работах [2] было показана перспективность использования пигментов содержащих фосфаты переходных металлов. Поэтому из растворов сульфата хрома(III), полученных переработкой отработанных растворов хромирования, методом осаждения был выделен кристаллогидрат фосфата хрома(III). Химическая реакция протекает по уравнению:



Из водных растворов фосфат хрома(III) кристаллизуется в виде кристаллогидрата $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Осадок промывали несколько раз деконтацией и на фильтре при отделении. Продукт высушивали, измельчали, прокаливали при температуре 860°C, подвергали помолу и проводили отсев до остатка на сите 1 – 2%.

В результате исследований было установлено, что в состав пигмента, полученного из отработанного электролита хромирования, входит кристаллический фосфат хрома(III), а так же следовые количества примесей неизвестного состава (до 5%). Для полученного пигмента определялись физико-технические свойства (маслоемкость, pH водных вытяжек, водорастворимость).

В результате проведенной работы показана возможность использования отработанных растворов хромирования для получения никель- и хромсодержащих пигментов. Изучены и отработаны условия получения пигментов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Мамаев, В.И. Никелирование: учебное пособие / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.

2 Ашуйко, В.А. Фосфатосодержащие пигменты для лакокрасочных покрытий металлов с улучшенными антикоррозионными свойствами / В.А. Ашуйко [и др.] // Materials Belarusian-German Seminar «Energy efficiency and resource saving». – 2013, 3–5 June. Belarusian National Technical University. Minsk, Belarus.

ВЫПРЯМИТЕЛИ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С МИКРОПРОЦЕССОРНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ

ОАО «УПНР» было создано в 1969 году в составе треста «Авторемстроймонтаж» для нужд Министерства автомобильной промышленности СССР. После распада СССР предприятие вошло в состав Министерства промышленности Республики Беларусь.

Более 7-ми лет наше предприятие производит выпрямители серии ВИЦ и является единственным сертифицированным производителем выпрямителей для гальванических производств в Республике Беларусь. Наша продукция выпускается по зарегистрированным техническим условиям ТУ ВУ 100055832.001-2010, разработанным на нашем предприятии и держателями подлинника которых мы являемся. Выпуск нашей продукции сертифицирован на соответствие СТБ ISO 9001.2009 и СТБ ISO 18001. Права на производство защищены патентом на изобретение. Разработка удостоена премии Министерства промышленности Республики Беларусь в 2012 году в области науки и техники в номинации «Энергосберегающее оборудование».

Выпрямитель осуществляет преобразование тока промышленной частоты 50 Гц в постоянный, по схеме «выпрямитель-инвертор-выпрямитель» на высокой частоте, что позволяет уменьшить массогабаритные показатели, а также повысить КПД. Наши выпрямители оснащены интеллектуальным микропроцессорным управлением, цифровым отображением информации и принудительным воздушным охлаждением, они надежны и энергоэффективны. Их основная задача - питание однополярным или реверсивным током гальванических ванн для процессов электрохимической обработки, таких как оцинкование, лужение, хромирование, никелирование, омеднение, чернение и т.д.

После модернизации в 2011 выпрямители серии ВИЦ обрели способность подключаться в единую сеть через интерфейс RS-485 по протоколу ModbusRTU, что позволило использовать их в автоматических гальванических линиях.

Благодаря заложенной диаграмме задания техпроцесса выпрямитель автоматически, без участия оператора, отрабатывает различные режимы нарастания, спада и выдержки времени для заданных величин токов и напряжений, что в свою очередь обеспечивает повышение качества покрытия. Звуковая и световая сигнализация вовремя сообщает о рабочей или аварийной остановке.

Наши выпрямители серии ВИЦ обладают рядом преимуществ, а именно:

1. Энергосбережение: выпрямители позволяют экономить от 10 до 20% потребляемой энергии по сравнению с тиристорными аналогами.

2. Воздушное принудительное охлаждение: позволяет избежать затраты на содержание водяного охлаждения.

3. Малые вес и габаритные размеры позволяют снижать стоимость изделия.

4. Цифровое управление автоматизирует процесс работы, а также обеспечивает простоту и комфортность работы и обслуживания.

5. Коэффициент полезного действия при номинальном режиме работы достигает 90%.

6. Автоматическая работа, в т.ч. реверс, по заданной диаграмме техпроцесса позволяет исключить человеческий фактор, как причину образования брака, а также позволяет повысить качество выпускаемой продукции.

7. Наличие счетчика ампер-часов позволяет контролировать количество ампер часов переданных в нагрузку.

8. Дистанционное управление позволяет управлять и контролировать работу с поста оператора.

ОАО «УПНР» обеспечивает гарантию в течение 24 месяцев с даты ввода в эксплуатацию, а также постгарантийное и сервисное обслуживание. Использование наших выпрямителей позволит гальваническому производству перейти на более высокий уровень энергоэффективности и качества. Наше предприятие располагает собственными производственными площадями 10 000 м² и квалифицированным персоналом. В своих изделиях мы используем комплектующие лучших мировых производителей электронной техники. Продукция ОАО «УПНР» пользуется устойчивым спросом на территории Республики Беларусь, и безотказно работает на более чем 35 ведущих производственных предприятиях республики. Заказчиками ОАО «УПНР» являются крупные промышленные предприятия Республики Беларусь и Российской Федерации, такие как: ОАО «Минский автомобильный завод»; РУП «Минский тракторный завод»; ОАО «БАТЭ»; ОАО «ТАиМ» г. Бобруйск; ОАО «Брестмаш»; ОАО «Минский механический завод им. Вавилова»; ОАО «БААЗ» г. Барановичи; Белорусская железная дорога; ОАО «Мастяжарт» г. Москва; ОАО «Вымпел» г. Москва; ООО «Осмотикс» г. Санкт-Петербург. Кроме того, налажено успешное сотрудничество со многими другими предприятиями различных форм собственности.

Наши контакты:

Тел. (+ 375 017) 288 09 16, тел/факс (+ 375 017) 233 52 93

E-mail: upnr@upnr.by, market@upnr.by

ОПЫТ РАБОТЫ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ И ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ НА РУП «МТЗ»

На холдинге «МТЗ» изготавливаются :

- мотоблоки и мини-тракторы от 9 до 13 л.с.;
- малогабаритные тракторы для обеспечения механизации работ в малых и индивидуальных хозяйствах мощностью 30-60 л.с.;
- универсально-пропашные тракторы, для выполнения всего комплекса сельскохозяйственных и транспортных работ мощностью от 50 до 130 л.с.;
- тракторы общего назначения высокой мощности, для использования на основной обработке почвы и в качестве энергетического средства в комбинированных агрегатах мощностью от 155 до 350 л.с.; плуги;
- широкий ассортимент машин специального назначения: для заготовки и ухода за лесом, погрузчики, машины для коммунального хозяйства, для работ в шахтах и др.;
- чугунное, стальное, точное стальное литье, поковки для поставок по кооперации возвратной и невозвратной;
- инструмент, для внутреннего использования и реализации на сторону;
- специализированные станки и нестандартизированное оборудование;
- запчасти для производимой техники;
- товары народного потребления.

В настоящее время на ОАО МТЗ имеется шесть участков гальванопокрытий в 6-ти цехах, (ТЦ, ПЦ, МСЦ-3, МЦ-4, МЦ-7, Ц93). Общая площадь 4000м². Количество работающих 120 человек.

Общая характеристика цехов и линий гальванического производства ОАО «МТЗ» представлена в таблице 1.

Применяемое оборудование в цехах: автоматическое - немецкого производства (Гальванотехник, ГДР), механизированное-собственного производства (МТЗ), за исключением новых участков в МСЦ-3 и Ц93 отработало 30 и более лет , поддерживается в рабочем состоянии, однако оно уже физически изношено и морально устарело.

Таблица 1 Общая характеристика цехов и линий гальванического производства ОАО «МТЗ»

Количество цехов на ОАО «МТЗ», имеющих ГП	6
Количество функционирующих линий в т.ч.:	
Автоматизированные	6
Механизированные	10
Ручные	2
- Стационарные линейки ванн и установки	2
Годовое производство, тыс .м2 в год	686
Загрузка производственных мощностей, %	80
Типов покрытий	10
Износ основного технологического оборудования, %	85

Таблица 2 Характеристика гальванического производства ОАО «МТЗ» по видам покрытий

Наименование	Тыс.м ² /год
1 Цинкование барабанное	260
2 Цинкование подвесочное	170
3 Фосфатирование	170
4. Оксидирование	70
5. Меднение	10
6. Никелирование	4
7 Хромирование	2
8. Подготовка поверхности основного металла	700
9 Другие виды покрытий	0,5

В 2006г запущена в эксплуатацию линия барабанного цинкования в МСЦ-3.

В 2008г запущена в эксплуатацию линия барабанно - подвесочного цинкования для Ц93 МСП. В комплексе с линией запущены: склад деталей в которой располагаются стеллажи для хранения контейнеров с деталями, обслуживаемые электропогрузчиком и электроштабелёром, отделение приготовления электролитов и растворов, локальные очистные сооружения Ц 93.

Характеристика по видам покрытий гальванического производства ОАО «МТЗ» представлена в таблице 2

Основными видами покрытий на ОАО «МТЗ» являются: цинкование барабанное; цинкование подвесочное; фосфатирование; оксидирование;. меднение; никелирование; хромирование. Используемые технологии позволяют получать покрытия хорошего уровня.

Для разработки технологических процессов (ТП) гальванопокрытия в ПТБг УГТ с 2000г функционирует САПР, позволяющее полностью автоматизировать процесс разработки технологии, получать ТП, ведомости деталей и нормировочные карты. Дальнейшим шагом, является передача в электронном виде ТП в систему управления гальванической линией АЛГП-400 в МСЦ-3 и работе линии по заданному технологом ТП.

**Таблица 3 Перспективы развития гальванического производства
ОАО «МТЗ»**

Общее количество гальванических линий, шт	16
Соответствуют современным требованиям	2
Подлежит замене или модернизации	
- замена	8
- модернизация	2
Не охвачено мероприятиями (мелкосерийные ручные линии и установки, 2% объема производства)	2
Объем капитальных вложений, млрд. руб/год	100
Ожидаемая эффективность:	
- Экономия электроэнергии и тепловой энергии, т.у.т./год	300
- Экономия водных ресурсов, м ³ /год	35 000
- Экономическая эффективность, млн. руб/год	350

Развитие гальванического производства в период с 2015 по 2018гг. планируется осуществить путем усовершенствования и оптимизации производственных участков за счет использования прогрессивного оборудования и технологий. Для этого разработана концепция развития гальванического производства которая предусматривает:

1. Планомерную замену и физически и морально устаревшего оборудования на современные автоматические линии в комплексе с системами автоматизированной разработки технологических процессов гальванического производства на персональных компьютерах и управления (для МСЦ-3, Ц93, МЦ-4, ПЦ) и вывод из эксплуатации старых линий и участков в цехах ТЦ и МЦ-7.

2. Применение новых типов материалов, улучшающих коррозионную стойкость и качество покрытий и отвечающих современным требованиям по экологии.

3. Внедрение локальных очистных сооружений на гальваническом участке ПЦ. Подготавливается создание участка наработки коагулянта в корпусе ЛОС-1.

4. Полная переработка отходов гальванического производства и шламов очистных сооружений в пигменты за счёт запуска участка в корпусе ЛОС-1

В ближайшее время РУП «МТЗ» планирует реконструировать вторую часть Ц 93, установив в нём комплекс гальванического оборудования, включающий следующее оборудование:

- гальваническую линию подвесочно - барабанного оксидирования и фосфатирования;
- гальваническую линию подвесочно- барабанного медь-никель- хром;
- установка дион- воды;
- установки очистки деталей от окалины, а так же установки виброшлифовки и виброполировки;
- холодильник для охлаждения электролитов.

Приобретение данного оборудования для Ц 93 позволит далее оптимизировать гальваническое производство на РУП «МТЗ» и ликвидировать гальванические участки в термическом цехе и в МЦ-7, а так же ликвидировать старые энергоёмкие линии, ванны и участки не имеющие очистных сооружений.

Приобретение гальванического оборудования должно позволять увеличить коэффициент использования материалов в гальваническом покрытии, снизить энергозатраты на единицу покрываемой поверхности.

Для гальванического производства кроме получения покрытий один из важнейших аспектов – 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 (ЛОС) на гальванических участках: в МЦ-4 в 2000г, в МСЦ-3 в 2007г, в Ц 93 в 2008г.

При выборе технологии очистки специалисты РУП «МТЗ» 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 существующих технологий кроме предложенной фирмой «Инеко» метода очистки ферроферритизацией имеются технологии электрокоагуляции, гальванокоагуляции, электролиза, реагентного метода («Эйкос» Казахстан, АЭТЭ (США), SIDRA (ФРГ), WESTFALIA SEPARAT (ФРГ)), ионного и мембранного обмена («ЭКОН-2» (Россия), осмоса (TRIDELTA (ФРГ)), и т.д., но все они не решают использование образующихся веществ (отходов):

- реагентный метод – шламы и расход реактивов;
- метод ионного и мембранного обмена (UNIVERSAL TRADE (Италия)) и осмос (SFS (ФРГ)) - элюаты и проблемы в обслуживании, высокая стоимость;
- метод гальванокоагуляции - имеется кальматация (пассивация) электродов ("Экомодуль" (РБ));
- метод электрокоагуляции и электролиза – отсутствие фирмы с законченным решением.

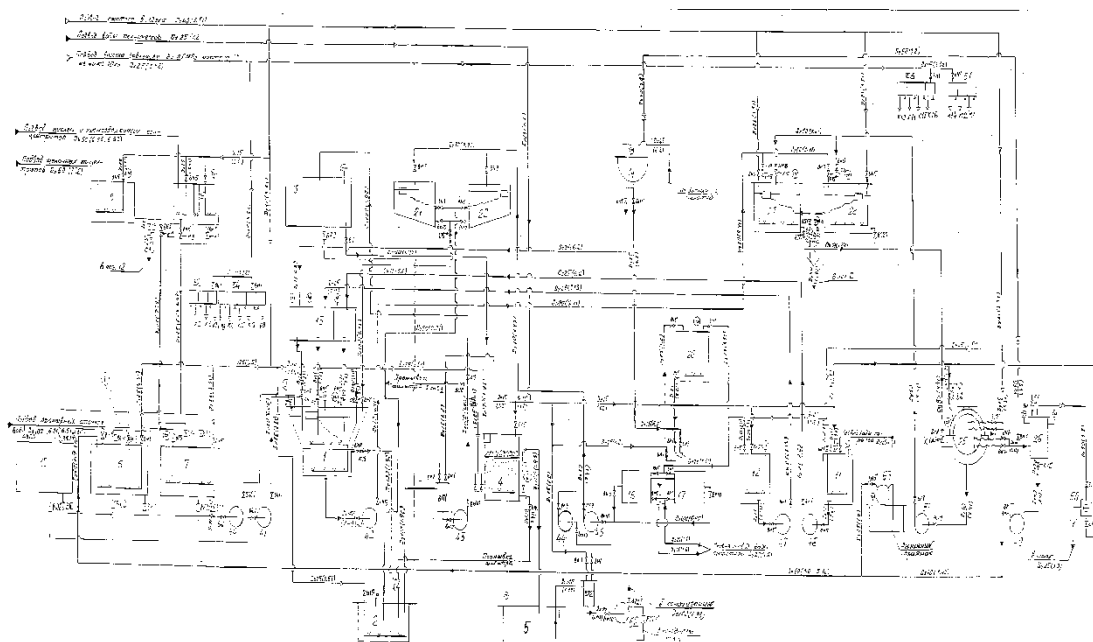


Рисунок 1 - Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод гальванического производства на ЛОС МСЦ-3 ОАО «МТЗ»

Выбранный метод, предложенный фирмой «Инеко»- наработка коагулянта электрохимическим способом (получение ферроферрогидрозоля (ФФГ)) имеет высокую эффективность очистки вод от ионов тяжёлых металлов и законченный 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. И конечно, нами проводился расчет экономической эффективности по каждому методу очистки, который учитывает все плюсы и минусы того или иного метода очистки.

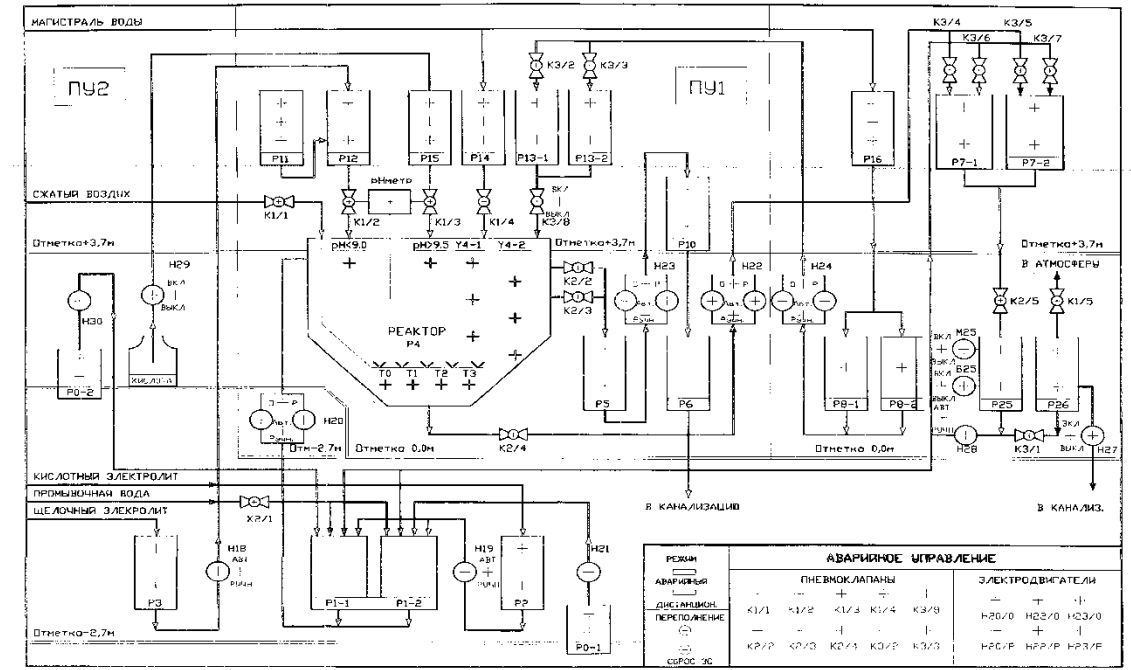


Рисунок 2 - Блок-схема процесса очистки сточных вод гальванического производства

При внедрении метода очистки сточных вод с использованием ФФГ планировалось полученный осадок сдавать на переработку в керамзит, а в идеале, далее 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 работа по доработке осадка (шлама) и усовершенствовании технологии очистки сточных вод. И как результат, в настоящее время на РУП «МТЗ» на очистных сооружениях МСЦ-3, МЦ-4, Ц-93 применяется усовершенствованная технология очистки сточных вод, по 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) осадок 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.

УДК 621.357.7 + 537.311.31

В.А. Кукареко¹, д-р. физ.-мат. наук; А.Г. Кононов¹, И.Ю. Тарасевич¹

Л.С. Цыбульская², канд. хим. наук; Ю.Н. Бекиш², канд. хим. наук

(¹ОИМ НАН Беларуси, ²НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗО–НИКЕЛЬ

В настоящее время в промышленности все более широкое применение находят покрытия сплавами. Одним из перспективных путей улучшения физико-механических свойств электроосажденного железа является осаждение сплавов на его основе. В частности, железоникелевые сплавы обладают повышенной механической прочностью, коррозионной и теплостойкостью и их применяют для восстановления изношенных деталей. Поскольку влияние содержания никеля на структурное состояние и триботехнические свойства покрытий Fe–Ni остается неизученным, то исследованию этих вопросов посвящена данная работа.

Покрытия Fe–Ni были получены при разном соотношении соли железа и солей никеля в растворе. Покрытия наносили на торцевые поверхности цилиндрических медных образцов (Ø10 мм, h=8 мм), толщиной 20–40 мкм из раствора следующего состава, г/л: NiSO₄·7H₂O – 84,3, NiCl₂·6H₂O – 76, H₃BO₃ – 37, Na₃C₆H₅O₇·5,5H₂O – 4, Сахарин –

1, аскорбиновая кислота –1, лаурилсульфат натрия 0,1, FeSO₄·7H₂O – 16,7 (Ni:Fe = 10:1), 44,5 (Ni:Fe = 4:1) и 84,3 (Ni:Fe = 1:1). Плотность тока, температура и pH электролита составляли 1 А/дм², 30 °С и 2,3, соответственно.

Структурно-фазовое состояние гальванических покрытий Fe–Ni исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-3.0. Съемки профилей интенсивности рассеянного рентгеновского излучения проводили в монохроматизированном CoK α излучении (U= 30 кВ и I= 15 мА). Рентгеновская съемка осуществлялась с фокусировкой по Бреггу-Брентано в режиме сканирования (по точкам) с шагом 0,1° и временем набора импульсов на точку 10 с. Измерения микротвердости проводили на приборе DuraScan-20 при нагрузке 50 г (0,49 Н). Относительная погрешность измерения HV 0,05 не превышала 10 %. Триботехнические испытания проводили в режиме трения без смазки на автоматизированном трибометре АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного перемещения исследуемого образца по контртелу (90×30×3 мм) и оснащенном устройством для регистрации коэффициента трения в процессе испытаний. В качестве контртела использовали пластину, изготовленную из закаленной углеродистой стали 65Г, с твердостью 800 HV 10. Средняя скорость перемещения образца относительно контртела в процессе трибоиспытаний составляла 0,1 м/с. Номинальное контактное давление испытаний составляло 1 МПа. Измерение величины износа образцов осуществляли посредством взвешивания на аналитических весах АДВ-200М. Погрешность измерения массы образца составляла 0,05 мг.

На рисунке 1 приведена рентгеновская дифрактограмма покрытия Fe₅₄Ni₄₆. Из рисунка видно, что покрытие имеет структуру твердого раствора Ni в Fe с ГЦК кристаллической решеткой (γ -фаза), параметр ее составляет $a=0,3591$ нм. Данная величина параметра решетки ГЦК твердого раствора имеет промежуточное значение между величинами параметров решетки чистых Ni и γ -Fe ($a_{Ni} = 0,3524$ нм, $a_{\gamma-Fe} = 0,3649$ нм), что обусловлено различными радиусами атомов никеля и железа ($r_{Fe}=0,126$ нм, $r_{Ni}=0,124$ нм). Согласно правилу Вегарда параметр решетки твердого раствора линейно изменяется с увеличением концентрации легирующего элемента. Для покрытия Fe₅₄Ni₄₆ закон Вегарда запишется в виде

$$a(Fe_{54}Ni_{46}) = a_{Ni} + 0,54 * (a_{\gamma-Fe} - a_{Ni}) = 0,3592$$

где a_{Ni} и $a_{\gamma-Fe}$ – соответственно параметры решеток чистых Ni и γ -Fe (в нм), $a(Fe_{54}Ni_{46})$ – параметр решетки ГЦК твердого раствора покрытия, содержащего 54 ат.% железа. Полученный результат

находится в хорошем соответствии с экспериментально полученным значением параметра решетки ГЦК твердого раствора $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$.

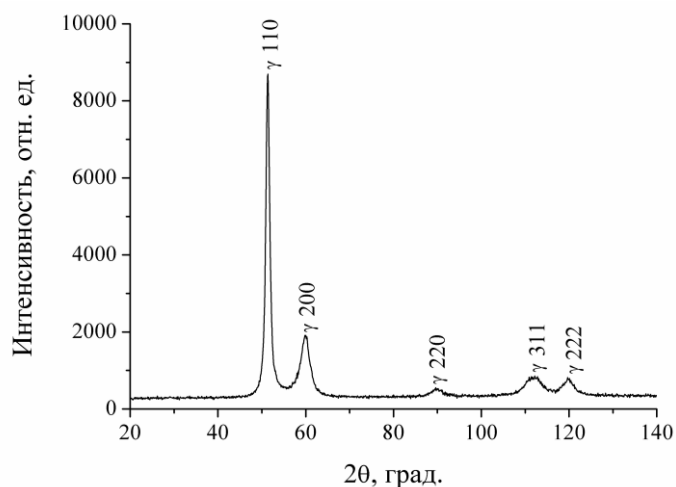


Рисунок 1 – Рентгеновская дифрактограмма (CoK α) покрытия $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$

Дифракционные линии от ГЦК фазы покрытия $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$ сильно уширены ($\beta_{111}=30,3\cdot 10^{-3}$ рад, $\beta_{222}=101,8\cdot 10^{-3}$ рад). При этом отношение $\beta_{222}/\beta_{111}\approx \text{tg}\theta_{222}/\theta_{111}$, что свидетельствует о высокой концентрации линейных дефектов кристаллической решетки в покрытиях. Микротвердость покрытия $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$ имеет относительно высокое значение, равное 450 HV 0,05, вследствие твердорастворного упрочнения, а также упрочнения, обусловленного высокой концентрацией линейных дефектов в покрытии.

На рисунке 2 приведены рентгеновские дифрактограммы покрытий $\text{Fe}_{83}\text{Ni}_{17}$ и $\text{Fe}_{87}\text{Ni}_{13}$ с низким содержанием никеля. Можно видеть, что их фазовый состав существенно отличается от фазового состава покрытия $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$. В частности исследуемые покрытия Fe–Ni имеют структуру твердого раствора Ni в ОЦК решетке Fe (α -фаза).

Параметр решетки α -фазы составляет для покрытий $\text{Fe}_{83}\text{Ni}_{17}$ и $\text{Fe}_{87}\text{Ni}_{13}$ соответственно $a=0,2864$ нм и $a=0,2868$ нм. Более низкое значение параметра решетки α -фазы покрытия $\text{Fe}_{83}\text{Ni}_{17}$ по сравнению с покрытием $\text{Fe}_{87}\text{Ni}_{13}$ обусловлено более высоким содержанием в нем атомов Ni, имеющих меньший по сравнению с атомами Fe, радиус. Уширение дифракционных линий α -фазы покрытий $\text{Fe}_{83}\text{Ni}_{17}$ и $\text{Fe}_{87}\text{Ni}_{13}$ существенно ниже ($\text{Fe}_{83}\text{Ni}_{17}$ – $\beta_{110}=12,1\cdot 10^{-3}$ рад, $\beta_{220}=43,8\cdot 10^{-3}$ рад; $\text{Fe}_{87}\text{Ni}_{13}$ – $\beta_{110}=11,2\cdot 10^{-3}$ рад, $\beta_{220}=36,8\cdot 10^{-3}$ рад), чем для γ -фазы покрытия $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$. При этом в случае покрытий $\text{Fe}_{83}\text{Ni}_{17}$ и $\text{Fe}_{87}\text{Ni}_{13}$ отношение $\beta_{220}/\beta_{110} \approx \text{tg}\theta_{220}/\theta_{110}$, что свидетельствует о высокой концентрации в них линейных дефектов кристаллической решетки. Микротвердость покрытий Fe–Ni с относительно низким содержанием никеля составляет 550 HV 0,05, что существенно превышает величину твердости покрытия $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{46}$.

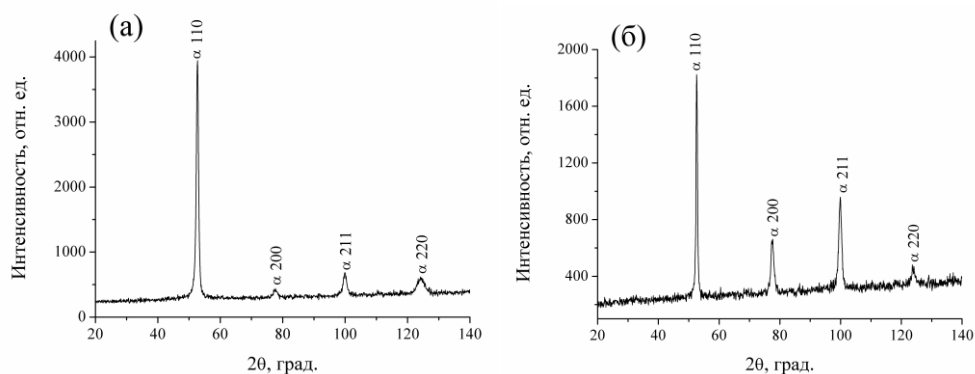


Рисунок 2 – Рентгеновские диффрактограммы покрытий $Fe_{83}Ni_{17}$ (а) и $Fe_{87}Ni_{13}$ (б)

На рисунке 3 приведены зависимости массового износа электроосажденных покрытий Ni–Fe, из которого можно видеть, что интенсивность изнашивания покрытий на стадии приработки (путь трения 300 м) и стадии установившегося изнашивания уменьшается с ростом содержания атомов Fe в покрытиях. Для покрытия $Fe_{54}Ni_{46}$, имеющего структуру твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой, интенсивность изнашивания на линейной стадии составляет 4,2 мкг/м. Интенсивность изнашивания покрытий $Fe_{83}Ni_{17}$ и $Fe_{87}Ni_{13}$, имеющих ОЦК кристаллическую решетку, приблизительно одинаковая и составляет 3,6 – 3,7 мкг/м. Повышенная износостойкость покрытий $Fe_{83}Ni_{17}$ и $Fe_{87}Ni_{13}$ по сравнению с покрытием $Fe_{54}Ni_{46}$ связана с более высокой твердостью покрытий с низким содержанием никеля.

Коэффициент трения покрытий Fe–Ni практически не зависит от содержания в них атомов Ni и составляет,8-0,9.

Проведенное исследование структурно-фазового состояния и триботехнических свойств электроосажденных Fe–Ni покрытий показало, что покрытие с высоким содержанием никеля ($Fe_{54}Ni_{46}$) имеет структуру твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой и с микротвердостью 450 HV 0,05.

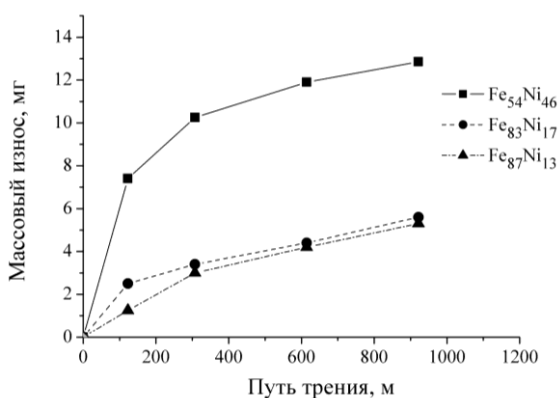


Рисунок 3 – Массовый износ электроосажденных покрытий Fe–Ni в условиях трения без смазочного материала

При пониженном содержании никеля (13-17 ат.%) покрытия имеют структуру ОЦК твердого раствора и повышенное значение микротвердости, равное 550 HV 0,05. Коэффициент трения покрытий Fe–Ni не зависит от содержания в них атомов Ni и составляет 0,8-0,9. Установлено, что покрытия Fe–Ni с ОЦК кристаллической решеткой, обладающие повышенными значениями микротвердости, характеризуются более высокой износостойкостью на стадиях приработки и установившегося изнашивания по сравнению с покрытием Fe₅₄Ni₄₆.

УДК 544.654.2:546.74

И.В. Антихович м.н.с., Н.М. Аблажей студ.,

А.А. Черник доц., канд. хим. наук,

И.М. Жарский проф., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni-TiO₂

Никелевое покрытие широко используется в гальванической промышленности, так как имеет ряд ценных применений. Используется в качестве защитного и защитно-декоративного покрытия, подслоя под прочие металлы (серебро, золото, хром), взамен химического никелевого покрытия, а также металла-связки для соосаждения с порошками. При электрохимическом осаждении композиционных покрытий наблюдается значительное изменение физико-механических свойств. Широко исследованы свойства композиционных покрытий на основе никеля с включением нанокремниевых добавок. Показано [1], что можно значительно изменить свойства никеля: создать сверхтвердые материалы (твердость возрастает в 1,5-2 раза), улучшить физико-механические свойства, измельчить структуру осаждаемого металла. Установлено [2-4], что введение TiO₂ также значительно влияет на свойства никеля и приводит к изменению его морфологии и структуры.

Электроосаждение никеля при формировании композиционного покрытия в основном осуществляют из сульфатно-хлоридного электролита с добавкой борной кислоты (электролит типа Уоттса). Однако интерес представляет поиск электролитов способных давать качественные компактные толстослойные осадки при пониженной температуре. Достойной заменой электролиту Уоттса могут быть тартратные электролиты никелирования.

В настоящей работе представлены результаты исследований структуры и свойств композиционных никелевых покрытий в

присутствии диоксида титана, электроосажденных из кислых тарtratных электролитов при пониженной температуре.

Композиционные никелевые покрытия электрохимически осаждали из сульфатно-хлоридно-тарtratного электролита с содержанием, моль/дм³: Ni²⁺ 0,95, NaKC₄H₄O₆ – 0,46, C₃H₅(OH)₃ – 0,007, pH=2,6 – 4 при температуре 20-25°C. В качестве инертной фазы использовали TiO₂ (0,2-20 г/дм³). Для поддержания частиц во взвешенном состоянии при введении очередной порции частиц TiO₂ в электролит перед каждым электролизом осуществляли ультразвуковую обработку раствора. В ходе электролиза подавали сжатый воздух.

По данным сканирующей электронной микроскопией можно заключить, что при введении частиц диоксида титана в электролитическую ванну, границы никелевых зерен становятся более размытыми и уменьшаются в размере по сравнению с индивидуальными никелевыми осадками.

Микротвердость композиционного покрытия никель-TiO₂ растет по мере увеличения концентрации диоксида титана в электролите и составляет при содержании TiO₂ 2,35 %, 3,46 %, 4,68 %, 5,98 % соответственно 248, 315, 339, 417 кгс/мм², тогда как для покрытия без включения оксида составляет 215-235 кгс/мм². Наблюдающееся увеличение микротвердости может быть объяснено тем, что наночастицы TiO₂ равномерно внедряются в никелевую матрицу, являются центрами зарождения новой фазы и сдерживают рост кристалла. Этот эффект возрастает при увеличении содержания TiO₂ в покрытии, согласно чему можно ожидать улучшенных показателей по износу.

Коррозионные испытания проводились в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 1 мВ/с в области потенциалов -400 – 400 мВ в 5 % H₂SO₄. Результаты коррозионных испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Коррозионные характеристики покрытий в 5 % H₂SO₄

Тип покрытия	Содержание TiO ₂	E _{корр} , мВ	I _{корр} , А/см ²
Ni	0	-552	1·10 ⁻³
Ni-TiO ₂	2,35	-510	9,4·10 ⁻⁴
Ni-TiO ₂	4,68	-481	5,6·10 ⁻⁴
Ni-TiO ₂	5,98	-390	3,2·10 ⁻⁴

Как видно из полученных данных, потенциал коррозии композиционных покрытий с включением диоксида титана, более положителен, чем у никелевого покрытия. Наименьший ток коррозии ($3,2 \cdot 10^{-4}$) и наиболее положительный потенциал (-390 мВ) наблюдается у композиционного покрытия с включением TiO_2 5,98 %. Авторы [4], связывают подобное поведение композиционных покрытий с двумя возможными причинами. Во-первых, с тем, что наночастицы TiO_2 , выступая физическим барьером для возникновения и развития дефектов коррозии, изменяют структуру и, таким образом, увеличивают коррозионную стойкость покрытия. Другим возможным объяснением может быть формирование при введении TiO_2 микрогальванических элементов, где TiO_2 вследствие более положительного потенциала играет роль катода, а никелевая матрица – анода, что приводит к облегчению анодной поляризации.

Таким образом, введение суспензии TiO_2 приводит к формированию более твердого, мелкозернистого и коррозионно-стойкого покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буркат Г.К., Горницкий И.В., Долматов В.Ю. Электроосаждение никеля в присутствии нанокремниевых добавок / Известия Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института (Технического Университета). – 2011. – 37, №11. – Р. 97–99
2. Lajevardi S.A., Shahrabi T. Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni– TiO_2 nanocomposite coatings / Applied Surface Science. – 2010. – 256, №22. – Р. 6775 – 6781
3. Siya Huang, Yawei Hu, Wei Pan Relationship between the structure and hydrophobic performance of Ni– TiO_2 nanocomposite coatings by electrodeposition / Surface & Coatings Technology. – 2011. – 205, №13-14. – Р. 3872–3876
4. Amir Sadeghi, R.A. Khosroshahi, Z. Sadeghian Morphological, mechanical, corrosion and hydrogen permeation characteristics of Ni-nano- TiO_2 composite coating compared to Ni electrodeposited on low carbon steel / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – №2. – Р. 90–96

УДК 620.19

В.М. Константинов, д-р техн. наук, доцент;
Г.А. Ткаченко, канд. техн. наук; А.В. Ковальчук асп.
(БНТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИЗДЕЛИЙ, УПРОЧНЕННЫХ PVD ПОКРЫТИЯМИ

Тонкие керамические покрытия, не смотря на их химическую инертность, не обладают достаточными защитными свойствами от коррозии. Это обусловлено тем, что в них, как правило, присутствуют в большом количестве поры и дефекты, через которые агрессивная среда может проникать до границы раздела покрытия и подложки [1]. Поэтому коррозионная стойкость поверхности с покрытием будет определяться главным образом коррозионной стойкостью основного материала. Поэтому коррозионные испытания композитов с покрытиями следует проводить как для объемных материалов.

Одним из наиболее быстрых и эффективных на практике является способ проведения коррозионных испытаний в камере соляного тумана, осуществляемый на кафедре «Материаловедение в машиностроении» БНТУ на установке ASCOTT S 120 IP, позволяющей проводить коррозионные испытания в соответствии со стандартами ASTM B 117, ГОСТ Р 9.316-2006, СТБ ISO 2081-2009, ВУ и корректировать условия испытаний с учетом реальных условий эксплуатации изделий. В ходе работы была исследована коррозионная стойкость образцов технического железа, упрочненных в результате комплексной упрочняющей обработки [2, 3] – карбонитрация и нанесение PVD покрытия на базе нитрида титана. Коррозионные испытания композитов проводили при непрерывном распылении 10 % водного раствора NaCl при температуре 20 °С.



Рисунок 1 – Камера соляного тумана ASCOTT S 120 IP

Методика определения коррозионной стойкости заключалась в сопоставлении массы образцов и оценке площади поверхности занятой продуктами коррозии. Перед испытаниями образцы были взвешены на аналитических весах и сделаны фотографии их поверхности. Площадь поверхности образца, контактирующей с раствором, составляла 100 мм². Порядок проведения испытаний соответствовал ГОСТ 9.308.

Таблица 1 – Результаты испытаний образцов армко-железа

Образцы	Доля поверхности, пораженная коррозией, % после				
	1 ч	6 ч	12 ч	24 ч	48 ч
Армко-железо с покрытием TiN	15	80	86	98	100
Армко-железо после карбонитрации	1	5	10	30	40
Армко-железо после карбонитрации и нанесения PVD покрытия TiN	0	1	3	5	20

Установлено, что наиболее интенсивное развитие коррозии происходит на неупрочненных образцах армко-железа с PVD покрытием TiN. Коррозия развивалась с участков микропор покрытия и протекала под ним, распространяясь по железной подложке. Прирост массы образца составил 0,075 г.

Карбонитрация армко-железа привела к повышению его коррозионной стойкости в 2,5 раза, что связано с явлением пассивации, при котором на поверхности образуется защитная пленка, препятствующая проникновению агрессивной среды. Прирост массы составил не более 0,03 г.

Наибольшую коррозионную стойкость показали образцы армко-железа, подвергнутые карбонитрации с последующим нанесением PVD покрытия TiN. Значительные очаги поражения коррозией появились на них только после 48 ч испытаний, прирост массы составил 0,006 г.

Таким образом, коррозионная стойкость изделий с PVD покрытиями не определяется полностью защитными свойствами самих покрытий. Протекание коррозии может иметь место даже в случае отсутствия визуальных признаков на поверхности изделия с покрытием. Прежде всего, стойкость к агрессивным средам таких композитов будет определяться стойкостью стальной подложки. В то

же время наличие химически инертного покрытия является барьером для проникновения агрессивной среды к стальной основе, а его защитные способности, определяемые, главным образом, микро- и нанопористостью, в дополнение к повышению коррозионной стойкости результате химико-термической обработки могут дать кумулятивный эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nanostructured Coating (Eds. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson). – Berlin: Springer-Verlag, 2006. – 648 p.
2. Константинов В.М. Повышение жесткости металлической основы систем "конструкционная сталь – нитрид титана" / В.М. Константинов, А.В. Ковальчук, Г.А. Ткаченко // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.:* в 2 ч. – Минск: Белорусская наука, 2013. – Вып. 36, ч.2. – С. 152–161.
3. Ковальчук, А. В. Методический подход к созданию топокомпозита триботехнического назначения «сталь – PVD покрытие» / А. В. Ковальчук, Г. А. Ткаченко // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сборник научных трудов :* в 3 кн. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2014. – Книга 1. – С. 164–174.

**РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ УНИВЕРСАЛЬНОГО
АВТООПЕРАТОРА**

Решение ряда социально-экономических программ требует не только увеличения объемов производства, но и выхода на новый качественный уровень. Это может быть достигнуто путём широкого внедрения новой современной техники, наиболее прогрессивных технологических процессов, комплексной механизации, автоматизации и роботизации производства. Весьма важным является также сокращение энергопотребления и охрана окружающей среды.

На современных промышленных предприятиях для механизации ручных процессов необходимо применение системы, состоящей из транспортирующих машин и различных устройств, работающих в сочетании с технологическим оборудованием. Такие системы наиболее эффективны экономически и совершенны по техническому уровню, когда они включают в себя полный комплекс машин и устройств, обеспечивающих механизированное перемещение изделий на всем протяжении технологической линии от первой до последней операции, как на основных, так и на вспомогательных участках производства, включая механизацию погрузки и разгрузки с ликвидацией физического труда рабочих. При такой, наиболее совершенной форме механизации (комплексной), труд рабочих сводится только к управлению машинами и контролю их работы, выполнению отдельных механических операций и проведению планово-предупредительных ремонтов (ППР) оборудования.

Высшей ступенью комплексной механизации является комплексная автоматизация, как отдельных участков, так и всего процесса в целом. При комплексной автоматизации работа всего комплекса транспортных машин, различных вспомогательных устройств и технологических машин на всём протяжении технологического процесса происходит автоматически, при помощи различных приборов и устройств автоматического управления, контроля и регулирования на основе микропроцессорной техники. При этом участие человека проявляется лишь в установлении программы работы комплекса машин, в настройке машин и приборов управления, в наблюдении и контроле их работы, а также в проведении ППР оборудования и приборов. Развитие комплексной механизации и автоматизации привело к созданию гибких

автоматизированных производств и робототехнических комплексов (РТК), т. е. производств быстро перестраиваемых на выпуск новой продукции.

Все это, как нельзя тесно, касается гальванических производств, в частности и на ряде предприятий нашей страны, где многие операции соответствующих технологических процессов до сих пор выполняются вручную, что наглядно подтверждает актуальность проводимой работы.

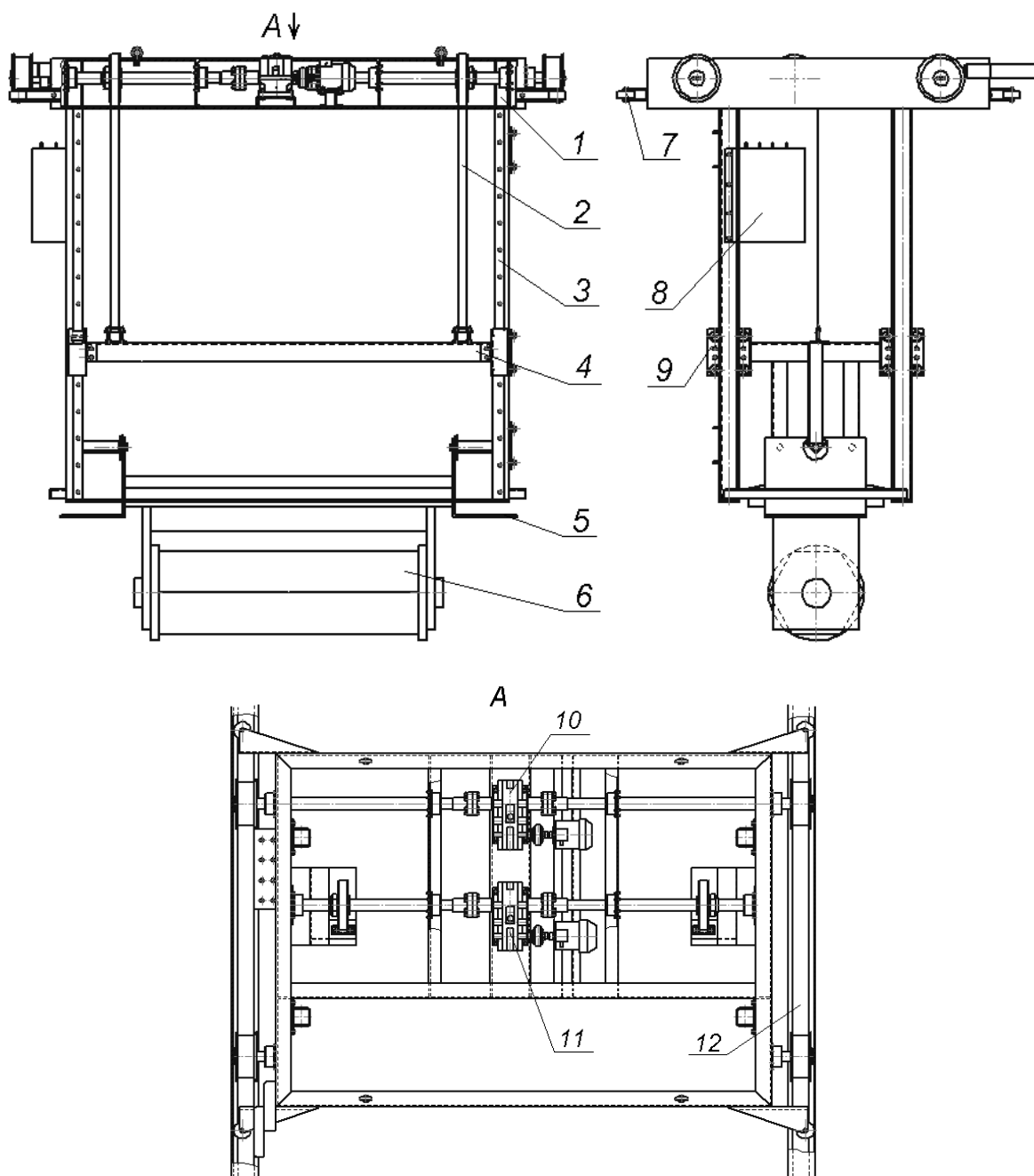
Таким образом, важнейшим направлением развития гальванических производств является внедрение и совершенствование роботизированных гальванических линий (РГЛ), которые являются высокопроизводительными автоматическими системами массового обслуживания с определенным числом операторов переноса и совмещенной обработкой деталей различных технологических процессов в одном потоке. Основным средством автоматизации РГЛ является транспортный робот (автооператор).

Итак, на основании подробного аналитического обзора и патентной проработки в качестве объекта разработки под требуемые параметры, наиболее востребованные во многих гальванических производствах нашей республики, нами был выбран порталый манипулятор подвешенного типа для РГЛ с гибкой связью [1]. На первом этапе, была спроектирована структурная и кинематическая схемы, а также составлены оптимальные циклограммы работы автооператора, что дало возможность снижения времени кинематического цикла, а соответственно повышения производительности, с учетом уменьшения выноса электролитов из гальванических ванн, удобства очистки и др.

Разработана методика расчета и рассчитаны основные динамические параметры автооператора: подобраны исполнительные и передаточные механизмы, определена последовательность и скорости их движения, рассчитаны мощности приводов и подобраны электродвигатели, определены общие затраты энергии [2]. Проведен прочностной расчет несущей конструкции (портала) разрабатываемого автооператора и рассчитаны элементы конструкции с использованием компьютерного пакета программ. Разработана конструкторская документация для изготовления соответствующего универсального автооператора для гальванических линий грузоподъемностью 250 кг.

На рисунке 1 представлен разработанный универсальный гальванический автооператор. Рассмотрим его принцип действия. При горизонтальном движении тележки 1 от привода 10 происходит захват

груза 6 (барaban с деталями, набор обрабатываемых объектов, единичная деталь) захватами 5.



1 – тележка горизонтального перемещения; 2 – гибкий тяговый орган; 3 – рама (портал); 4 – траверса; 5 – захваты; 6 – барабан (обрабатываемые детали); 7 – ролики стабилизации поперечной тяги; 8 – пульт управления; 9 – направляющие ролики механизма подъема/опускания; 10 – привод механизма горизонтального перемещения; 11 – привод механизма вертикального перемещения; 12 – направляющие

Рисунок 1 – Автооператор

Далее, при срабатывании привода 11, с помощью гибких тяг 2 происходит подъем траверсы 4 с грузом по направляющим портала 3, удерживаемого роликами 9. Горизонтальным реверсом привода 10 несущая тележка перемещается на требуемую позицию (соответствующая ванна) по направляющим 12. Затем происходит опускание, отвод захватов и подъем порожней траверсы. После выполнения технологической операции (промывка, обезжиривание, травление, металлизация и т.п.) траверса опускается, происходит захват груза и его перемещение на следующую позицию. Одновременно могут работать несколько автооператоров.

В заключении, необходимо отметить, что запланированное внедрение разработанной конструкции универсального автооператора для гальванических линий грузоподъемностью до 250 кг позволит вплотную приблизиться к решению основных производственных задач: увеличение производительности труда, снижение себестоимости продукции, улучшение качества и повышение стабильности продукции, улучшение условий труда и повышение безопасности работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров, О.А. Обзор конструкций и перспективы развития автооператоров для гальванических линий / О.А. Петров, П.Е. Вайтехович, В.С. Францкевич // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: материалы 3-го Республ. науч.-техн. семинара, Минск, 5-6 декабря 2013 г. – Минск: БГТУ, 2013. – С. 139–142.
2. Петров, О.А. Автоматические операторы гальванических линий / О.А. Петров, Г.М. Хвесько // 78-я науч.-тех. конф. Профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 4–9 февраля 2014 г. / Бел. гос. технол. ун-т. – Минск, 2014.
3. Зубченко, В.Л. Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник. / В.Л. Зубченко, В.И. Захаров. – М.: Машиностроение, 1989. – 629 с.
4. Ажогин, Ф.Ф. Гальванотехника: Справ. изд. / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галь – М.: Metallurgia, 1987. – 736 с.
5. Плеханов И.Ф. Расчет и конструирование устройств для нанесения гальванических покрытий. / И.Ф. Плеханов. – М.: Машиностроение, 1988. – 221 с.

В.М. Константинов, д-р техн. наук, доц.; Д.В. Гегеня, м.н.с.
(БНТУ, г. Минск)

СОЗДАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ НАСЫЩАЮЩИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ТДЦ ИЗ ОТХОДОВ ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ

В процессе горячего цинкования образуется большое количество цинксодержащих отходов, которые в основном состоят из соединений Fe_nZn_m и могут быть использованы при изготовлении смесей для нанесения цинковых покрытий. Только на РУП «Речицкий метизный завод» в месяц образуется 13 тонн гартцинка и 20 тонн изгари. На РДПП «КОНУС» г. Лида уже накопилось свыше 100 тонн цинксодержащих отходов. Разработка конкурентоспособной технологии цинкования на базе смесей, полученных из цинксодержащих отходов, позволит не только расширить применение этого метода, но и повысить качество покрытия и обеспечить переработку десятков тонн цинксодержащих отходов.

Гартцинк представляет собой механическую смесь интерметаллических соединений Fe_nZn_m и твердого раствора железа в цинке (рисунок 1). Содержание цинка в гартцинке колеблется от 85 до 96 % в зависимости от качества извлечения его из цинковых ванн предприятий осуществляющих горячее цинкование. Химические составы образцов гартцинка полученных от РУП «Речицкий метизный завод» и РДПП «КОНУС» представлены в таблице 1.

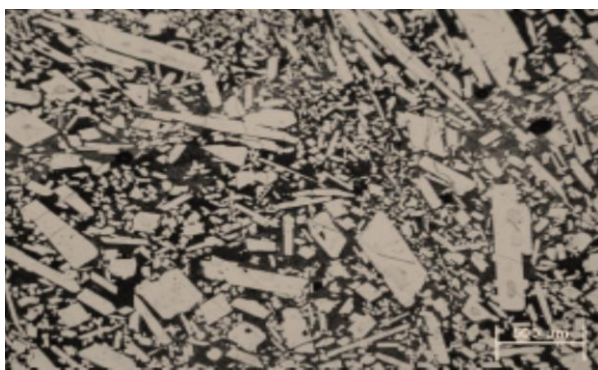


Рисунок 1 – Микроструктура гартцинка

Таблица 1 – Анализ гартцинка предприятий РБ

Предприятие	Химический состав, %			Объем отхода, т/год
	Zn	Fe	Al	
РМЗ	86	7	1,8	130
«Конус»	96	2,5	1,5	156

Отходы гартцинка представляют собой кусковой материал в виде слитка (рисунок 2), имеющего форму полости изложницы, как правило это слитки массой около 100 кг.



Рисунок 2 – Фотографии гартцинка

При измельчении кусков гартцинка для грубого помола применяли шаровую мельницу барабанного типа с размольными телами в виде шаров, после просеивания – атритор для получения необходимой фракции 5 – 250 мкм. Для разрушения крупных кусков гартцинка предполагается использование гидравлического пресса.

Из полученного порошка гартцинка были изготовлены синтетические смеси для термодиффузионного цинкования системы гартцинк- Al_2O_3 с общим содержанием гартцинка от 25 до 100 %. Для сравнения использовались хорошо изученные авторами [1-3] смеси системы $\text{Zn-Al}_2\text{O}_3$.

Внешне образцы оцинкованные в течение месяцев на основе гартцинка и в смесях на основе чистого цинка не отличаются и имеют чистую серую поверхность. Однако существуют различия в микроструктурах данных цинковых слоев (рисунок 3).

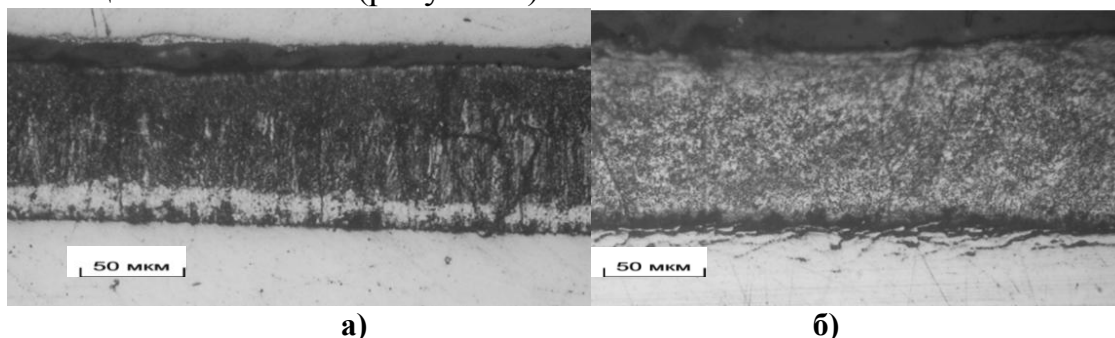


Рисунок 3 – Микроструктуры цинковых слоев полученных при термодиффузионном цинковании в смесях:
а) 60% Zn, 40% Al_2O_3 ; б) 100% гартцинк.

На границе раздела α -фаза – интерметаллидные соединения цинка и железа на образцах, оцинкованных в смесях на основе гартцинка, выявлена зона повышенной травимости (рисунок 3,б).

Полученные образцы успешно прошли коррозионные испытания в камере соляного тумана по ГОСТ 9.308-85.

Установлено, что в связи с более высокой температурой плавления гартцинка по сравнению с чистым цинком, возможно изготавливать смеси для термодиффузионного цинкования при температурах выше 420 °С без добавления инертной добавки Al_2O_3 , что существенно облегчает регенерацию использованных смесей.

Использование гартцинка позволяет получать качественные, регениерируемые смеси для термодиффузионного цинкования. Также это позволяет перерабатывать 15 – 20 тонн гартцинка только на нужды белорусских предприятий осуществляющих термодиффузионное цинкование стальных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проскурин Е.В., Горбунов Н.С. Диффузионные цинковые покрытия., М.: Metallurgy, с. 1972-248
2. Горунов Н.С. Диффузионные покрытия на железе и стали. –М.: Изд. АН СССР, 1958. – с. 207
3. Справочник. Химико-термическая обработка металлов и сплавов/ Под ред. Л.С.Ляховича.- М: Metallurgy, 1981. -424 с.

УДК 621.357

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

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ

Хромовые покрытия в отношении их функционального применения являются одними из наиболее универсальных. Высокая химическая стойкость хромовых покрытий вследствие сильновыраженной способности к пассивированию, значительная твердость и износостойкость, возможность нанесения толстых прочно сцепленных с основой покрытий определяют области высокоэффективного применения электролитического хромирования.

На предприятиях химической отрасли таких, как ОАО «Гродно-Азот», Мозырский НПЗ электрохимическому хромированию подвергаются изделия из коррозионно-стойких, высококачественных углеродистых и легированных конструкционных сталей следующих марок: сталь 20, 35, 40, 40Х, 38ХА, 08Х17Н13М2Т, 02Х25Н22АМ2, 10Х17Н14М3, 12Х18Н10Т, Х18Н10Т. При этом в зависимости от назначения, толщина хромового покрытия может достигать 500 мкм. Изделия (плунжера, цилиндры, поршни) эксплуатируются в тяжелых условиях, подвергаясь воздействию трения и механических загрязнений, воздействиям коррозионной среды. Поэтому покрытие должно иметь высокую износостойкость и коррозионная стойкость, а также твердость, зеркальность и однородность.

Основной трудностью при нанесении хромовых покрытий большой толщины являются большие временные затраты – сутки и более. При этом достаточно трудно добиться требуемых свойств покрытия вследствие изменения состава электролита вследствие испарения, уноса в вентиляцию, наводораживания самой заготовки. Решение данной проблемы возможно при использовании в электролитах добавок повышающих выход по току, и обеспечивающих хорошие эксплуатационные свойства и адгезию покрытия к основе.

На основании анализа научно-технической информации и промышленных процессов получения износостойких хромовых покрытий были выбраны электролиты позволяющие значительно сократить время нанесения хромового покрытия и обеспечить нанесения хромовых покрытий с требуемыми физико-химическими и механическими свойствами. Составы данных электролитов представлены в таблице.

Таблица - Состав исследуемых электролитов хромирования

Состав электролитов	Концентрация, г/дм ³			
	[1]	[2]	[3]	[4]
CrO ₃	250	200	250	260
H ₂ SO ₄	2,5	1,2	2,5	3,2
Добавка	–	Chemeta Cr-2 5	CoCl ₂ ·6H ₂ O 70	Heef 25 C 50

Выход по току является одним из важнейших параметров при хромировании, т.к. от него зависят продолжительность процесса, расход электроэнергии, скорость осаждения покрытия. Также, исходя из выхода по току, определяется рабочий диапазон плотностей тока, при котором получают покрытия с необходимыми свойствами.

Зависимости ВТ хрома от плотности тока, представленные на рисунке 1.

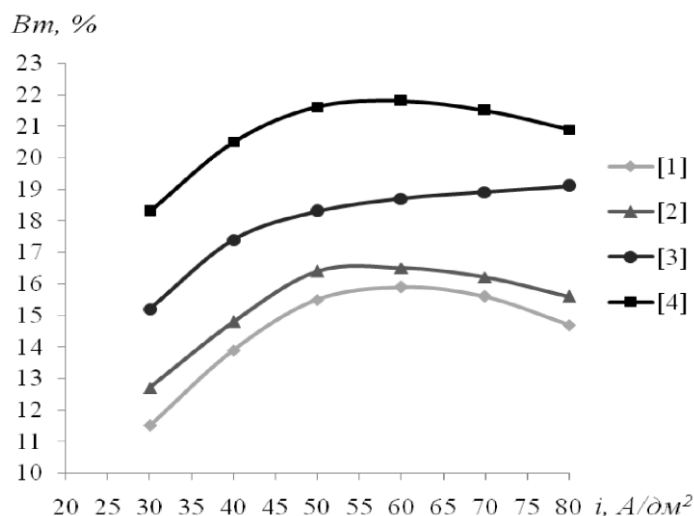
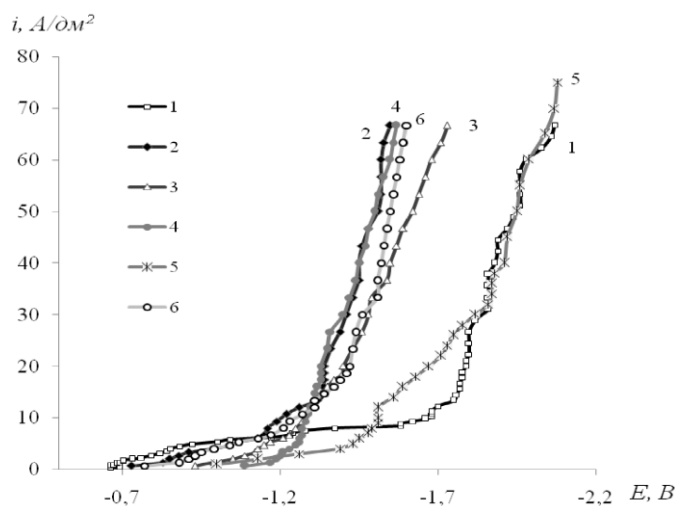


Рисунок 1 - Зависимость выхода по току хрома от катодной плотности тока

Из полученных зависимостей видно, что наилучшими значениями выхода по току хрома обладает электролит хромирования №4 (с добавкой Neef 25С). Кроме того, покрытия, полученные из этого электролита, являются более качественными, а оптимальными для данного электролита являются плотности тока $50 \div 65 \text{ А/дм}^2$.

При осаждении хромовых покрытий важное значение имеет материал подложки, на который осуществляется осаждение хрома. На рисунке 2 представлены поляризационные кривые для образцов из различных марок сталей в электролите №4.

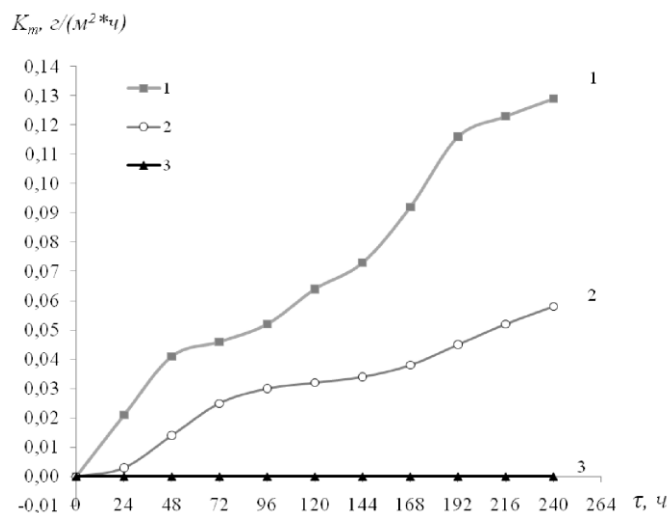


1 – 38ХА; 2 – 12Х18Н10Т; 3 – Ст20; 4 – 02Х25Н22АМ2;
5 – 08Х17Н13М2Т; 6 - Х18Н10Т.

Рисунок 2 - Катодные поляризационные кривые в электролите №4

Установлено, что активный катодный процесс на всех образцах из хромоникелевой стали наблюдается при потенциалах отрицательнее - 1,2 В, а для нелегированной Ст20 и хромоникельмолибденовой – при более электроотрицательных значениях потенциала. Образование металлического хрома на катоде наблюдается во второй области ПК после характерного перегиба и становится возможным благодаря уплотнению катодной пленки под действием SO_4^{2-} и увеличению ее сопротивления. Образование пленки на катоде вызывает смещение потенциала катода в более отрицательную сторону. Анализ поляризационных кривых показал, что сходные по составу стали имеют сходные значения потенциалов при одной плотности тока. Для марок сталей, соответствующих кривым 1 и 5 процесс электроосаждения хрома целесообразно вести при более высоких плотностях тока, чем для остальных сталей.

Важным параметром хромового покрытия является твердость. Исследования показали, что при толщине хромового покрытия 100 мкм микротвердость увеличивается с ростом плотности тока от 790 кгс/мм² при 50 А/дм² до 1017 кгс/мм² при 50 А/дм². Это можно объяснить тем, что при более высоких плотностях тока структура хромового покрытия становится более мелкокристаллической.



**1 – 25 мкм, электролит №1; 2 – 25 мкм, электролит №4;
3 – 100 мкм, электролит №4.**

Рисунок 3 Зависимость скорости коррозии от времени нахождения образцов в 10 % растворе NaCl

Коррозионная стойкость хромового покрытия является одним из его основных свойств при эксплуатации покрываемых изделий в условиях воздействия коррозионных сред. Сравнение коррозионной

стойкости покрытий различной толщины, полученных из электролитов №4 и №1 (стандартного), в 10% растворе NaCl представлены на рисунке 3.

Из построенных зависимостей видно, что скорость коррозии хромовых покрытий толщиной 25 мкм, полученных в электролите №1 в 1.5 раза выше по сравнению с покрытиями из электролита №4. С ростом толщины хромового покрытия коррозионная стойкость значительно возрастает и при толщине 100 мкм следы коррозии на образцах не обнаруживаются. Такое поведение покрытий из электролита №4 обусловлено меньшим количеством сквозных пор при малых толщинах и отсутствием их при больших.

Таким образом, электролит №4 позволяет наносить хромовые покрытия с большим выходом по току, большей коррозионной стойкостью, а также обеспечивает необходимые эксплуатационные характеристики хромовым покрытиям.

СОДЕРЖАНИЕ

Федотов А.С., Перевозников С.С., Позняк С.К., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В. Влияние термообработки на структуру и электрофизические свойства электроосажденных слоев висмута	4
Перевозников С.С., Позняк С.К., Цыбульская Л.С. Защитная способность покрытий никель–фосфор на углеродистой стали в хлоридсодержащей среде	8
Воробьева Т.Н., Врублевская О.Н. Насонова Д.И., Конаков А.О., Шуляк А.С. Влияние золя SnO ₂ на закономерности осаждения и свойства медных покрытий на цинке, алюминии и их сплаве	12
Богомазова Н.В., Жилинский В.В., Черник А.А., Волынец О.С., Безбородов В.С., Степкова А.С., Смирнов А.Г., Жарский И.М. Влияние условий анодирования и травления на функциональные свойства сегментных алюминиевых структур для жидкокристаллических устройств	17
Смирнов А.Г. Разработка и исследование процесса формирования функциональных наноструктурированных пленок алюминия методом электрохимического оксидирования	21
Хмыль А.А., Богуш Н.В., Кузьмар И.И., Кушнер Л.К. Формирование композиционных серебряных покрытий в условиях нестационарного электролиза	25
Алексеев Ю.Г., Нисс В.С., Паршутто А.Э., Королев А.Ю., Сорока Е.В. Применение импульсного электрохимического полирования при производстве медицинских изделий из нержавеющей стали	29
Котухов А.В., Колтович В.А., Красовский В.А., Дежкунов Н.В. Стадии развития кавитации в высокочастотном УЗ поле на границе электрод–электролит и их идентификация	33
Гиро А.М., Глушков А.А., Влохович Н.А. Программно-управляемый источник импульсного тока с высоким выходным напряжением	37
Стефанович В.А., Борисов С.В., Стефанович А.В. Легирование наплавленных покрытий, полученных из поверхностнолегированной проволоки бором с дополнительно нанесенным гальваническим покрытием хрома и меди	41
Поплавский В.В., Матыс В.Г. Металлические покрытия стальных деталей, гальванически совместимые с алюминием и алюминиевым сплавом	44

Карпович Д. С., Карпович С.И. Исследование влияния толщины многослойных упрочняющих покрытий на адгезионные свойства покрытия	49
Гурченко П.С., Булойчик И.А., Ковшик И.А. Исследование влияние процессов диффузионного цинкования на эксплуатационные свойства изделий после термического упрочнения	53
Гурченко П.С., Булойчик И.А. Исследование характера формирования цинковых диффузионных слоев на стали в различном структурном состоянии	56
Белоцерковский М.А., Сосновский А.В., Григорчик А.Н., Прядко А.С., Черепко А.Е. Перспективы замены гальванического хромирования гиперзвуковой металлизацией с использованием высокохромистых мартенситных сталей	60
Михедова Е.В., Черник А.А., Жарский И.М., Лось А.И. Извлечение меди в импульсном режиме электролиза из раствора ванны улавливания после серноокислого меднения	70
Михедова Е.В., Черник А.А., Жарский И.М., Лось А.И. Извлечение меди из отработанного серноокислого электролита гальванического меднения	74
Курило И.И., Хмылко Л.И., Черник А.А., Жарский И.М. Выделение меди из стоков химико-гальванических производств	78
Лисинецкая М.А., Лихачева А.В. Отработанные травильные растворы как сырьевой ресурс для получения пигментов	82
Левицкий И. А., Кичкайло О. В., Позняк А. И. Ресурсосберегающая технология изготовления майоликовых изделий и печных изразцов с использованием осадков сточных вод гальванических производств	84
Шутова А.Л., Прокопчук Н.Р., Сабадаха Е.Н., Хованская Е.И. Модификация наноразмерными добавками алкидных лакокрасочных материалов для окраски металлических изделий и сооружений	88
Карпович Д. С., Сарока В. В. , Кузьмицкий И. Ф., Барашко О.Г., Гринюк Д.А. Система автоматического управления универсального автооператора для гальванических линий	91
Якубовская С.В., Корбит А.А., Филимонов В.А., Ходан Е.П. Исследование стабильности электролитов-суспензий на основе карбамида	94

Филимонов В.А., Кузей А.М. Формирование композиционных электрохимических покрытий из коллоидных растворов	97
Филимонов В.А., Якубовская С.В. Осаждение дисперсноупрочненных электрохимических покрытий никель – нитрид бора - алмаз	103
Чепрасова В.О., Залыгина О.С., Ашуйко В.А., Кандидатова И.Н. Получение пигментов из отработанных растворов электролитов	106
Кистень М.Н. Выпрямители для гальванических производств с микропроцессорным управлением	110
Лось А.И. Опыт работы по эксплуатации гальванического оборудования и очистных сооружений на РУП «МТЗ»	112
Кукареко В.А, Кононов А.Г., Тарасевич И.Ю., Цыбульская Л.С., Бекиш Ю.Н. Структурное состояние и триботехнические характеристики электроосажденных покрытий системы Fe-Ni	118
Антихович И.В., Аблажей Н.М., Черник А.А., Жарский И.М. Свойства электрохимически осажденных композиционных покрытий Ni-TiO ₂	122
Константинов В.М., Ткаченко Г.А., Ковальчук А.В. Исследования коррозионной стойкости изделий, упрочненных PVD покрытиями	125
Петров О.А. Разработка Конструкции универсального автооператора	128
Константинов В.М., Гегеня Д.В. Создание синтетических насыщающих смесей для ТДЦ из отходов горячего цинкования	132
Черник А.А., Черник Е.О., Жарский И.М. Сравнительная характеристика электролитов хромирования	134

Научное издание

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

**Материалы 4-го Республиканского
научно-технического семинара**

В авторской редакции
Ответственный за выпуск Е.О. Черник
Компьютерная верстка Е.О. Черник, А.А. Левитская
Усл. печ. л. 8,25. Уч.-изд. л. 8,52.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/ от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.