

1) генерация носителей заряда в объеме зерен полупроводника с участием донорных примесных уровней;

2) локализация носителей заряда на поверхностных акцепторных центрах, в качестве которых могут выступать сверхстехиометрические атомы кислорода, адсорбирующиеся на границах зерен поликристаллического материала;

3) делокализация (регенерация) носителей заряда на границах зерен с участием поверхностных состояний (ловушек захвата).

Наиболее значительный позисторный эффект среди исследованных систем обнаружил образец состава $\text{BaTiO}_3 + 0.1\% \text{Nd}_{0,6} \text{Sr}_{0,28} \text{Pb}_{0,12} \text{MnO}_3$, что свидетельствует об эффективности введения именно незначительных (до 0.1%) количеств замещенных манганитов указанного состава в позисторную керамику на основе титаната бария. К сожалению, на данном этапе исследований трудно прояснить природу и степень влияния компонентов легирующего манганита на обнаруженные эффекты (позисторный и сегнетоэлектрический) в условиях гетеровалентных (Nd^{+3} , Mn^{+3}) и изовалентных (Sr^{+2} , Pb^{+2}) изоморфных превращений, реализующихся в перовскитной структуре титаната бария при введении лигатуры. Вероятно, отмеченные результаты связаны с дифференцированным влиянием замещающих ионов (Nd^{+3} , Mn^{+3} , Sr^{+2} , Pb^{+2}) на параметры ловушек захвата (глубину залегания, время релаксации). Кроме того, как показывают более поздние исследования ученых, возможно, не последнюю роль все-таки играет объем зерна [2] или его подповерхностные области при наличии в них глубоких акцепторных уровней [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Полупроводники на основе титаната бария / Под ред. К.Окадзаки. – М.: Энергоиздат, 1982. – 327 с.
2. Gillot C., Michenance J.P., Baukens J. etc. Microscopic origin of the PTC effect in niobium-doped barium titanate // J. Amer. Ceram. Soc. – 1997. – V.80, No 4. – P.1043–1046.
3. Hary N.S., Padmini P., Kutty T.R. Complex impedance analyses of n-BaTiO₃ ceramics showing positive temperature coefficient of resistance // J. Mater. Sci. Electron. – 1998. – V.8, No 1. – P.15–22.

УДК 621.357.7

Н.Л. Смоляг; доцент; И.М. Жарский, профессор

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АССИМЕТРИЧНОГО ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

The process of iron coatings electrodeposition with using assymetric AC is studied. It is established that by changing of the composition of the solution and the anode/cathode correlation it can operate by quality of produced coatings. The microhardness of produced coatings and it is dependence from electrolysis current conditions is determined.

Одним из методов восстановления изношенных металлических поверхностей является электрохимическое нанесение железных покрытий. Возможность практически полной автоматизации процесса, получение с высокой точностью покрытий требуемой толщины с минимизацией затрат на последующую механическую обработку поверхности, исключение термического воздействия на основу, регенерируемость растворов и

высокая гибкость управления – вот основные преимущества электрохимического метода обработки поверхности с целью восстановления ее функциональных свойств. Вместе с тем в настоящее время ввиду острого дефицита материальных и энергетических ресурсов стоимость процесса электровосстановления поверхности повышается до 70 % стоимости нового изделия, и это предопределяет разработку и применение рациональных технологий, к которым можно отнести процесс электролитического железнения [1–3].

К прогрессивным технологическим способам и приемам осаждения железа относятся нестационарный электролиз – импульсный, реверсивный, в проточных электролитах, с применением преобразованного (периодического) тока промышленной частоты (по другому, с использованием асимметричного переменного тока), электролиз при наложении переменного тока на постоянный и т.д. [4, 5].

При восстановлении изношенных поверхностей методом электролитического железнения необходимо соблюдение целого ряда показателей качества, среди которых основными являются: требуемая микротвердость осажденного покрытия, прочное сцепление с основой, равномерное распределения металла по толщине. Железные покрытия хорошего качества могут быть получены только в том случае, если на каждой из стадий технологического процесса соблюдаются необходимые требования. Основные стадии процесса железнения можно разбить на группы: предварительная подготовка поверхности, процесс электролитического получения металлического осадка и заключительная обработка поверхности (отмывка, сушка).

Последовательность операций предварительной подготовки поверхности заключается в следующем: обезжиривание в стандартных растворах [6], отмывка остатков растворов обезжиривания, электрохимическая обработка в 30 %-ной серной кислоте (длительность и плотность тока которой зависят от состава и состояния поверхности обрабатываемой стали), удаление остатков серной кислоты последовательной промывкой в холодной и горячей воде (горячая промывка более целесообразна, если предполагается применение горячих электролитов железнения) [7].

Последующее электролитическое железнение может осуществляться в различных по составу электролитах [8], при выборе которых нужно принимать во внимание стоимость компонентов, устойчивость в работе в процессе длительной эксплуатации (по скорости накопления ионов железа (3)), степень коррозионного воздействия на детали и элементы подвесочной техники и корпус электрохимической ванны, возможность многократного использования после проведения соответствующей корректировки или регенерации, сложность осуществления процесса регенерации, рекомендуемый температурный режим (предпочтительнее низкотемпературные электролиты).

В данном сообщении приводятся результаты изучения возможности использования для железнения из низкотемпературных электролитов на основе сернокислого железа асимметричного переменного тока промышленной частоты. При проведении исследований концентрация электролита по ионам железа составляла 50–60 г/л, при этом значение pH раствора поддерживалось на уровне 1,5–2,2 добавлением соответствующего расчетного количества концентрированной серной кислоты. Контроль pH осуществлялся с помощью иономера типа И-130 в комплекте с соответствующими электродами – стеклянным ЭСЛ-43 и хлорсеребряным ЭВЛ-1М 3.1. Анализ рабочих растворов на содержание ионов железа проводился по известным методикам [9]. Поляризационные характеристики получены с помощью потенциостата ПИ-50.1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и графопостроителем ПДА-1. Схема получения асимметричного переменного тока аналогична приведенной в [10]. В процессе исследований изучено влия-

ние величины асимметрии переменного тока (отношение плотности тока в катодный полупериод к плотности тока в анодный полупериод), pH раствора, состава раствора на микротвердость осадков железа, прочность сцепления и выход по току. Микротвердость осажденных покрытий оценивалась с помощью прибора ПТМ-3, выход по току – гравиметрическим методом [11], прочность сцепления – методами нанесения сетки царапин и изгиба образцов [12]. В качестве электродов (катодов и анодов) применялась углеродистая сталь Ст3 или Ст 40.

Процесс электрохимического получения железных покрытий, как правило, реализуется с растворимыми железными анодами с целью восполнить снижение концентрации ионов железа (+2) за счет их катодного восстановления. При плотностях тока более 2 А/дм^2 без введения депассиваторов в раствор трудно избежать пассивации анода. По этой причине в раствор наряду с сернокислым железом вводился хлорид натрия в количестве 30–40 г/л, что, кроме повышения допустимой плотности тока до 25–28 А/дм^2 (определена методом поляризационных измерений в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки $1 \cdot 10^{-3} \text{ В/с}$), оказало благоприятное влияние также и на характеристики катодного процесса за счет увеличения катодной поляризации.

Для получения прочносцепленных блестящих и полублестящих железных покрытий в состав раствора дополнительно оказалось необходимо ввести иодид калия и лимонную кислоту. Содержание иодида калия в растворе составило 8–10 г/л, содержание лимонной кислоты поддерживалось в пределах 9–12 г/л.

Как следует из полученных поляризационных кривых (рис. 1) введение в раствор лимонной кислоты приводит к сдвигу стационарного потенциала стального электрода в электроположительную сторону, что, вероятнее всего, можно объяснить снижением активности (пассивированием) поверхности при адсорбции молекул органического вещества по блокировочному типу. О том, что процесс адсорбции протекает в заметных количествах, можно судить по изменению поляризуемости катода и практически полному исключению процесса питтингообразования при осаждении покрытия, который наблюдается при проведении процесса в отсутствие в растворе лимонной кислоты. Необходимо отметить, что наряду с лимонной кислотой в растворе в качестве поверхностно-активных добавок могут присутствовать щавелевая, янтарная, винная и другие органические кислоты [8]. Тем не менее, по нашим данным, более предпочтительнее использовать в качестве ПАВ лимонную кислоту, поскольку в ее присутствии в области катодных потенциалов (0,8–1,4) В (область преимущественного выделения на катоде металлического железа) наклон поляризационных кривых (рис. 1) и, вероятнее всего, механизм выделения железа не изменяются, а это, в свою очередь, дает возможность при изменении параметров переменного тока связывать изменение количественных показателей процесса электролиза только с влиянием токовых режимов.

Положительное влияние присутствия в растворе иодида калия связано со снижением скорости окисления химическим и электрохимическим путем ионов железа (+2), следствием чего является более высокая стабильность раствора, поскольку присутствие в заметных количествах ионов железа (+3) снижает микротвердость покрытий и ухудшает их внешний вид, что связано с образованием в процессе электролиза основных окисных солей железа и их внедрением в катодный осадок. Так, по нашим данным, содержание ионов железа (+3) в количестве 1 г/л в хлористом электролите железнения (хлористое железо – 500 г/л, соляная кислота – 1,5 г/л) фиксируется через 70 часов, в сульфатном электролите без добавок – через 180–190 часов, в присутствии иодида ка-

лия и лимонной кислоты концентрация ионов железа (+3) в течение месяца не превышала 1 г/л.



Рис. 1. Влияние добавки лимонной кислоты на катодный процесс. Концентрация лимонной кислоты, г/л: 1 – без добавки лимонной кислоты; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 12

Как следует из полученных экспериментальным путем данных, выход по току на уровне 90–95 % определяется при рН раствора 1,4–1,5, а это предопределяет необходимость корректировки раствора концентрированной кислотой в количестве 0,5 мл/л при прохождении через единицу объема раствора 1 А/ч электричества. Снижение выхода по току при железнении на переменном токе при отклонении значения рН в ту или иную сторону связано с перераспределением парциальных токов выделения железа, водорода, кислорода и процессов неполного восстановления ионов железа.

При использовании асимметричного переменного тока на поверхности детали происходит последовательно процесс осаждения и растворения покрытия, при этом изменять скорость процесса можно путем изменения соотношения между катодной и анодной плотностью тока. Так, например, как следует из данных, приведенных на рис. 2, с увеличением коэффициента асимметрии выход по току закономерно увеличивается вследствие снижения анодной составляющей тока. При увеличении коэффициента асимметрии микротвердость покрытий повышается, достигая предельного значения при коэффициенте асимметрии около 8 и далее оставаясь постоянной при изменении габаритной плотности тока. При низких значениях коэффициента асимметрии (2–5) повышение плотности тока способствует повышению поверхностной твердости и улучшает внешний вид покрытий. Такое влияние степени асимметричности переменного тока необходимо увязывать с характером процессов, протекающих при чередующемся анодно-катодном воздействии на поверхность обрабатываемой детали. В анодный полупериод поверхность подвергается активному растворению с одновременным выделением кислорода и повышением в прикатодном слое концентрации ионов железа (+2) и железа (+3). Поэтому при низком значении коэффициента асимметрии и высокой габаритной плотности тока создаются условия для преимущественного растворения мелких кристаллов на поверхности образца, и покрытие должно получаться крупнокристаллическим с меньшей поверхностной твердостью. Повышение асимметрии приводит к измельчению осадка и более равномерному его образованию по микропрофилю покрываемой поверхности.

Другим фактором, влияющим на величину кристаллов при электроосаждении железа, является склонность металлов подгруппы железа к пассивации при электролизе. Поскольку процесс осаждения железа сопровождается выделением водорода, то прика-

тодный слой должен защелачиваться с образованием коллоидных соединений железа различного состава, которые частично блокируют (пассивируют) поверхность, увеличивая поляризацию и способствуя образованию мелкокристаллических осадков. Вероятность образования коллоидных соединений снижается при высокой анодной плотности тока, так как в этих условиях в анодный полупериод протекает процесс разряда гидроксогрупп с повышением кислотности раствора. При увеличении соотношения преимущественно протекает процесс анодного растворения осажденного железа и разность значений рН у поверхности электрода и в объеме раствора увеличивается, что создает более благоприятные условия для процесса пассивирования поверхности электрода. При большей концентрации сульфата железа в растворе, если следовать изложенным выше соображениям, степень пассивирования поверхности возможна в более широком диапазоне рН, что и способствует получению качественных осадков железа при больших амплитудных плотностях тока (рис. 3).



Рис. 2. Влияние катодной плотности тока и величины асимметрии тока на микротвердость.
Катодная плотность тока, А/дм: 1 – 7; 2 – 10; 3 – 15

В целом можно отметить, что, имея относительно простой способ регулирования величины асимметрии переменного тока, можно в широких пределах изменять поверхностные свойства электроосажденных железных покрытий при относительно высоких количественных показателях процесса электролиза. При этом устройства для получения асимметричного тока можно изготовить в условиях действующего производства из типового электротехнического оборудования [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю.Н. Ремонт автотракторных деталей гальваническими покрытиями. – Кишинев: Штиинца, 1976.
2. Мелков М.П. Гальваническое наращивание деталей машин железом. – М.: Лесная промышленность, 1971.
3. Мичукова Н.Ю., Бомешко Е.В. Оценка промышленного использования электролитического восстановления и упрочнения деталей машин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2, №3. – С. 52–54.
4. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. – Киев.: Наукова думка, 1989.

5. Полукаров Ю.М., Гринина В.В. Электроосаждение металлов с использованием периодических токов и одиночных импульсов // Итоги науки и техники.—Электрохимия.—1985.—Т. 22.—С. 3–53.

6. ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.

7. Митряков А.В. Получение прочносцепляющихся электролитических железных покрытий.—Саратовский университет, 1985.

8. Петров Ю.Н., Бобанова Ж.И., Андреева Л.Н. Электролиты железнения в гальванотехнике // Электронная обработка материалов.—Кишинев, 1984.

9. Жендарева О.Г., Мухина З.С. Анализ гальванических ванн.—М: Химия, 1970.

10. Плеханов И.Ф. Расчет и конструирование устройств для нанесения гальванических покрытий.—М.: Машиностроение, 1988.

11. Практикум по прикладной электрохимии / Под. ред. В.Н. Кудрявцева.—Л.: Химия, 1990.

12. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.

УДК 538.12:665.58:621.318

А.Н. Вислович, доцент; В.В. Дударев, ст. преподаватель;

А.Б. Сухоцкий, ассистент

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ФЕРРОКОЛЛОИДОВ СЕПАРАЦИОННО-МАГНИТНЫМ МЕТОДОМ

The separativ-magnetic method is proposed which is intended for registration of change of a magnetic field at beginning of dissimilarity of ferro-phase. The theoretical exposition of this method is given.

Введение

Важной задачей технического контроля магнитных жидкостей является контроль стабильности и однородности характеристик дисперсной фазы. Однако набор методов этого контроля весьма ограничен. Наиболее известный метод исследования состоит в отборе проб из различных частей объема [1–3] и измерении их плотности, кривых намагничивания и течения. Определяемый по этим измерениям набор параметров позволяет рассчитать характеристики дисперсной фазы. Недостатком этого метода является его трудоемкость.

Целью настоящей работы является разработка и апробация нового, более удобного, метода контроля стабильности ферроколлоидов – сепарационно-магнитного метода (СМ-метод).

1. Измерение сепарационно-магнитного эффекта в поле с экспоненциальной неоднородностью

На рис. 1 представлена установка по исследованию стабильности ферроколлоидов сепарационно-магнитным методом. Установка имеет магнитную систему 1 из периодически уложенных постоянных магнитов. На магнитную систему помещается немагнитная плоскопараллельная пластина 3, задающая расстояние Z_d чувствительного элемен-