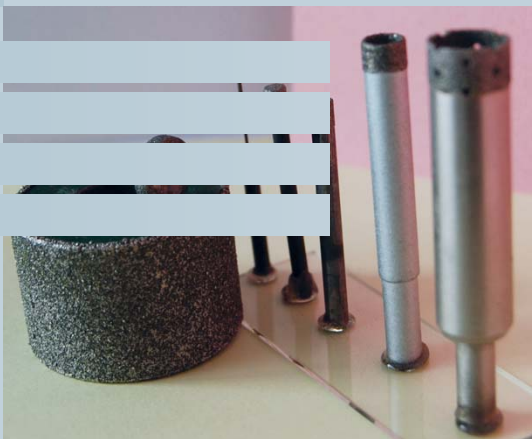


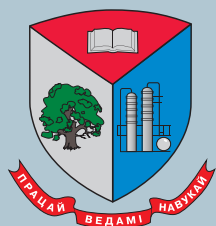
6—7
декабря
2011 г.



МАТЕРИАЛЫ

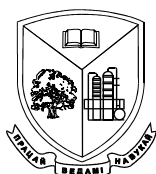
Республиканского научно-технического семинара

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



Минск

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



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

6-7 декабря 2011 г.

МАТЕРИАЛЫ СЕМИНАРА

г. Минск

УДК 620.3:621.357.7

Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий : материалы докладов республиканского научно-технического семинара. – Минск : БГТУ, 2011. – 163 с.

ISBN 978-985-530-129-6

Сборник составлен по материалам докладов 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:

Первый заместитель Председателя Президиума

НАН Беларуси, академик НАН Беларуси,

д-р техн. наук

П.А. Витязь

Редакционная коллегия:

Главный редактор

Члены редколлегии:

проф., канд. хим. наук И.М. Жарский

проф., д-р техн. наук О.Б. Дормешкин

доц., канд. техн. наук А.А. Черник

ISBN 978-985-530-129-6

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2011

*Посвящается 30-летию кафедры химии,
технологии электрохимических произ-
водств и материалов электронной
техники*

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

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

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

Председатель оргкомитета
Республиканского
научно-технического семинара
профессор

И.М. Жарский

УДК 621.793

П.А. Витязь, Первый заместитель Председателя Президиума
НАН Беларуси, академик НАН Беларуси, д-р техн. наук;

А.А. Шипко, проф., д-р техн. наук ОИМ НАН Беларуси

**ПОДПРОГРАММА «ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
И ОБОРУДОВАНИЕ» - ИНСТРУМЕНТ НАУЧНОГО
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ПЕРЕОСНАЩЕНИЯ
И МОДЕРНИЗАЦИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ СТРАНЫ**

Проблема переоснащения и модернизации гальванических производств Республики Беларусь серьезно обозначена в Программе технического переоснащения и модернизации литейных, термических, гальванических и других энергоемких производств на 2007-2010 гг., утвержденной Советом Министров Республики Беларусь 31 октября 2007 г. постановлением № 1407.

В Программе показано, что большинство действующего оборудования для нанесения гальванических покрытий, а это более ста цехов и участков производственной мощностью более 50 тыс. м² покрытий в месяц морально и физически устарело, расходует чрезмерно большое количество воды, имеет срок эксплуатации более 20 лет. Неблагоприятной особенностью этого вида производства является вредность его выбросов и отходов, имеющих в странах СНГ 1-й и 2-ой классы опасности. Условия труда работающих в гальванических цехах классифицируются как тяжелые или особо тяжелые.

Программой намечены направления технического переоснащения и модернизации гальванических производств, отмечены тенденции развития альтернативных методов упрочнения и защиты металлов, утверждены конкретные мероприятия для предприятий Минпрома РБ и других органов государственного управления. В 2010 г. Правительством принят новый вариант этой Программы, уже до 2015 г. (постановление СМ РБ № 882 от 9 июня 2010 г.). Организацию научного обеспечения Программы по решению Правительства осуществляет НАН Беларуси (головная организация – Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси).

За прошедший со дня утверждения Программы период в части научного обеспечения гальванических производств выполнен определенный объем работ. Названы организации страны, успешно развивающие работы в области создания отечественных гальванических технологий и оборудования, подготовки кадров для этого вида производства.

Белорусский государственный технологический университет, начиная с 1980 г., подготовил более 1000 специалистов по гальваническим производствам. Этим университетом, НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Белорусским государственным проектным институтом (г. Витебск), ООО «Стеклопласт» (г. Гродно) выполнены работы по разработке оборудования и технологий химико-гальванической обработки, очистке отработанных электролитов и промывных вод (БГТУ); исследованию особенностей и созданию технологий электрохимического и химического осадений различных металлов и сплавов, композиционных покрытий (НИИ физико-химических проблем); проектированию гальванических производств и очистных сооружений (РУП «БелГПИ»); по изготовлению, монтажу и проведению пуско-наладочных работ гальванических линий (ООО «Стеклопласт») и др.

Можно привести примеры отечественных разработок. Белорусским государственным технологическим университетом по заказу РУП «МТЗ» разработана технология утилизации гальванического шлама с целью получения технического продукта «Ферригидроксид». Получаемый продукт может применяться в качестве флюсующей добавки в производстве керамических и строительных материалов (керамзита, кирпича, аглопорита) для понижения температуры обжига, а также в производстве железосодержащих пигментов для лакокрасочных и строительных материалов. Разработаны технические условия и технологический регламент. В настоящее время РУП «МТЗ» перерабатывает все накопленные в цехах шламы (всего – 90 т), поставяет этот продукт, как флюсующую добавку, на Петриковский керамзитовый завод для производства керамзита.

В Институте технологий металлов НАН Беларуси создана импортозамещающая технология изготовления точноразмерных заготовок цинковых анодов литьем в кокиль, позволяющая существенно снизить их стоимость за счет уменьшения в четыре раза толщины заготовки под прокатку. Разработанная технология позволяет использовать отходы гальванического производства Белорусского металлургического завода.

Основная роль в деле переоснащения гальванических цехов и участков принадлежит самим промышленным предприятиям. Программой предусмотрено более 60-ти заданий 47-ми предприятиям страны по замене и модернизации гальванических линий и их составных частей, включая очистные сооружения. Значительный объем работ по перевооружению гальванических производств проведен на та-

ких предприятиях, как Минский автомобильный завод, ОАО «Атлант», РУП «Могилевлифтмаш» и др.

С целью интенсификации работ по научному обеспечению Программы в части гальванических производств Национальной Академией наук и Министерством образования Республики Беларусь разработан подпрограмма научных исследований «Гальванические технологии и оборудование» (головная организация - Белорусский государственный технологический университет), которая вошла составной частью в Государственную программу научных исследований «Механика, техническая диагностика, металлургия» (головная организация – Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси).

Эта научная подпрограмма включает более 30-ти заданий по созданию ряда новых технологий нанесения гальванических покрытий, экологически безопасных низкотемпературных электролитов с углеродными наноматериалами; повышению физико-механических характеристик покрытий, включая композиционные; исследованию механизмов формирования и разрушения слоев; модернизации действующего оборудования и его составляющих частей; разработке альтернативных процессов нанесения защитных, декоративных и функциональных покрытий.

Отмечая важность принятия подпрограммы «Гальванические технологии и оборудование», все же нужно отметить, что она практически не содержит заданий, по крупному решающих вопросы создания оборудования и совершенствования наиболее распространенных технологий. В ней нет ярких примеров замены гальваники на альтернативные, более экологичные процессы упрочнения и защиты металлов.

Следует запланировать обследование группами специалистов действующих гальванических производств страны, выработать предложения по закрытию участков с устаревшим, экологически опасным оборудованием, по кооперации гальванических производств. Толчком к этой работе могут стать результаты мониторинга гальванических цехов и участков, завершают который в 2011 г. НИИ физико-химических проблем и БГТУ. Задания по их переоснащению и модернизации также должны найти отражение в программе «Гальванические технологии и оборудование».

В этой связи можно отметить инициативу академического завода «Оптрон» и научного совета по подпрограмме «Гальванические технологии и оборудование» по переоснащению гальванического цеха этого предприятия. В 2011 г. совет провел на «Оптроне» выездное заседание, результатом которого стало разработанное специалистами

завода технико-экономическое обоснование переоснащения его гальванического производства путем внедрения нового отечественного оборудования предприятия «Стеклопласт». Готовятся необходимые соглашения. Такую практику было бы хорошо продолжить.

Наиболее благоприятным для страны решением является переоснащение производств путем использования отечественного гальванического оборудования. Имеются в виду линии, производимые гродненским предприятием «Стеклопласт». Коллектив этого предприятия подготовил предложения по поэтапной реконструкции собственными силами гальванических производств страны и выдаче ему госзаказа на изготовление и модернизацию части гальванических линий для заводов страны (всего около 50 линий и участков 23 предприятий). Национальная академия наук Беларуси поддерживает эти предложения.

С целью комплектации гальванических линий, ОАО «УПНР» Министерства промышленности разработана конструкция и освоен выпуск выпрямителей с промежуточным инвертором для гальванических производств. Выпрямитель по габаритам и весу меньше в 5-7 раз применяемых аналогов, позволяет получать 10-20% экономии электроэнергии.

При хорошем, как говорят, «раскладе», в республике есть все, чтобы собственными силами модернизировать гальванические производства – предприятие производитель, институт-проектировщик, в т.ч. очистных сооружений, разработчики усовершенствованных технологий и составных частей линий.

Это не означает, что нужно отказаться от закупки зарубежных образцов. Существуют технологическое оборудование, которое не целесообразно производить собственными силами.

Настоящий семинар свидетельствует о поступательном развитии работ по научному обеспечению технического переоснащения гальванических производств.

ВЫПРЯМИТЕЛЬ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ИНВЕРТОРОМ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Придавая особое внимание разработке энергосберегающего оборудования, учитывая изменения на рынке электро и электронных комплектующих предприятием была сделана попытка разработки выпрямителя для гальванических и других техпроцессов с применением выпрямленного тока. На территории Республики Беларусь выпрямители не выпускались.

За основу была взята принципиально новая схема преобразования тока. Переменный ток в выпрямителе нашей конструкции выпрямляется дважды. Первоначально в качестве сетевого выпрямителя были использованы тиристоры, а в качестве выходного выпрямителя диоды Шоттки (их действие основано на использовании свойств контакта металл-полупроводник) и названы так по имени немецкого физика В. Шоттки (1886-1976 г.г.) создавшего основы теории таких диодов.

После многочисленных испытаний методом проб и ошибок выработали принципиальную схему работы выпрямителя.

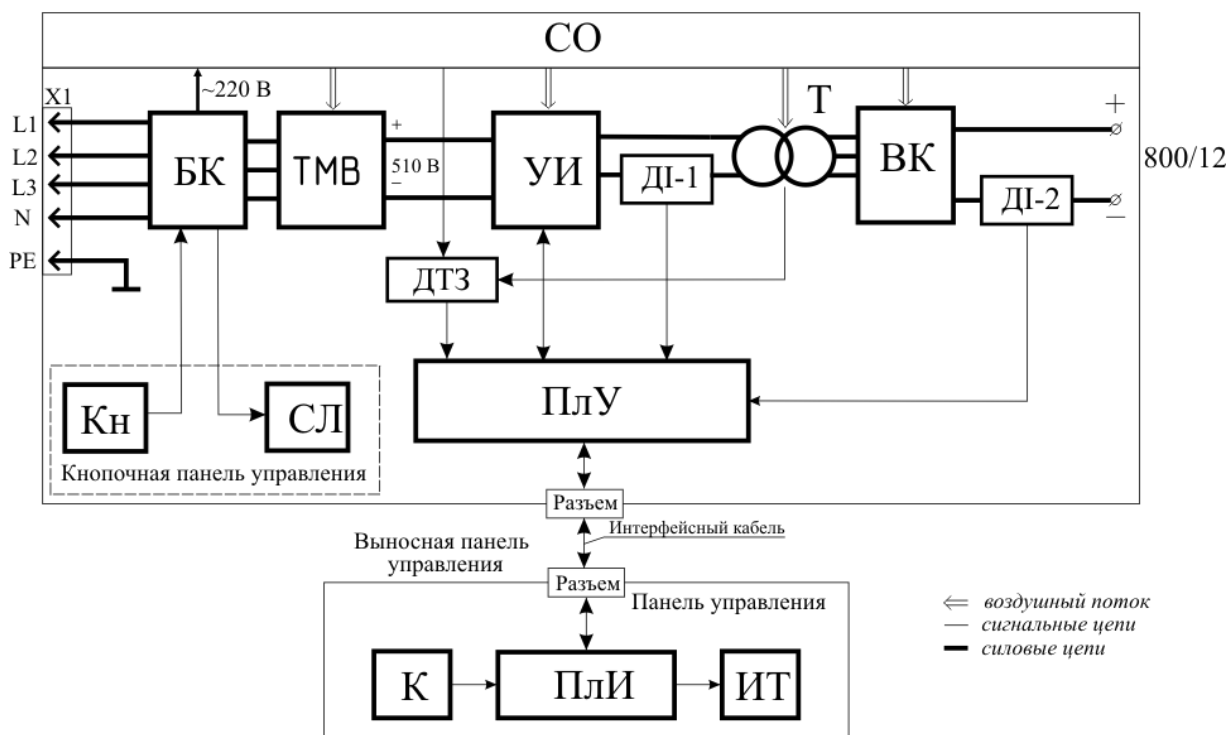
Инвертор собран на полумостовых модулях IGBT- транзистора. Для понижения инвертированного напряжения до требуемого на частоте 18 кГц был разработан трансформатор собственной конструкции, собранный на ферритовых сердечниках. Первоначально были использованы ферритовые сердечники Молодечненского завода порошковой металлургии. К сожалению, мы на них не смогли получить ток более 500А и были заказаны и применены ферриты немецкой компании «Эпкос». Схема управления была построена на аналоговых элементах. Надо честно признаться, что первые образцы работали не стабильно и не обеспечивали надежную работу на номинальных параметрах.

Для придания нового импульса было принято решение проконсультироваться с учеными кафедры «Электропривод» Белорусского национального технического университета. И в содружестве с доцентом этой кафедры Примшиц Петром Павловичем был проведен комплексный лабораторный анализ всех компонентов схемы, найдены слабые места и намечены реальные пути их решения.

Было принято принципиально новое решение о переходе на цифровую схему управления.

Все это позволило обеспечить стабильную безотказную работу выпрямителей.

Блок-схема выпрямителя ВИЦ-П-ТПП-800-12-УХЛ4.1



БК	- блок коммутации;	К	- клавиатура;	СО	- система охлаждения
ВК	- выходной каскад;	Кн	- кнопки;	Т	- трансформатор;
ДТЗ	- датчики тепловой защиты;	ПЛИ	- плата индикации;	ТМВ	- трехфазный мостовой выпрямитель;
ДІ-1, ДІ-2	- датчики тока;	ПЛУ	- плата управления;	УИ	- управляемый инвертор
ИТ	- информационное табло;	СЛ	- сигнальные лампы;		

Что же дает такая схема преобразования тока:

- габариты и вес уменьшились в 5-7 раз;
- отсутствие воды как охлаждающей жидкости;
- экономия электроэнергии на 10 – 15 %;
- стабильное обеспечение заданных параметров;
- возможность автоматизации техпроцесса.

Разработаны технические условия, которые прошли регистрацию в государственном центре каталогизации продукции № 029365 от 29.07.2010. Выпрямитель прошел испытания в аккредитованных лабораториях НИИ ЭВМ и БелЛИС и система менеджмента качества продукция сертифицирована на соответствие международному стандарту СТБ ISO 9001-2009.

Наша продукция уже отгружена на 33 предприятия республики. Причем ежегодно объемы отгрузки увеличивались:

2008 г. – 17 единиц; 2009 г. – 31 ед.; 2010 г. – 49 ед.

В 2011 г. более 50 единиц.

Годовой экономический эффект от внедрения наших изделий более 1 млн. кВт.ч электроэнергии и почти 27 тысяч т воды.

Следует отметить, что многие предприятия, взяв выпрямитель один раз, убеждаются в надежной работе и расширяют объемы внедрения. Это:

- Белорусское оптико-механическое объединение им. Вавилова – 11 шт.;
- Рогачевский завод «Диопроектор» - 19 шт.;
- ОАО «Брестмаш» - 9 шт.;
- Барановичский авиаремонтный завод – 8 шт.;
- 140 ремонтный завод – 7 шт.;
- ОАО «Бобруйскагромаш» - 6 шт.;
- РУПП «Бобруйский завод тракторных деталей и агрегатов» – 11 шт.;
- «Сморгонский завод оптического станкостроения» – 13 шт.;
- РУПП «Ольса» - 9.

От этих и других наших Заказчиков имеются многочисленные положительные отзывы, и все это говорит о том, что мы на правильном пути.

УДК 621.357.7

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

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКА**

Локальное осаждение меди и никеля при производстве ультра-больших интегральных схем находит широкое применение в современном производстве при создании элементов межсоединений. Применение ультразвуковых колебаний (УЗК) позволяет повысить равномерность заполнения медью или никелем всей полости отверстия и интенсифицировать процесс осаждения.

Методом гальваностатических включений изучено влияние УЗК малой интенсивности на начальный процесс кристаллизации медных и никелевых покрытий [1]. Исследования проводили в электролитах следующего состава, г/л:

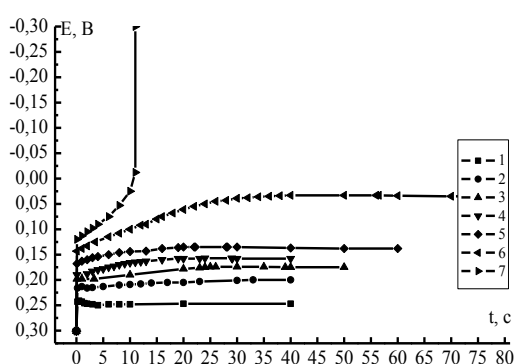
- *меднения*: сульфат меди - 45-55; кислота серная – 180;

■ никелирования: сульфат никеля – 300; хлорид никеля – 60, кислота борная – 30.

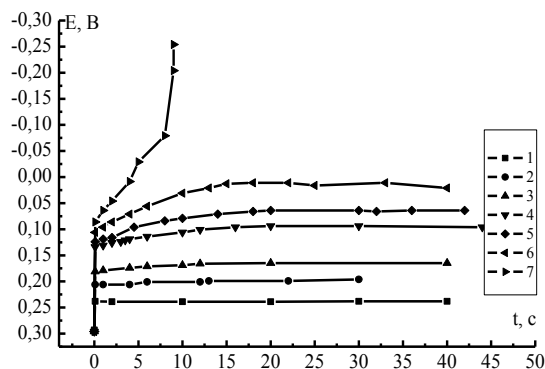
В гальваностатическом режиме сняли зависимости потенциал–время (рисунки 1 и 2). Для исследований использовали потенциостат ПИ-50-1 и стандартную стеклянную электрохимическую трехэлектродную ячейку с неподвижным рабочим электродом. Перемешивание электролита осуществляли при помощи магнитной мешалки. Ультразвуковое электроосаждение проводили с использованием экспериментальной ультразвуковой установке, включающей генератор УЗГ53-22 с пьезокерамическим излучателем, работающим на частоте 36,7 кГц.

По хронопотенциограммам (рисунки 1 и 2) определили ток зародышеобразования i_z , за который принимали ток, протекающий через электрод в момент максимального перенапряжения η_m . Далее с помощью феноменологических формул с использованием методов наименьших квадратов и регрессионного анализа рассчитали основные параметры, характеризующие процесс зародышеобразования и кристаллизации электрохимических покрытий, такие как, энергия образования трехмерного зародыша E_z , эффективная межфазная поверхностная энергия σ , которая характеризует степень сродства осаждаемого металла к подложке, количество зародышей (таблица 1). Исходя из условия, что зародыш можно представить в виде шарового сегмента, рассчитали его радиус R_z и объем V_z (рисунки 2, 3).

Данная методика является приближенной и полученные данные позволяют определить только тенденцию изменения параметров зародышеобразования под влиянием исследуемых факторов.



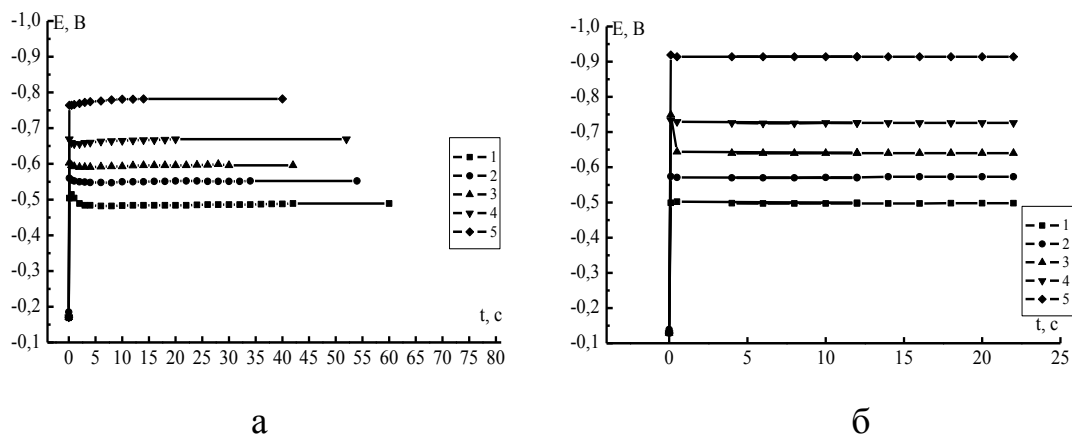
а



б

а – без перемешивания, б – с УЗК, при плотности тока, А/дм²: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 3,0; 6 – 4,0; 7 – 5,0

Рисунок 1 – Хронопотенциограммы, снятые при формировании медного электрохимического покрытия при различных условиях электролиза

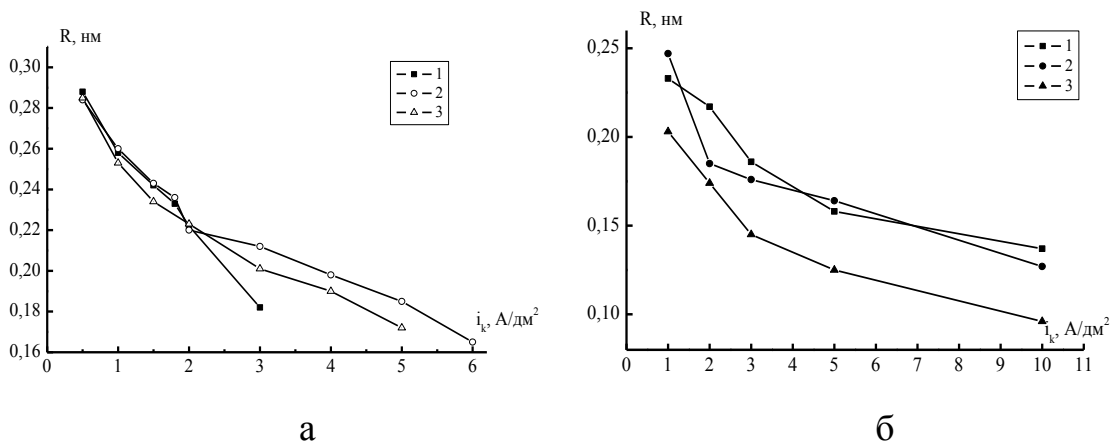


а – без перемешивания, б – с УЗК, при плотности тока, А/дм²: 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 10,0

Рисунок 2 – Хронопотенциограммы, снятые при формировании никелевого (в, г) электрохимического покрытия при различных условиях электролиза

Таблица 1 – Параметры зародышеобразования гальванических покрытий

Параметры зародышеобразования	Условия электроосаждения					
	медь			никель		
	без перемешивания	с перемешиванием	с УЗК	без перемешивания	с перемешиванием	с УЗК
$E_z, \text{В}$	2,784	2,622	2,630	2,804	2,842	2,556
$\bar{\sigma}, \text{Н/м}$	1,112	0,673	1,070	1,176	1,187	1,106



1 – осаждение без перемешивания, 2 – с перемешиванием, 3 – с УЗК

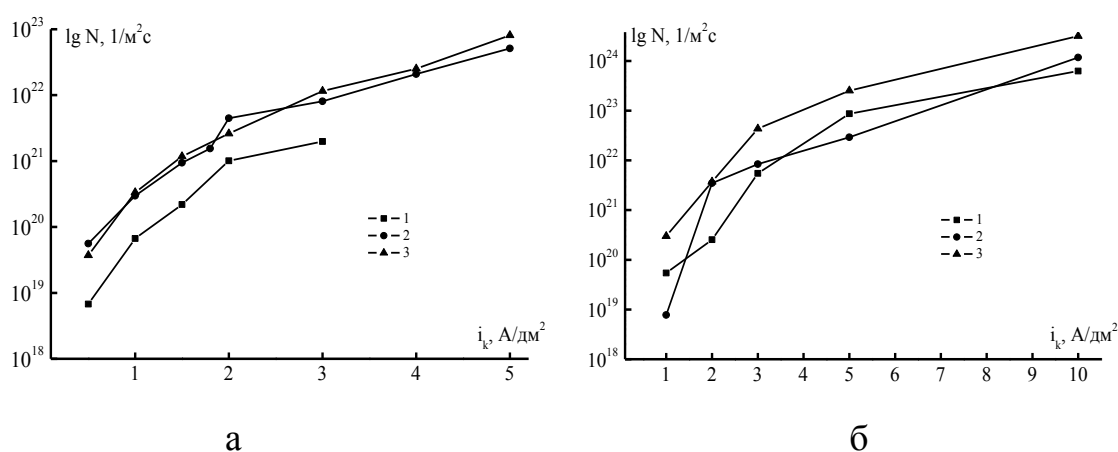
Рисунок 3 – Влияние условий электролиза на радиус критического зародыша медного (а) и никелевого (б) электрохимического покрытия

Рассчитали коэффициент ускорения – отношение скорости зародышеобразования с УЗК или с перемешиванием к скорости зародышеобразования без интенсифицирующих факторов (таблица 2).

Таблица 2 – Коэффициент ускорения процессов зародышеобразования в зависимости от условий осаждения

Плотность тока, i_k , А/дм ²	Медь		Никель	
	с перемешиванием	с УЗК	с перемешиванием	с УЗК
0,5	8,303	5,483	0,142	5,485
1,0	4,448	5,005	13,759	14,622
1,5	4,297	5,370	1,542	7,903
2,0	4,431	2,595	0,337	2,916
3,0	4,070	5,813	1,886	5,067

Анализ полученных результатов показал, что характер влияния перемешивания электролита и ультразвука на процесс зародышеобразования медных и никелевых покрытий несколько различен. Если при меднении перемешивание и применение УЗК приводят к снижению энергии зародышеобразования и сродства к подложке, то для никеля наблюдается повышение энергии зародышеобразования при перемешивании и существенное ее уменьшение при воздействии ультразвука.



1 – осаждение без перемешивания, 2 – с перемешиванием, 3 – с УЗК

Рисунок 4 – Влияние условий электролиза на скорость зародышеобразования медного (а) и никелевого (б) покрытия

Ультразвук расширяет рабочий интервал плотности тока при меднении, что позволяет интенсифицировать процесс электроосаждения. Размер медных зародышей практически не зависит от условий осаждения, а никелевых - значительно уменьшается при воздействии ультразвука. УЗК повышают скорость зародышеобразования медных и никелевых покрытий.

Ускорение электрохимических процессов в ультразвуковом поле обусловлено несколькими причинами: снижением перенапряжения выделения металлов, значительным перемешиванием электролита и выравниванием концентрации ионов, ускорением дегазации электролита, увеличением активной поверхности благодаря ее очистке.

ЛИТЕРАТУРА

1 Рудой, В.М. О применении метода гальваностатического включения при исследовании электрокристаллизации на чужеродной подложке / В.М. Рудой [и др.] // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 4. – С. 566-570.

УДК (621.793)[546.74+546.56]

А.В. Кобец, Т.Н. Воробьева, проф., д-р хим. наук
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ НА СТЕКЛЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Химическое осаждение металлов (ХОМ) из растворов позволяет получать на изделиях сложной формы равномерные покрытия толщиной от десятых долей микрона до 10 мкм и выше. Для обеспечения ХОМ на поверхность диэлектриков требуется наносить наночастицы катализатора (обычно Pd), которые формируются при последовательной обработке подложки в растворах SnCl_2 и PdCl_2 .

ХОМ используют для получения декоративных и функциональных покрытий, а также для нанесения подслоя с целью последующего гальванического осаждения. Основной трудностью в реализации ХОМ является малая адгезия металла к подложкам с гладкой поверхностью. Для увеличения адгезии на поверхности подложки формируют функциональные группы, способные к донорно-акцепторному взаимодействию с атомами металла или к ионному обмену [1], наносят адгезионный подслоя на основе полимеров, создают развитую структуру поверхности механическими или химическими методами [2]. Последний

метод не применим для получения изделий с субмикронными размерами элементов, а использование органических адгезивов ограничивает допустимый интервал рабочих температур.

Силикатное стекло – один из дешевых диэлектрических материалов, применяется в производстве ЖК-индикаторов, изделий оптоэлектронной, электронной техники (волноводы, дисплеи) и относится к трудно металлизировемым диэлектрикам. В данной работе авторы предлагают метод подготовки поверхности силикатного стекла, основанный на создании переходного адгезионного подслоя из наночастиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных в результате управляемого гидролиза водного раствора силиката натрия.

Идея метода заключается в том, что коллоидные частицы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержат множество поверхностных $-\text{OH}$ групп (концентрация $(4,6-4,9) \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$), а сформированные из этих частиц пленки должны иметь повышенную способность к адсорбции ионов металлов и выполнению функции зародышеобразования при кристаллизации металла, восстанавливаемого из раствора. В таком случае нанесение на поверхность стекла слоя этих наночастиц должно обеспечивать формирование большого количества активных палладиевых центров и служить адгезионным подслоем для осаждаемого металла.

Предлагаемый авторами процесс получения никелевых покрытий на стекле включает стадии традиционной обработки – очистка подложек, травление (40 % NaOH), активация (создание наночастиц палладиевого катализатора последовательной обработкой в растворах SnCl_2 и PdCl_2), осаждение никеля (слабокислый ацетатный гипофосфитный раствор, 40 °C), а также новую дополнительную стадию – модифицирование поверхности стекла золей $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ после травления.

В ходе исследования использовали методы просвечивающей электронной (ПЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Адгезию определяли, измеряя усилие отрыва пленки металла, а также при нанесении сетки царапин, толщину пленок металла – гравиметрическим методом.

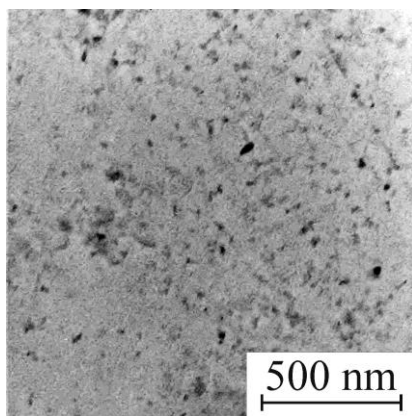
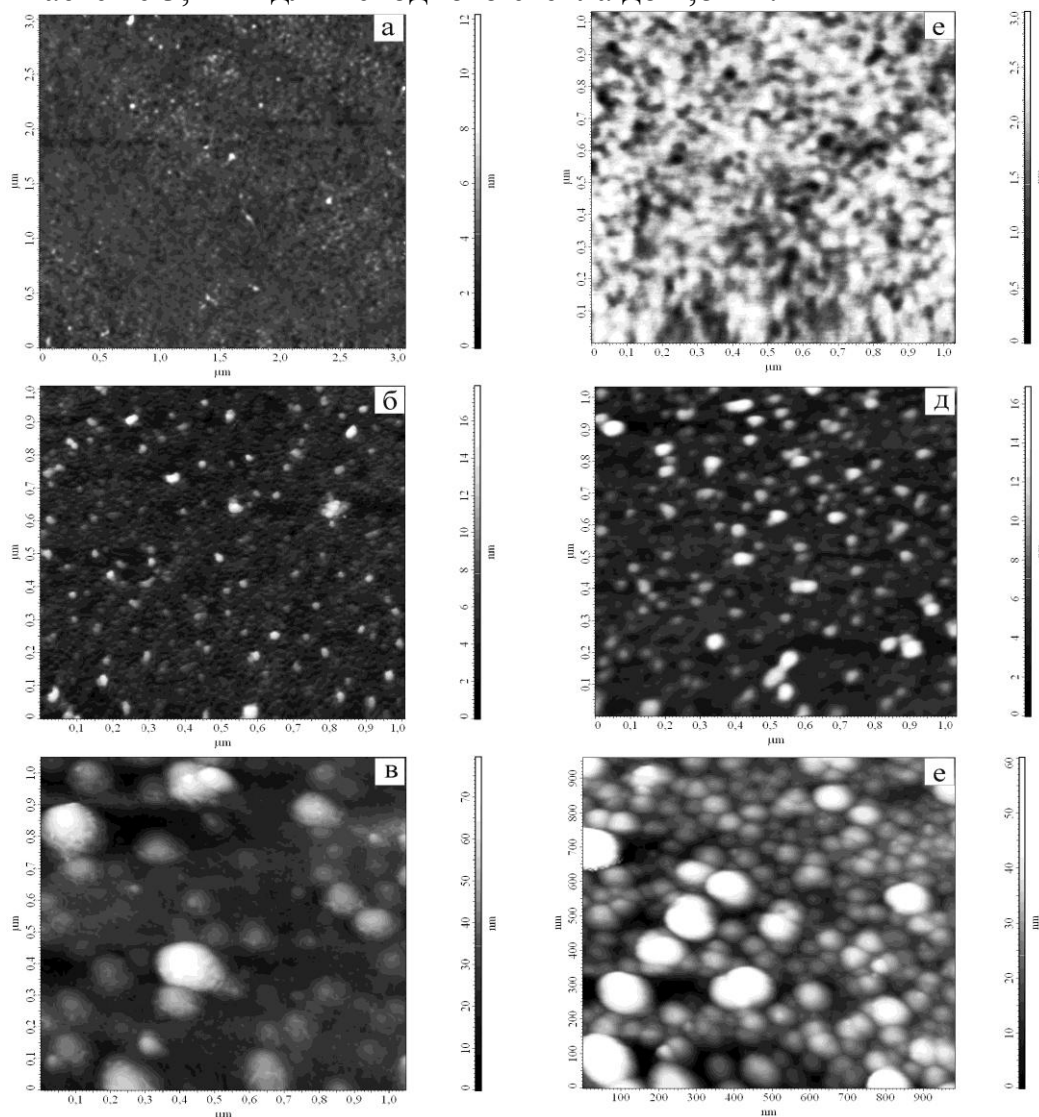


Рисунок 1 – ПЭМ фотография частиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

При гидролизе водных растворов силиката натрия происходит формирование стабильных зелей поликремниевых кислот. По данным рентгено- и электронографии формирующиеся частицы аморфны. По данным ПЭМ более 90 % частиц

имеют размеры менее 25 нм (рисунок 1). Диаметр большинства частиц 5-10 нм, а наиболее крупные из них являются агломератами мелких зародышей. Обработка протравленного стекла в золе приводит к формированию равномерных пленок $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Средний размер частиц в них составляет 12 нм, что по данным АСМ согласуется с размером частиц золя (рисунок 2, з). Нанесение подслоя $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к выравниванию рельефа поверхности: средняя высота образца снижается с 3,2 нм для исходного стекла до 1,8 нм.



а-в – без подслоя $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *з-е* с подслоем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

а–исходная поверхность, *з*–стекло с подслоем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

б, д – после обработки раствором SnCl_2 , *в, е*– пленка Ni-P (100 нм)

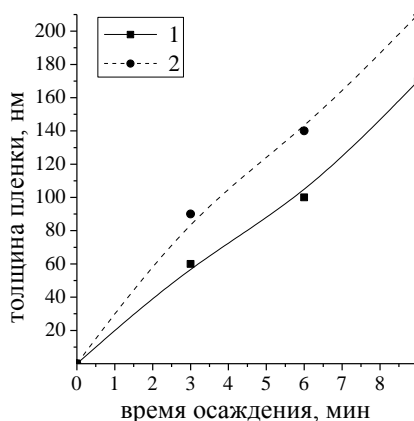
Рисунок 2 – АСМ изображения поверхности стекла на различных стадиях процесса химического осаждения пленки Ni-P

В результате обработки модифицированной подложки в растворе SnCl_2 формируется островковая пленка соединений Sn(II). Средний размер частиц на

этой стадии увеличивается с 25 до 32 нм (рисунок 2, д), но средняя высота элементов рельефа снижается с 6,0 нм до 4,9 нм, (рисунок 2, б, д). Судя по данным АСМ, концентрация частиц соединений олова увеличивается в 3-5 раз и они покрывают около 45 % геометрической площади поверхности в сравнении с 5–10 % площади в случае немодифицированного стекла. Данные свидетельствуют, что пленки соединений Sn(II) более плотные и равномерные при наличии подслоя $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

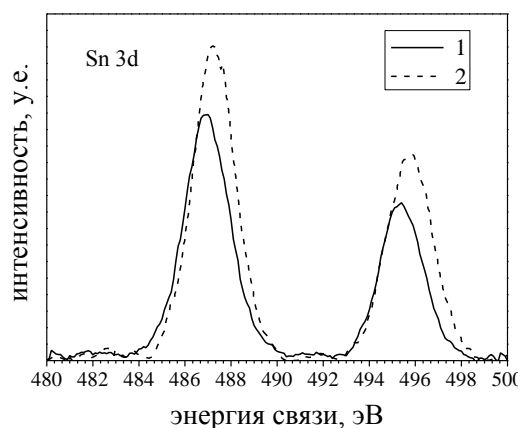
Результаты АСМ исследования пленок никеля показывают, что нанесение подслоя $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к уменьшению среднего размера зерен никеля (с 78 нм до 65 нм) (рисунок 2, в, е), размера наиболее крупных элементов (с 220 нм до 170 нм) и к уменьшению средней высоты элементов с 49,7 нм до 35,5 нм. Эти данные свидетельствуют о формировании более гладкой и мелкозернистой пленки металла.

Скорость осаждения никеля на модифицированное стекло в 1,3-1,8 раза выше, чем в случае стандартных подложек (рисунок 3). Повышение скорости осаждения металла, по-видимому, обусловлено увеличением каталитической активности подложек в результате получения более плотной и равномерной пленки соединений олова. Кроме того, установлено, что максимально возможная толщина первого слоя никеля, осажденного на модифицированное стекло составляет 0,6 мкм, что в 1,5 раза выше, чем достигаемая традиционным методом. Такие пленки не отслаиваются при нанесении сетки царапин.



1 – модифицированная подложка,
2 – исходная подложка

Рисунок 3 – Зависимость толщины пленки Ni-P от времени осаждения



1 – модифицированная подложка,
2 – исходная подложка

Рисунок 4 – Sn 3d РФЭ спектры

РФЭ спектры образца без подслоя $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обработанного в растворе SnCl_2 , имеют сложную форму (рисунок 4). Форма спектра Sn $3d_{3/2}$ этого образца свидетельствует о наличии атомов олова в двух состояниях с энергиями связи 487,2 и 487,6 эВ. Эти значения энергии связи характерны для гидроксихлорида Sn(II), и соединений Sn(IV) [3]. Спектр Sn $3d_{3/2}$ образца с модифицированной поверхностью более симметричен и соответствует несколько пониженной энергии связи 487,0 эВ. Этот факт может свидетельствовать о формировании связей

Si–O–Sn, а атомы Sn окружены менее электроотрицательными по сравнению с хлорид-ионами или –ОН группами атомами кремния. Данный факт является подтверждением химического взаимодействия в системе «подложка с подслоем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ –осаждаемый металл».

Адгезионная прочность системы «модифицированное оксидом кремния стекло–пленка никеля», измеренная после гальванического доразмачивания медью до 3 мкм, составляет 2,4 МПа, что в полтора раза больше, чем в случае немодифицированного стекла. Прочная адгезия пленок никеля к стеклу с подслоем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ позволяет химическим или электрохимическим путем осаждать на них двух-трехслойные мелкозернистые покрытия из ряда металлов и сплавов (Cu, Ni, Au и сплавов на их основе) до толщины 5-10 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Vorobyova, T. N. //J. Adhes. Sci. Technol., 1997, 11 (2), P. 167-182.
 - 2 Зимон, А. Д. Адгезия пленок и покрытий/ А.Д Зимон. – Л.: Химия, 1977. 352 с.
 - 3 Grant, J. T. and Briggs, D. Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. IM Publications. Chichester, 2003. 1899 p.
- УДК 621.795, 621.9.048.7

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

С.В. Якубовская, канд. техн. наук; С.Ю. Бабаскина (БНТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-БОР-АЗОТ

Легирование электрохимических никелевых покрытий бором приводит к значительному улучшению их физико-химических и механических характеристик. Свойства электрохимических сплавов (ЭХС) системы никель–бор зависят от строения борорганического соединения, его концентрации и состава электролита никелирования [1]. ЭХС системы Ni–В нестабильны; при термических воздействиях «твердый раствор» бора в никеле распадается, выделяются дисперсные частицы боридов, физико-химические характеристики покрытий деградируют, в ряде случаев покрытия разрушаются. В качестве базовых электролитов для нанесения ЭХС системы Ni–В широко используются сернокислые электролиты никелирования, для которых характерны низкие скорости осаждения, нестабильность процесса электрокристаллизации. Более эффективными в качестве электролитов для

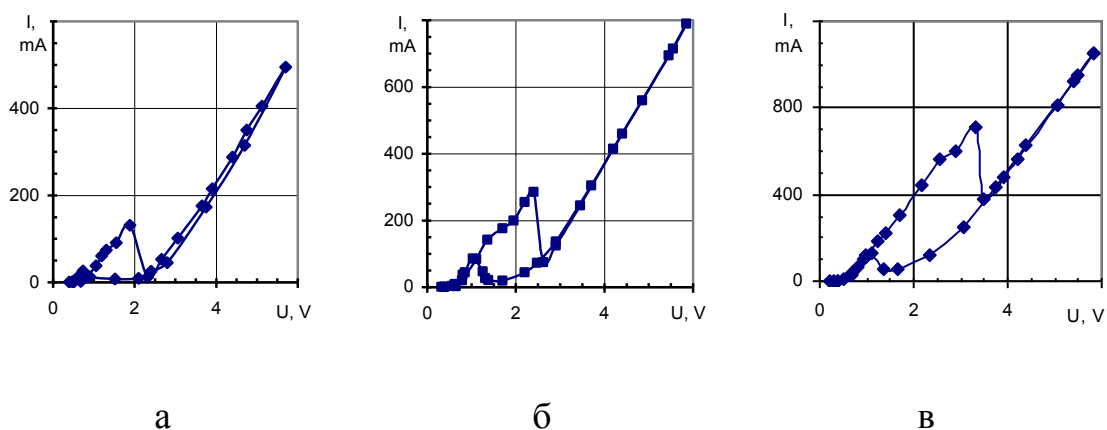
осаждения системы Ni-B являются электролиты на основе комплексных солей никеля [2].

В работе методами сканирующей электронной и оптической микроскопии изучены процессы формирования покрытий системы Ni-B-N. В качестве базового электролита никелирования использовался борфторид никеля $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, в качестве борорганического соединения – морфолинборан. Имплантация азота в электрохимический сплав проведена на установке УВН-2М при температуре 625 К, плотности ионного тока 0,8-1,1 мА/см² в течение 1 ч. Микроструктуру сплавов выявляли травлением в «царской водке».

Для нахождения оптимальных параметров формирования ЭХС предприняты экспериментальные исследования вольтамперных характеристик (ВАХ) системы, состоящей из указанного электролита с никелевым катодом и анодом. Для снятия ВАХ и осуществления электрохимического осаждения покрытий на основе Ni нами использовался электролизер стандартной схемы. Расстояние между электродами составляло 8 см, площадь погруженной в электролит части катода варьировала в пределах 4-4,5 см². Площадь анода, как правило, была равна площади катода, что обеспечивало параллельность линий тока и способствовало равномерности распределения плотности тока по поверхности катода. ВАХ снимались при нескольких температурах.

На рисунке 1 приведены ВАХ системы с электролитом, модифицированным добавлением морфолинборана. ВАХ снимались при увеличении и снижении разности потенциалов при разных температурах. Здесь по оси абсцисс отложены разности потенциалов U , вольт; по оси ординат – плотности тока I , мА. Как видно из графиков, зависимость тока электролиза от разности потенциалов имеет достаточно сложный вид.

Из этих данных можно сделать вывод, что при малых значениях разности потенциалов имеются кинетические затруднения ионизации никеля на аноде согласно электрохимической реакции: $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$, а затем происходит смена доминирующего анодного процесса на окисление никеля с образованием оксида никеля: $\text{Ni}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}^{2+}\text{O} + 2\text{OH}^-$.

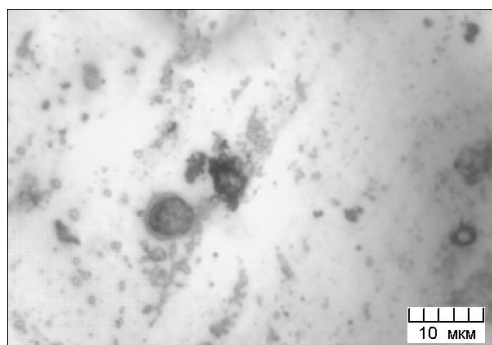


а) – 295; б) – 315; в) – 335K
Рисунок 1 – ВАС системы Ni|Ni(BF₄)₂+МБ|Ni

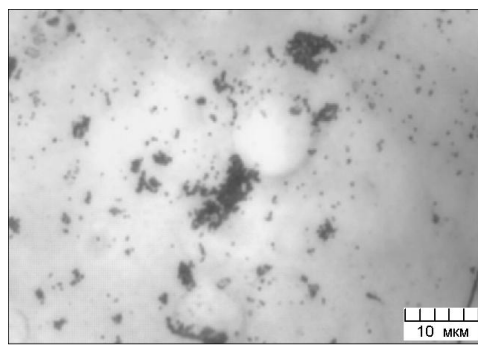
Проведено электролитическое осаждение никелевых покрытий из базового электролита при комнатной температуре и разностях потенциалов 1,1 В; 1,7 В; 2,9 В и 4,0 В и плотности тока электролиза 16,7; 32,2; 23,3 и 65,5 мА/см², соответственно (рисунок 1, а). Время осаждения составляло около 30 мин, интегральный протекший заряд составил 30; 70; 40 и 120 Кл, соответственно. Получены плотные прочные гладкие блестящие покрытия на гладких катодах из никелевой фольги.

Покрытия, сформированные при плотностях тока 20-40 мА/см², имеют слабо выраженный дендритный рельеф и двухфазную структуру (рисунок 2 а, б). Однако рентгенофазовый анализ не выявил присутствия в сплаве никаких фаз, кроме никеля. Отжиг сплава (575 К, 1 ч) приводит к формированию неоднородной, гетерогенной структуры (рисунок 2, в).

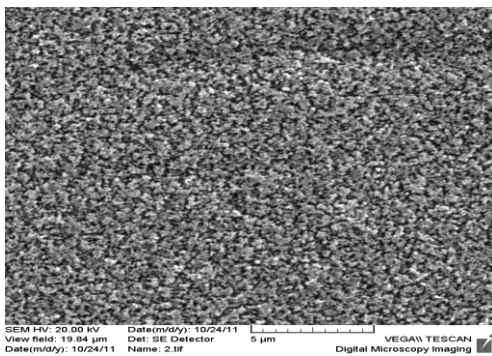
Имплантация азота в электрохимический сплав изменяет структуру покрытия (рисунок 3). На поверхности образуется слабо травящийся слой (1-2 мкм), за которым следует слой сплава с двухфазной структурой. Характер растворения покрытия, его морфология показывают, что поверхностный слой достаточно однородный и представляет собой пленку, далее в глубине покрытия сплав имеет градиентную двухфазную структуру, в которой по мере удаления от поверхности концентрация частиц интерметаллида снижается.



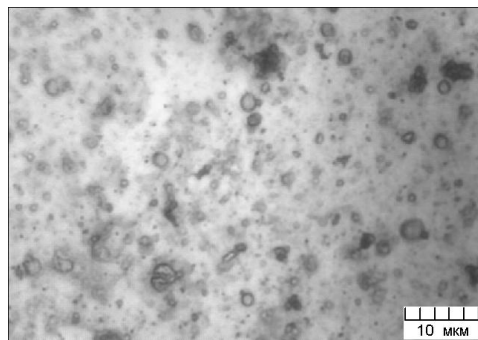
а



б



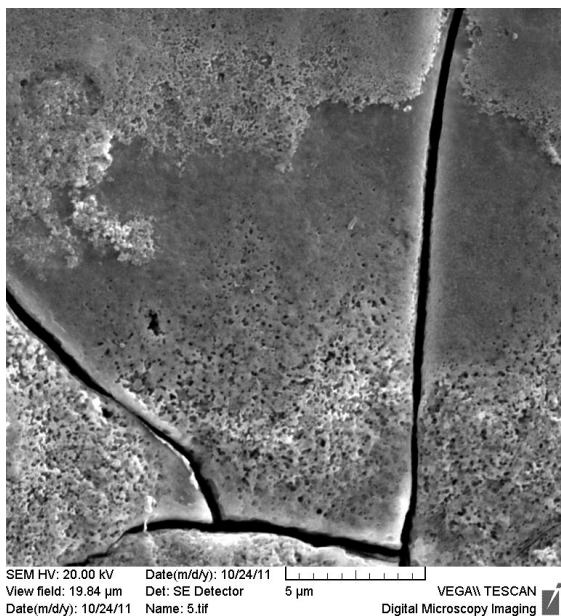
в



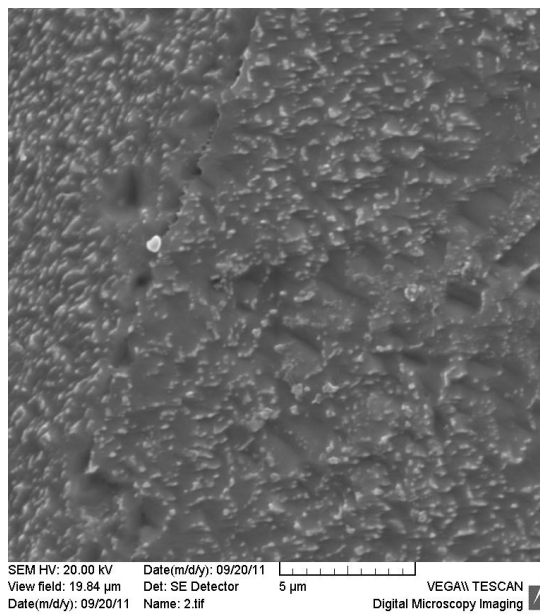
г

а) никель, морфология; б) сплав никель-бор, морфология; в) сплав никель-бор, отожженный; г) сплав никель-бор, протравленный

Рисунок 2 – Микроструктура поверхности полученных покрытий



а



б

а) после 20 сек. травления; б) после 60 сек. травления

Рисунок 3 – Микроструктура поверхности покрытий Ni-B после ионной имплантации

Подобная закономерность изменения структуры покрытия указывает на изменения механизма распада «твердого раствора» бора в никеле. При имплантации имеет место взаимодействие ультрадисперсных частиц бора (боридов никеля) с азотом. Существование на поверхности покрытия слоя с большей коррозионной стойкостью, чем основа, указывает на образование нитрида бора и борнитридов никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1 Вышенков, С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. /С.А. Вышенков. – М.: Машиностроение, 1975. 273 с.

2 Т.В. Гаевская, И.Г. Новоторцева, Л.С. Цыбульская. //Журнал прикладной химии. 1995. Т. 6, вып. 4. С. 587-592.

3 К.Н. Lee / Electrochimica Acta. 2005. V. 50, No 23. P. 4538-4543.

УДК 544.654.2

Ю.Н. Бекиш, канд. хим. наук, Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук,
В.А. Кукареко, доц., д-р физ.-мат. наук, С.К. Позняк, канд. хим. наук,
Т.В. Гаевская, доц., канд. хим. наук
(НИИ Физико-химических проблем БГУ)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ Ni–Co–В

Электрохимически осажденный никель находит широкое применение в декоративных целях, а также в качестве защитных покрытий от коррозии в различных химических средах. Установлено, что двойные сплавы на основе никеля, такие как Ni-Co, Ni-Fe, Ni-P, Ni-B, обладают повышенной микротвердостью, термо- и износостойкостью [1-4]. Процесс электроосаждения двойных сплавов металлов подгруппы железа достаточно подробно изучен и принадлежит к аномальному типу, при котором менее благородный металл (кобальт, железо) восстанавливается предпочтительнее, чем более благородный (никель) [1, 2]. Гораздо меньше исследовано электроосаждение двойных сплавов никеля с неметаллами, в то время как информация об электрохимическом осаждении тройных сплавов, таких как Ni–Co–В, отсутствует.

Цель настоящей работы состояла в разработке раствора электрохимического осаждения тройных сплавов Ni–Co–В, изучении влияния бора и кобальта на состав, структуру, микротвердость и износостойкость получаемых покрытий.

Содержание никеля и кобальта в покрытии определяли рентгенофлюоресцентным методом, бора – потенциометрическим титрова-

нием. Вольтамперометрические измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 в трехэлектродной стеклянной ячейке (потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения). Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1 Н. Триботехнические испытания образцов покрытий проводили на автоматизированном трибометре АТВП.

Покрытие Ni–В осаждали из раствора никелирования [3]. В качестве борсодержащего соединения использовался морфолин-боран представитель класса амин-боранов. При концентрации морфолин-борана в растворе 0,005 моль/л содержание бора в покрытии составляет 6 ат. %.

Для осаждения сплава Ni–Co в электролит никелирования были введены ионы Co(II) в виде хлорида. В [1] показано, что наилучшими функциональными свойствами (высокие износо- и коррозионная стойкость) обладают сплавы Ni–Co с содержанием кобальта 25–30 ат. %. Поэтому нами было подобрано соотношение ионов Ni(II) и Co(II) в электролите таким образом, чтобы химический состав сплава Ni–Co был максимально приближен к 30 ат. % кобальта в покрытии (моль/л): сульфат никеля – 0,7, хлорид никеля – 0,17, хлорид кобальта – 0,13, борная кислота – 0,37, сульфат натрия – 0,2.

Введение в разработанный раствор морфолин-борана в интервале концентраций 0,001÷0,045 моль/л приводит к осаждению тройных сплавов Ni–Co–В с содержанием бора от 3 до 10 ат. %. Следует отметить, что соотношение Co/Ni в покрытии больше, чем в растворе, что свидетельствует об аномальном типе соосаждения между никелем и кобальтом (таблица 1). Включение бора и увеличение его концентрации приводит к понижению соотношения Co/Ni по сравнению с покрытием без бора, т.е. аномальное соосаждение уменьшается. Вероятно, включение бора приводит к облегчению процесса разряда ионов Ni(II) как более благородного металла, в результате чего соотношение Co/Ni в покрытии уменьшается.

Таблица 1– Зависимость химического состава покрытий Ni–Co–В от состава электролита

Ni, моль/л	Co, моль/л	B, моль/л	Ni, ат. %	Co, ат. %	B, ат. %
в растворе			в покрытии		
0,90	0,10	0	70	30	0
0,90	0,10	0,001	74	23	3
0,90	0,10	0,005	75	19	6
0,90	0,10	0,010	76	16	8
0,90	0,10	0,045	74	16	10

Скорость осаждения сплава Ni–Co и выход его по току при катодной плотности тока 2 А/дм^2 и температуре 30°C не меняются по сравнению с никелем и составляют $24\text{--}26 \text{ мкм/ч}$ и $95\text{--}97 \%$, соответственно. Скорость осаждения сплавов Ni–B и Ni–Co–B и выход по току при тех же условиях снижаются до $20\text{--}23 \text{ мкм/ч}$ и $88\text{--}93 \%$, соответственно.

На рисунке представлены потенциодинамические кривые осаждения покрытий Ni, Ni–Co, Ni–B и Ni–Co–B на медную подложку. Видно, что включение кобальта и бора в никелевое покрытие приводит к сдвигу катодных поляризационных кривых в область более положительных потенциалов, т.е. процесс разряда ионов Me(II) облегчается. Следует отметить, что включение бора оказывает большее влияние на катодные процессы, чем включение кобальта.

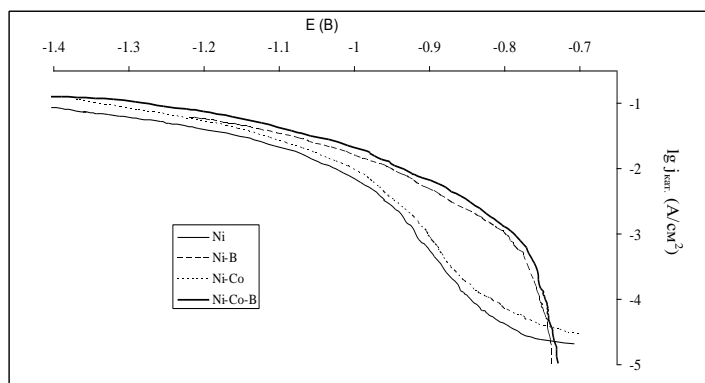


Рисунок – Катодные поляризационные кривые осаждения покрытий Ni, Ni–B, Ni–Co, Ni–Co–B на медную подложку (скорость развертки потенциала – 2 мВ/с)

Результаты рентгенографического исследования показали, что покрытие Ni–Co (30 ат.% кобальта) имеет кубическую гранецентрированную решетку (ГЦК) никеля (дифрактограмма представлена набором рефлексов никеля 111, 200, 220 и 311 в области углов рассеяния $2\theta = 10\div 120$ град.). Параметр элементарной ячейки сплава Ni–Co больше, чем параметр элементарной ячейки никеля ($a = 3,526 \text{ Å}$ для Ni–Co, $a = 3,524 \text{ Å}$ для Ni). Увеличение параметра элементарной ячейки сплава указывает на то, что атомы кобальта, имеющие больший атомный радиус ($r_{\text{Co}} = 1,25 \text{ Å}$), замещают атомы никеля с меньшим атомным радиусом ($r_{\text{Ni}} = 1,24 \text{ Å}$) в его кристаллической решетке, образуя твердый раствор замещения кобальта в никеле.

Включение бора в покрытие Ni–Co приводит к перераспределению интенсивностей между рефлексами никеля 111 и 200 (преимущественным направлением роста становится [111]) и уменьшению параметра решетки до $a = 3,519 \text{ Å}$ (3-6 ат.% бора). Уменьшение периода

кристаллической решетки может быть связано с замещением атомов никеля на атомы бора с меньшим атомным радиусом ($r_B = 0,97 \text{ \AA}$). Таким образом, сплав Ni–Co–B представляет собой твердый раствор замещения кобальта и бора в никеле. В таблице 2 приведены значения микротвердости и интенсивности весового изнашивания никелевого покрытия, а также двойных и тройных сплавов на основе никеля, из которых видно, что легирование никеля бором приводит к более резкому увеличению микротвердости и износостойкости покрытий, чем добавление кобальта. Совместное внедрение кобальта и бора в никелевую матрицу оказывает супераддитивное влияние на физико-механические свойства получаемых покрытий.

Таблица 2 – Значения микротвердости H и интенсивности весового изнашивания I_q для покрытий Ni, Ni–B, Ni–Co и Ni–Co–B

Покрытие	Состав, ат.%			H, МПа	$I_q, (\text{мг/м}) \cdot 10^{-2}$
	Ni	Co	B		
Ni	100	–	–	2400	23,8
Ni–Co	70	30	–	3100	8,1
Ni–B	94	–	6	6700	0,6
Ni–Co–B	75	19	6	8300	0,5

В результате проведенного исследования установлено, что формирование сплавов Ni–Co–B протекает по аномальному типу соосаждения между никелем и кобальтом. Включение бора и увеличение его содержания в покрытии приводит к уменьшению аномального соосаждения. Показано, что покрытия Ni–Co–B с содержанием бора 3–6 ат.% представляют собой твердый раствор замещения кобальта и бора в никеле. Наибольшей микротвердостью и износостойкостью характеризуются покрытия тройным сплавом Ni–Co–B.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Srivastava, M. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel–cobalt alloy coatings // Surf. Coat. Technol.–2006.–Vol.201.
- 2 Cojocaru, P. Electrodeposition of CoNi and CoNiP alloys in sulphamate electrolytes / P. Cojocaru, L.Magagnin, E. Gomez, E. Valles // J. Alloys Comp. – 2010.–Vol. 503.
- 3 Bekish, Yu.N. Electrodeposited Ni–B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical properties / Yu.N. Bekish, S.K. Poznyak, L.S. Tsybulskaya, T.V. Gaevskaya // Electrochim. Acta.– 2010.–Vol.55.
- 4 Структура и триботехнические свойства гальванических покрытий Ni–B и Co–B / П.А. Витязь [и др.]. // Трение и износ.–2010.–Т.31, №2.

УДК 544.654.2

Л.С. Цыбульская¹, канд. хим. наук, С.С. Перевозников¹
В.А. Кукареко², доц., д-р физ.-мат. наук, А.Г. Кононов², Б. Ганавати²,
(¹ НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск

² Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА И ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni-P

Химически и электрохимически осажденные покрытия Ni-P широко используются в различных областях техники благодаря широкому спектру их полезных свойств: высокой твердости и износостойкости, а также высокой коррозионной стойкости. Вместе с тем влияние содержания фосфора в сплаве, режима термообработки на структуру и морфологию покрытий, а также проявляемые ими свойства до настоящего времени остаются предметом исследований.

Покрyтия Ni-P толщиной не менее 30 мкм были получены методом электрохимического осаждения из электролита никелирования с добавкой фосфористой кислоты в качестве источника фосфора. Осаждение Ni и Ni-P проводили в термостатируемой ячейке ($60 \pm 2^\circ\text{C}$) при вертикальном колебании катода с частотой 30 мин⁻¹ и плотности катодного тока 3-6 А/дм². Содержание фосфора в покрытии Ni-P определяли колориметрически по образованию фосфорнованадиево-молибденового комплекса с помощью фотоколориметра КФК-2. Содержание фосфора в образцах варьировалась в пределах 0,8-13,3 мас.%. Термообработку покрытий осуществляли в муфельной печи SNOL 7,2/1100 при 620 К на воздухе в течение 1 ч. Структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном CoK_α -излучении с использованием режима сканирования (шаг $0,1^\circ$, время набора импульсов на точку 10 с). Микротвердость покрытий измеряли на приборе DuraScan 20 при нагрузке 50 г (0,49 Н). Триботехнические испытания проводили в режиме трения без смазки на трибометре АТВП [1], работающем по схеме возвратно-поступательного движения цилиндрического образца по контртелу со скоростью 0,1 м/с при номинальном контактном давлении 1 МПа.

Результаты рентгенографических исследований показали, что никелевое покрытие (без фосфора) кристаллизуется с ГЦК кристаллической решеткой, имеющей параметр $a=0,3524$ нм. Для покрытия характерна кубическая текстура с преимущественным расположением кристаллографических плоскостей $\{100\}$ параллельно плоскости по-

крытия. Физическое уширение дифракционных линий незначительно ($\beta_{222}=5,1 \cdot 10^{-3}$ рад) и связано с углом рассеяния θ зависимостью $\beta \sim \sec \theta$, что указывает на дисперсность кристаллитов электроосажденного Ni (рисунок 1). Микротвердость покрытия составляет 2640 МПа (рисунок 2). Включение 0,8 % фосфора в покрытие приводит к увеличению физического уширения дифракционной линии 222 до $\beta_{222}=24,9 \cdot 10^{-3}$ рад и уменьшению параметра ГЦК решетки до $a=0,3520$ нм (рисунок 1). При этом $\beta \sim \tan \theta$, что указывает на большое количество дефектов кристаллической решетки, присутствующих в осажденном покрытии. Уменьшение параметра a свидетельствует о том, что атомы фосфора замещают атомы никеля в его кристаллической решетке. Твердость покрытия возрастает до 6500 МПа (рисунок 2). При увеличении содержания фосфора до 6,5 % покрытие Ni-P сохраняет преимущественно кристаллическую структуру: в области углов рассеяния, отвечающих положению линии 111, формируется дифракционный максимум, остальные рефлексы размыты, в области углов рассеяния $2\theta=90-110^\circ$ регистрируется повышение фоновой интенсивности. Указанные особенности дифракционной картины свидетельствуют о формировании в покрытии смешанной аморфно-кристаллической структуры. Твердость покрытий при этом достигает максимальных значений 7000 МПа (рисунок 2). Величина физического уширения дифракционных линий и параметр решетки a увеличиваются до $\beta_{222} \approx 70-80 \cdot 10^{-3}$ рад и $a=0,3540$ нм, что указывает на образование твердого раствора фосфора в никеле с расположением атомов фосфора в позициях внедрения и замещения. При концентрациях фосфора в покрытиях 8,5-13,3 % регистрируются только размытые максимумы-гало, характерные для дифракции от аморфных материалов. Значения твердости сплавов Ni-P с аморфной структурой составляют 5400-5500 МПа (рисунок 2).

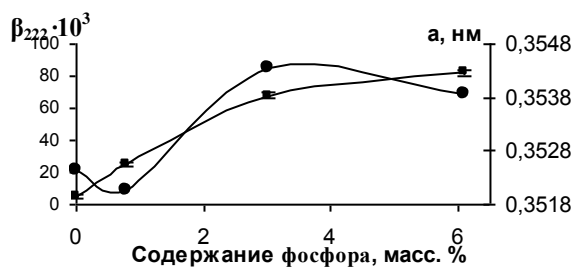


Рисунок 1 — Зависимости величины физического уширения β_{222} (1) параметра кристаллической решетки (2) покрытий Ni-P от содержания фосфора в

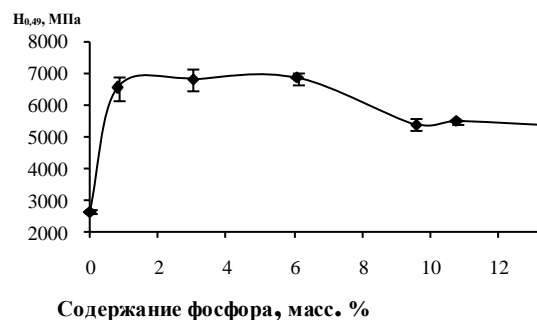


Рисунок 2 — Зависимости микротвердости покрытий Ni-P от содержания фосфора в сплаве

сплаве

Установлено, что термопрогрев покрытий приводит к их кристаллизации: помимо фазы никеля зафиксировано образование стабильной фазы фосфида никеля (Ni_3P), имеющей объемноцентрированную тетрагональную решетку с параметрами $a=0,8952$ нм и $c=0,4415$ нм. Микротвердость термообработанных покрытий Ni-3%P составляет 11300 МПа. Увеличение содержания фосфора в покрытиях до 8,5-13,3 % приводит к изменению их фазового состава: интенсивность дифракционных линий от фазы Ni_3P возрастает, а интенсивность линий Ni уменьшается, что свидетельствует об увеличении объемной доли Ni_3P ; зафиксировано также появление метастабильной фазы $\mu\text{-Ni}_3\text{P}$. Микротвердость термообработанных покрытий с 8,5 и 13,3 % P составляет 10600 и 10900 МПа, соответственно.

На рисунке 3,а представлены зависимости весового износа от пути трения для покрытий Ni-P с различным содержанием фосфора, из которых видно, что введение фосфора приводит к увеличению износостойкости сплава. Вместе с тем, интенсивность изнашивания покрытий имеет сложную зависимость от концентрации фосфора в сплаве и связана с их структурным состоянием (рисунок 3,б). Износостойкость покрытия с кристаллической структурой (Ni-3%P) выше, чем у покрытия со смешанной аморфно-кристаллической структурой (Ni-6,5%P). Увеличение содержания фосфора в покрытиях до 13,3 % и переход их в аморфное состояние приводит к увеличению износостойкости (рисунок 2а,б). Сопоставляя данные по интенсивности изнашивания покрытий Ni-P с результатами измерения их микротвердости, можно отметить отсутствие корреляция между этими характеристиками. В частности, интенсивность изнашивания покрытий Ni-3%P и Ni-6,5%P, имеющих повышенные значения твердости (рисунок 2), превышает интенсивность изнашивания покрытий с содержанием фосфора 8,5-13,3 % (рисунок 3,б), характеризующихся относительно более низкой твердостью.

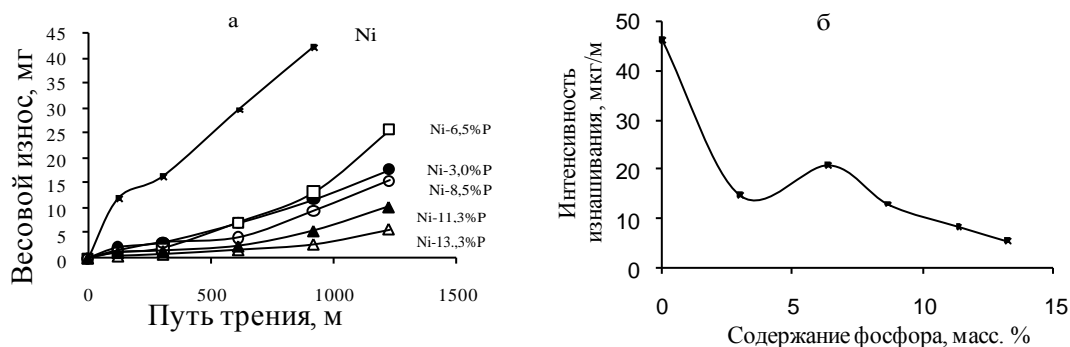


Рисунок 3 – Весовой износ (а) и интенсивность изнашивания (б) покрытий

Ni-P с различным содержанием фосфора

На рисунке 4 представлены результаты триботехнических испытаний покрытий Ni-P различного состава после их термической обработки. Можно отметить, что повышение содержания фосфора в покрытии от 3 до 8,5 % приводит к существенному повышению износостойкости отожженного покрытия. Дальнейшее увеличение концентрации фосфора в сплаве до 13,3 % приводит к снижению его износостойкости после термопрогрева, и может быть связано с повышенным содержанием метастабильной фазы $\mu\text{-Ni}_3\text{P}$ в свежесозданном аморфном покрытии.

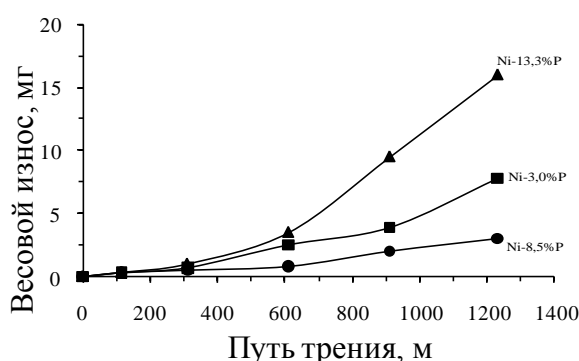


Рисунок 4 – Зависимости весового износа от пути трения покрытий Ni-P после термопрогрева при 620 К

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что при содержании фосфора в сплаве 0,8-3,0 % формируются покрытия с кристаллической структурой ГЦК твердого раствора фосфора в никеле, при 6,5%P – с аморфно-кристаллической, при 8,5%P и более – с аморфной структурой. Покрытия в кристаллическом и аморфно-кристаллическом состоянии имеют твердость 6500÷7000 МПа, тогда как твердость аморфного покрытия не превышает 5500 МПа. Термопрогрев покрытий с 3 и 6,5%P приводит к их кристаллизации и появлению новой фазы Ni_3P , микротвердость повышается до 11300 МПа. При термопрогреве аморфных покрытий Ni-P (8,5–13,3%P) регистрируется выделение стабильной фазы Ni_3P и образование метастабильной $\mu\text{-Ni}_3\text{P}$ фазы. Микротвердость аморфных покрытий составляет 10600–10900 МПа. Триботехнические испытания в условиях трения без смазочного материала покрытий Ni-P показали, что максимальной износостойкостью характеризуются аморфные покрытия (8,5-13 %P), после термообработки - покрытие с 8,5 %P.

ЛИТЕРАТУРА

1 Караваев, М.Г. Автоматизированный трибометр с возвратно-поступательным движением / М.Г. Караваев, В.А. Кукареко // Надеж-

ность машин и технических систем: материалы межд. науч.-техн. конф., Минск, 16–17 октября 2001. – Минск, 2001. – Т. 1. – С. 37-39.

УДК 621.795:544.6

С.В. Якубовская, канд. техн. наук; С.Ю. Бабаскина; А.А. Корбит
(БНТУ, г. Минск)

В.А. Филимонов, канд. хим. наук (ФТИ НАН Беларуси, г. Минск)

ЭЛЕКТРОЛИТЫ НИКЕЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ РАСПЛАВА КАРБАМИДА

Электрохимическое восстановление никеля, сплавов и компози- тов на его основе является одним из основных методов получения ни- келевых покрытий на металлах и сплавах [1, 2]. Однако применение этих методов часто затруднено в связи с наводороживанием покры- тий, что приводит к трещинообразованию и коррозии покрытий. В этой связи актуальны исследования процессов электроосаждения Ni и систем на его основе из ионных расплавов [3, 4]. Эти процессы в зна- чительной степени лишены вышеуказанных недостатков. Перспек- тивными являются процессы электроосаждения с использованием ионных расплавов на основе карбамида (мочевины). Карбамид (КА) в расплавленном состоянии ($T_{пл}=132^{\circ}C$, $T_{разл}=150^{\circ}C$) способен образо- вывать координационные соединения с солями неорганических ки- слот, в частности, с солями никеля. При этом 4 молекулы КА входят в первую координационную сферу иона Ni^{2+} , а 2 молекулы – во вторую координационную сферу.

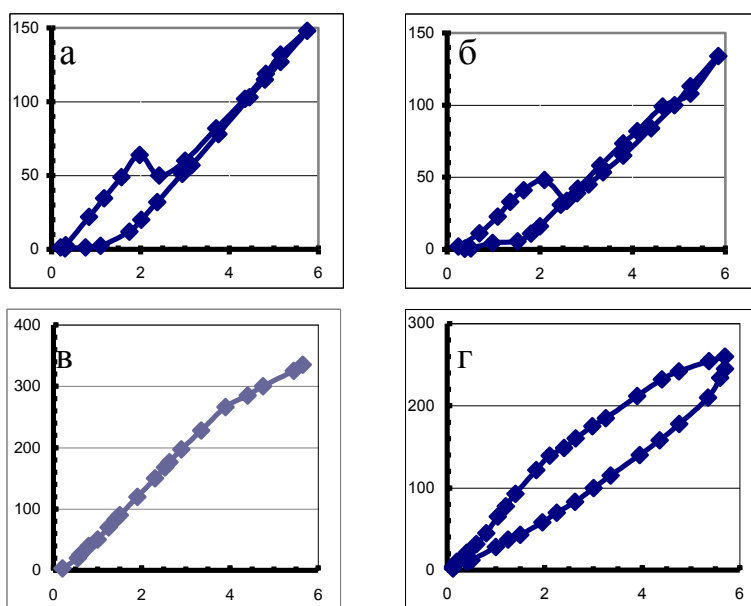
Эти процессы позволяют получать как никелевые покрытия, так и более сложные системы на основе Ni . Последние могут содержать как различные переходные металлы, так и неметаллические элементы. Стабилизация проводимости электролита достигается введением из- бытка КА относительно стехиометрического соотношения, что позво- ляет избежать снижения растворимости солей Ni вследствие распада координационного соединения.

Проведены экспериментальные исследования электроосаждения никеля и сплавов $Ni-B$ из электролитов на основе расплава карбамида с катодом и анодом из Ni фольги толщиной 0,3 мм. Схема электролиза была стандартной.

Существенную информацию о процессах электроосаждения ме- таллов и композиционных материалов на их основе можно получить из анализа вольтамперных характеристик (ВАХ) электрохимической системы. На вольтамперных характеристиках этот процесс проявляет-

ся в виде более пологого начального участка ВАХ. Вольтамперные характеристики исследуемых систем снимались при повышении разности потенциалов и их последующем снижении, но этот аспект в дальнейшем обсуждается лишь в тех случаях, когда имеет место заметный гистерезис. Вольтамперные характеристики снимались при температуре около 120°C.

ВАХ указанных систем представлены на рисунке 1.



Оси абсцисс – разность потенциалов U , вольт;
оси ординат – ток I , миллиампер.

- а) хлорид никеля гексагидрат + карбамид;
- б) сульфат никеля гептагидрат + карбамид;
- в) хлорид никеля (дегидр.) + карбамид;
- г) хлорид никеля (дегидр.) + карбамид + БГ

Рисунок – 1 Вольтамперные характеристики систем с электролитами соль Ni – расплав карбамида

Как видно (рисунок 1 а, б), вначале при увеличении разности потенциалов проявляются почти линейные участки, начиная с разностей потенциалов 200-250 мВ. Это свидетельствует о слабой поляризации на аноде при сравнительно небольших токах электролиза. При дальнейшем повышении разности потенциалов, в промежутке 2000-2500 мВ, имело место уменьшение величины тока, что связано с динамическим возрастанием поляризации анода, связанным с протеканием конку-

рентной растворению Ni электрохимической реакции окисления никеля до оксида никеля. При дальнейшем увеличении разности потенциалов в диапазоне 2500-5800 мВ наблюдается линейное возрастание тока, и эти участки практически совпадают с таковыми, наблюдавшимися при снижении разности потенциалов в том же диапазоне.

Таким образом, в ходе снятия ВАХ данных систем происходит смена преобладающей окислительно-восстановительной электрохимической реакции на аноде, что следует учитывать в дальнейшем при

выборе режима электроосаждения покрытий на основе Ni при постоянной величине потенциала.

Далее приводятся результаты исследования ВАХ расплавов электролитов на той же основе, но с дегидратированными (до содержания H_2O порядка 1,5-2 молекулы на формульную единицу) солями никеля. Как видно из рисунка 1 в, ВАХ системы линейна в широких пределах разности потенциалов между катодом и анодом. Отличное от нуля значение тока наблюдается уже при разности потенциалов около 200 мВ, а экстраполирование линейной части характеристики до пересечения с осью ординат (токов) составляет ~350 мВ. Это свидетельствует о малой поляризации никелевого анода. При высоких разностях потенциалов линейность характеристики нарушается, начиная с ~3900 мВ. Очевидно, первый из этих диапазонов соответствует электроосаждению чистого никеля. Наличие второго из этих диапазонов может свидетельствовать о дополнительном осаждении на катоде другого продукта, обладающего значительно меньшей электропроводностью, чем металлический никель (возможно, углерод). Начальный участок ВАХ в пределах разностей потенциалов 0-500 мВ обусловлен, очевидно, поляризацией Ni -анода в данном электролите. Судя по этим данным, электроосаждение Ni -покрытий с использованием электролита $NiCl_2$ -карбамид следует осуществлять при разности потенциалов 500-3900 мВ. При максимальной разности потенциалов в этом диапазоне измеренная плотность тока составляла 13-15 А/дм².

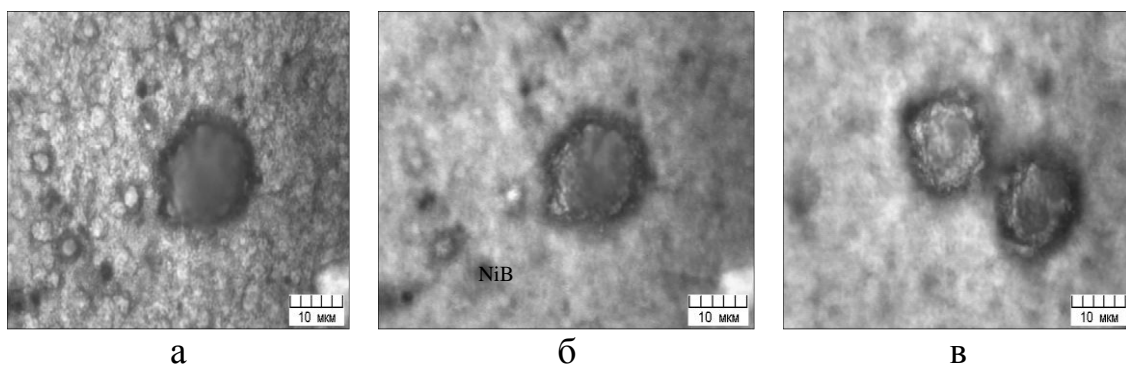
Завершает исследование ВАХ рассматриваемой системы с добавкой бора. Как установлено ранее, введение бората в виде свободного аниона нецелесообразно, поскольку в ходе электролиза катодное пространство обедняется по содержанию бора. В этой связи, для электроосаждения сплавов $Ni-B$ в состав никель-карбамидного электролита вводился бор в виде нейтрального соединения, а именно сложного эфира ортоборной кислоты H_3BO_3 и глицерина (БГ). Полученный сложный эфир хорошо растворяется в расплаве карбамида и Ni -карбамидного электролита.

Как показано на рисунке 1 г, начальный участок ВАХ системы, снятой в тех же условиях, линейен начиная с нулевой разности потенциалов. Далее график имеет перегиб, что объясняется началом электровосстановления бора на катоде с образованием покрытия из сплава $Ni-B$, менее электропроводного, чем чистый никель. Дальнейшее снижение наклона наблюдается при разности потенциалов выше 4000 мВ, что, как и в предыдущем случае, связано с образованием углерода. Это приводит к значительному гистерезису восходящей и нисходящей ветвей вольтамперной характеристики.

На основании исследования ВАХ выбирались режимы стационарного электролиза для получения покрытий. Так, электровосстановление *Ni* из соответствующего электролита следует проводить в диапазоне разности потенциалов 500-3800 мВ, а осаждение сплава *Ni-B* следует вести в диапазоне разностей потенциалов 2300-4000 мВ. Электролиз проводился при постоянном значении разности потенциалов. Величина плотности тока электролиза составляла 1-7 А/дм², толщины полученных покрытий варьировали от 3 до 35 мкм. Выход по току составлял 93-98 % для осаждения *Ni* и 88-93 % для осаждения сплава *Ni-B*. Адгезия покрытий была удовлетворительной.

Рентгенография полученного покрытия *Ni-B* показывает как пики, соответствующие кристаллографическим плоскостям металлического *Ni*, так и рефлексы интерметаллида *NiB*.

На рисунке 2 представлена микроструктура поверхности никелевых покрытий, полученных из электролита-расплава осаждения никеля при разных величинах плотности тока электролиза. Как видно, структура поверхности в основном микрокристаллическая, с инородными включениями. Можно предположить, что включения образованы углеродом, полученным при восстановлении карбамида на катоде.



Длительность электролиза 20 мин; температура 365 К; плотность тока, А/дм²: (а) – 4,5 ; (б) – 3,5; (в) – 2,5

Рисунок 2 – Микроструктура поверхности никелевых покрытий

Таким образом, показаны перспективность и закономерности осаждения никеля и его сплавов из электролитов-расплавов на основе карбамида. Требуется дальнейшие исследования для расширения группы составов композитов на основе никеля.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Грилихес, С.Я. Электролитические и химические покрытия: теория и практика / С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990.
- 2 Сайфуллин, Р.С. Неорганические композиционные материалы / Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1983. – 300 с.

3 Делимарский, Ю.К. Гальванические покрытия из расплавленных солей / Ю.К. Делимарский, Л.П. Барчук. – Киев: Знание, 1987.

4 Заморцев, В.М. Повышение стойкости деталей к абразивному изнашиванию борированием / В.М. Заморцев. – М.: Знание, 1968.

УДК 544.654.2:546.74

И.В. Антихович, асп., А.А. Черник, доц., И.М. Жарский, проф.
(БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Исследован процесс электрохимического осаждения никеля из низкотемпературных ацетатных хлоридных и сульфатно-хлоридных электролитов с концентрацией Ni^{2+} 0,95 моль/дм³ и CH_3COO^- 0,36 моль/ дм³. Установлено, что в хлоридных электролитах наблюдается меньшая катодная поляризация по сравнению с сульфатно-хлоридными, а также большая рассеивающая способность. Определены диапазоны получения качественных никелевых покрытий с высоким выходом по току при комнатной температуре.

Ключевые слова: никелирование, ацетат ионы, буферная емкость, ячейка Молера

Введение. Никелевые покрытия широко используются в современной гальванотехнике. Почти на каждом предприятии Беларуси и не только Беларуси в гальванических цехах ежедневно наносят электрохимические никелевые покрытия, которые служат для защиты от коррозии, увеличения поверхностной твердости, улучшения внешнего вида поверхности деталей.

Интерес к данной теме не угасает вследствие того, что традиционно используемый состав (электролит Уоттса) имеет множество недостатков:

1) используется повышенная до 50-55°C, что приводит к дополнительным энергетическим затратам, интенсивному испарению воды из ванны, следовательно требуется постоянная корректировка электролита;

2) необходимо дополнительное время на разогрев ванны до нужной температуры;

3) необходимо постоянно контролировать температуру электролита и т.д.;

4) неэффективно использовать борную кислоту в качестве буферной добавки. Кроме того с 2004 в ряде европейских стран, а также в Японии, введены ограничения на промышленное использование это-

го компонента, который относится к 3 классу опасности. Данное ограничение ставит задачу замены борной кислоты в электролитах никелирования [1].

Поэтому постоянно ведутся исследования с целью обнаружения эффективного состава, который бы исключил данные недостатки и позволил бы конкурировать со стандартным электролитом Уоттса в экономическом, экологическом, энергетическом планах. Весьма перспективным является использование в качестве основной соли поставщика ионов никеля – хлорида никеля [2, 3]. В соли $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ теоретически содержится 24,69 % никеля и, следовательно, вводя его в количестве 40 г/дм³, мы увеличиваем содержание никеля в ванне примерно на 10 г/дм³, что уже имеет определенное значение. Кроме того данная соль имеет лучшую, чем сульфат никеля, растворимость и электропроводность, что соответственно определяет величину максимально допустимой плотности тока и падение напряжения на ванне, а следовательно энергетические затраты.

Цель данной работы – исследование процесса электроосаждения никелевых покрытий при пониженной температуре.

Методика эксперимента. В качестве буферных добавок в электролитах никелирования применяли ацетаты натрия и аммония, т.к. известно, что CH_3COO^- является комплексообразователем [4] и весьма эффективным буфером [5].

Суммарная концентрация Ni^{2+} в каждом электролите составляла 0,95 моль/дм³, концентрация CH_3COO^- – 0,36 моль/дм³, pH=4. pH электролита измеряли pH-метром pH-150 с точностью $\pm 0,05$. До требуемого значения pH электролиты корректировали концентрированной уксусной кислотой или NaOH (NH_3). Анодами служили пластины из металлургического никеля марки Н0. Качество покрытий определяли визуально. Величину выхода по току определяли гравиметрическим методом.

Микротвердость покрытий определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при постоянной нагрузке на индентор 50 г на образцах из стали марки Ст3 и с толщиной покрытия 10 мкм. Для получения данных проводили не менее двух параллельных опытов, причем на каждом образце делали по четыре замера.

Для определения диапазона рабочих плотностей тока использовали угловую ячейку Хулла. Рассеивающую способность устанавливали при помощи щелевой ячейки Молера, согласно ГОСТ 9.309-86. Адгезию никелевых покрытий изучали методом изгиба, согласно ГОСТ 9.302-88, при толщинах 20-60 мкм.

Поляризационные измерения осуществляли с помощью потенциостата ПИ 50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в потенциостатическом режиме. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный.

Результаты исследования и их обсуждение Состав, свойства и режимы электролиза исследованных электролитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав, свойства и режимы электролиза изучаемых ацетатных электролитов

Состав, г/л	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
NiSO ₄	121	121	-	-
NiCl ₂	22	22	123	123
CH ₃ COONa	30	-	30	-
CH ₃ COONH ₄ ,	-	28	-	28
T, °C	20 - 35	20 – 35	20 - 35	20 - 35
pH ⁰	5,86	5,68	6,2	5,19
i _{рабочие} , А/дм ²	1-4	1-2,5	1-2,5	1-5
ВТ, %	90-95%	85-93%	93-99%	80-95%
Микротвердость, кгс/мм ²	156	166	137	170

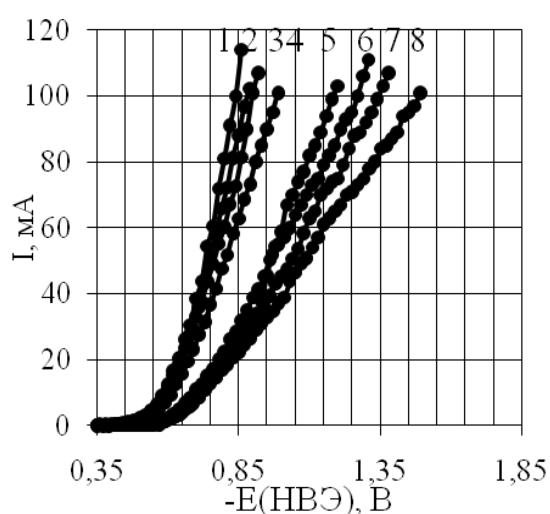
Применение в качестве материала катода сталей различных марок оказывает существенное влияние на поляризационные характеристики катода (рисунок 1).

Установлено, что увеличение содержания углерода в стали смещает поляризационную кривую в отрицательную сторону при потенциалах катоднее 0,8 В для сульфатно-хлоридных электролитов (рисунок 1) и при потенциалах катоднее 0,6 В для хлоридных электролитов. Причем, такое поведение характерно как для электролитов с добавлением CH₃COONa, так и CH₃COONH₄ во всех изученных электролитах. В электролитах, где основной солью является хлорид никеля, наблюдается меньшая катодная поляризация.

Исследования в ячейке Хулла показали что при значениях pH⁰ свежеприготовленного раствора (таблица 1) в электролите № 1, № 2 наблюдается узкий диапазон рабочих плотностей тока (до 2 и 1,4 А/дм² соответственно); в электролите № 3 во всем диапазоне покрытие не осаждается; в электролите № 4 диапазон плотностей от 0,5 до 4 А/дм².

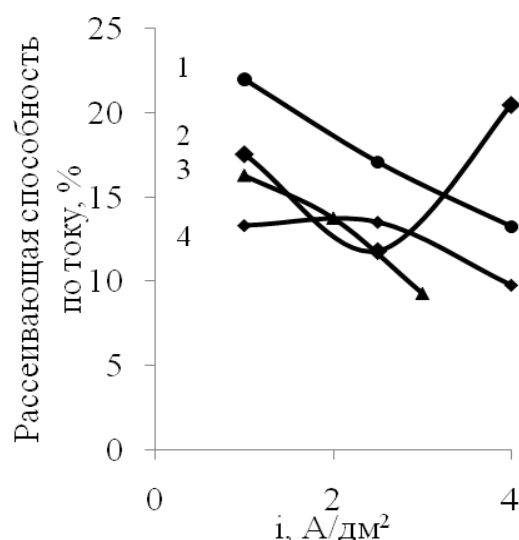
Доведение значений pH до 4 позволяет получить ацетатную буферную смесь CH₃COOH + CH₃COO⁻ и расширяет диапазон плотностей тока (таблица 1). При доведении pH в электролите № 4 наблюдается более активное выделение водорода на поверхности электрода, а диапазон плотностей тока расширяется до 5 А/дм².

Данные по рассеивающей способности в ячейке Молера показали, что для исследованных электролитов рассеивающая способность по току в интервале плотностей тока 1-4 А/дм² составляет 8-18 % и 10-22 % соответственно для сульфатно-хлоридных и хлоридных электролитов. Для хлоридных электролитов она составляет большее значение из-за более высокой электропроводности электролита. Как следует из представленных на рисунке 2 зависимостей рассеивающая способность по току в электролитах № 1 и № 2 носит ниспадающий характер и при плотности тока меньше 2 А/дм² рассеивающая способность в электролите с добавкой CH₃COONa выше, чем в электролите с добавкой CH₃COONH₄.



электролит № 3 (кривая 2 (Ст20), № 3 кривая 4 (Ст35)); № 4 (кривая 1 (Ст20), № 4 кривая 3 (Ст35)) при 20°C; № 1 (кривая 6 (Ст20), № 1 кривая 8 (Ст35)); № 2 (кривая 5 (Ст20), № 2 кривая 7 (Ст35)) при 20°C

Рисунок 1 – КПК в ацетатных электролитах на стали различных марок



электролит № 3 (кривая 1), № 4 (кривая 2), № 1 (кривая 3), № 2 (кривая 4).

Рисунок 2 – Зависимость рассеивающей способности по току для хлоридных (кривые 1 и 2) и сульфатно-хлоридных электролитов (кривые 3 и 4)

Микротвердость покрытий полученных из ацетатных электролитов находится в диапазоне от 137 до 170 кгс/мм².

Исследование на прочность покрытий показало, что все исследованные электролиты прочно сцеплены с поверхностью до толщины 40 мкм, при толщине 60 мкм наблюдаются отслоения.

Сравнивая внешний вид покрытий, установили, что в исследованных интервалах плотностей тока в электролитах с добавкой

CH_3COONa получены матовые покрытия, с добавкой $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – полублестящие.

Выводы Таким образом можно отметить следующее:

1 Одна из проблем никелирования связана с тем, что никель принадлежит к числу канцерогенных элементов. Несмотря на установленное негативное воздействие никеля на организм человека, из-за ряда свойств в настоящее время данный металл используется во многих сферах. Компромиссным решением этой проблемы может быть применение разбавленных по никелю электролитов. Изученные электролиты никелирования имеют меньшую в 2 раза концентрацию никеля, и тем самым обеспечивается снижение выноса ионов никеля из ванны, уменьшается его негативное влияние, и уменьшается нагрузка на очистные сооружения;

2 Исследованные электролиты позволяют получать покрытия хорошего качества с высоким выходом по току при комнатной температуре;

3 Уменьшаются энергетические затраты, связанные с отсутствием надобности в подогреве электролита;

4 Установлено, что хлоридные электролиты являются более перспективными, чем сульфатно-хлоридные электролиты.

ЛИТЕРАТУРА

1 Tsuru, Y. Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath / Y. Tsuru, M. Nomura, F. R. Foulkes // J. Appl. Electrochem.– 2002, V. 32, № 6. – P. 629-634

2 Балакай, В.И. Исследование свойств никелевых покрытий, осажденных из хлоридного электролита / В.И. Балакай [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. № 4. – С. 32-38

3 Балакай, В.И. Возможность увеличения скорости нанесения никелевых покрытий из хлоридного электролита / В.И. Балакай [и др.] // Журнал прикладной химии – 2009. Т. 82, вып. 2. – С. 262-267

4 Бек, Р.Ю. Особенности массопереноса в ацетатных растворах никелирования / Р.Ю. Бек [и др.] // Электрохимия – 1985. Т. XXI., вып. 9. – С. 1190-1193

5 Цупак, Т.Е. pH прикатодного слоя при электролизе ацетатно-хлоридных растворов никелирования / Т.Е. Цупак, [и др.] // Электрохимия – 1982, Т. XVIII., вып.1. – С. 86-92

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОЦЕССА АКТИВАЦИИ ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ
ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Сплавы на основе цинка широко используются для изготовления фурнитуры и деталей машин благодаря низкой стоимости и простой технологии производства изделий. Недостаток этих сплавов – быстрое окисление на воздухе с образованием на поверхности рыхлой пленки, не защищающей от дальнейшей коррозии. Для защиты изделий используют нанесение гальванических покрытий. Наиболее распространено осаждение меди из цианидных растворов. В связи с токсичностью цианидов актуальна их замена экологически менее опасными веществами. Результаты исследований в этом направлении представлены в работах [1–3], однако, в отличие от цианидных, альтернативные электролиты не позволяют получать покрытия с высокой адгезией к основе. Причина этого обусловлена реакционной способностью цинка, а также особенностями структуры цинкового литья под давлением. Получаемые из распространенного сплава цинка с алюминием (ЦАМ) изделия покрыты плотной литейной коркой, образованной на пористом металле. Если при подготовке сплава для электрохимического осаждения (процесс активации) эта корка нарушается, получить покрытия с высокой адгезией не удастся [1]. Таким образом, активирующий раствор должен уменьшать способность цинкового сплава к коррозии в электролите и не разрушать литейную корку.

Цель данного исследования – подобрать состав раствора активации сплава ЦАМ, обеспечивающий замедление коррозии сплава и эффективное катодное осаждение покрытий с хорошей адгезией.

Электрохимические измерения проводили в ячейке, включающей рабочий электрод (ЦАМ), вспомогательный платиновый электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Вольтамперные кривые записывали с использованием потенциостата ПИ 50-1, программатора ПР-8 и самописца ЛКД 4 – 003. Электроды из сплава ЦАМ обезжиривали в спирте и высушивали. Растворы активации содержали: № 1 – гидросульфат натрия [1]; № 2 – гидросульфат натрия и фторид натрия [1]; №3 – гидроксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ) [2]; № 4 – хлорид аммония [3]. Электрохимическое осаждение цинковых покрытий проводили из щелочного цинкатного электролита [1]. Адгезию покрытий оценивали методом нанесения сетки царапин.

Вольтамперные кривые, полученные в результате поляризации сплава ЦАМ в растворах активации, представлены на рисунке 1.

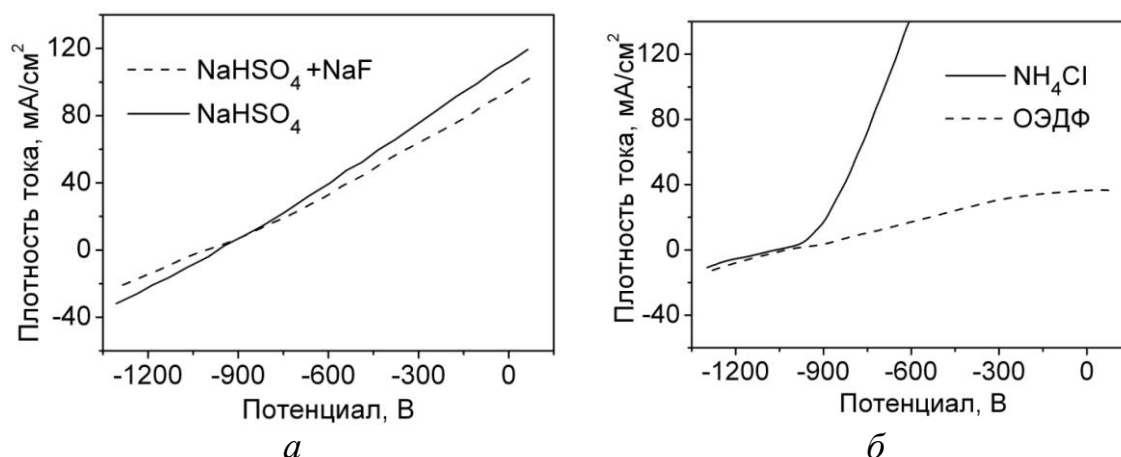
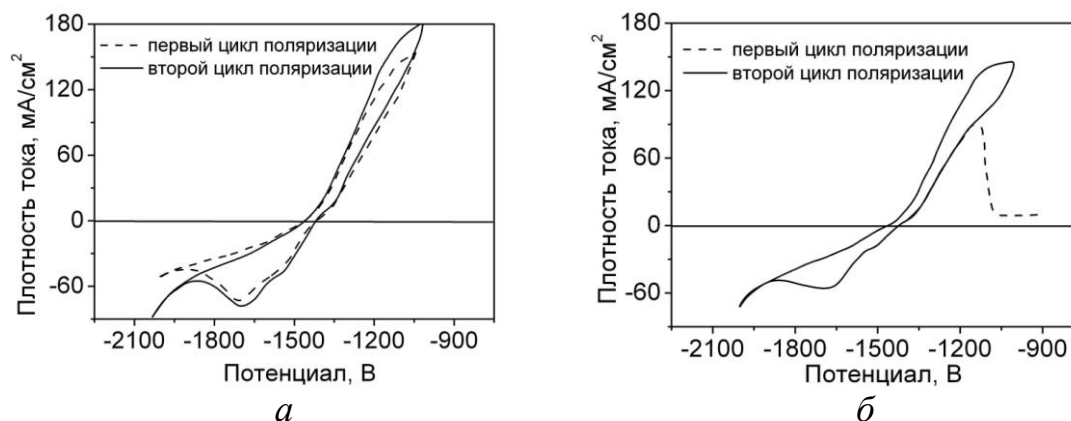


Рисунок 1 – Вольтамперные кривые анодной поляризации электрода из сплава ЦАМ в растворах № 1 – 4

Как видно из рисунка 1, а, процесс растворения металла в растворе, содержащем гидросульфат натрия, начинается при потенциалах положительнее – 1000 мВ. Линейная зависимость плотности анодного тока от потенциала свидетельствует об активном растворении металла. Аналогично протекает анодное растворение сплава в растворе гидросульфата и фторида натрия (рисунок 1, а). Растворение ЦАМ в электролите, содержащем ОЭДФ, также начинается при потенциалах положительнее –1000 мВ (рисунок 1, б), однако происходит с меньшей плотностью анодного тока (30 против 50 мА/см² при потенциале –400 мВ). При потенциалах положительнее – 200 мВ, наблюдается плато диффузионного тока. Такая зависимость может объясняться формированием на поверхности электрода адсорбционной пленки ОЭДФ, проявляющей свойства ПАВ.

Анодное растворение ЦАМ в электролите, содержащем хлорид аммония, начинает протекать при потенциалах отрицательнее – 1000 мВ (рисунок 1, б), что свидетельствует об образовании комплексного соединения цинка, и, как следствие, деполяризации анодной реакции. Важно отметить, что анодный ток в этом случае значительно больше анодного тока в растворе гидросульфата натрия. Высокие значения анодного тока можно объяснить активирующим действием хлорид ионов на процесс коррозии металлов.

На рисунке 2 представлены результаты исследования поляризации предварительно активированных электродов из сплава ЦАМ в щелочном растворе осаждения цинка.



Электрод предварительно активирован в растворе *а* – №1 – № 3; *б* – № 4
Рисунок 2 – Вольтамперные кривые циклической поляризации электрода из сплава ЦАМ в растворе осаждения цинка

В случае активации в растворах №1-№3, циклические вольтамперные кривые первого и второго циклов поляризации идентичны. Из рисунка 2, *а* видно, что катодное осаждение цинка во всех случаях начинается при потенциалах отрицательнее – 1400 мВ, а анодное окисление протекает при потенциалах положительнее – 1400 мВ. В случае поляризации электрода, активированного в растворе хлорида аммония, кривые первого и второго циклов различаются (рисунок 2, *б*). В первом цикле поляризации в области потенциалов от 900 до 1100 мВ анодный ток растворения в 10 раз меньше тока, регистрируемого во втором цикле поляризации. Полученные данные свидетельствуют о снижении способности цинкового электрода к окислению после активации в растворе хлорида аммония.

Установлено, что наиболее прочная адгезия гальванических цинковых покрытий обеспечивается при активации сплава ЦАМ в растворе хлорида аммония. Этот факт можно объяснить, используя результаты изучения электрохимического поведения сплава в растворах активации и осаждения цинка. Они свидетельствуют, что обработка в растворе хлорида аммония уменьшает коррозию металла на начальных стадиях формирования цинкового покрытия. Возможно, это происходит в результате селективного растворения алюминия – наиболее химически активного компонента сплава.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дасоян, М.А. Технология электрохимических покрытий / М.А. Дасоян [и др.] – Л.: Машиностроение, 1989. – 391с.
- 2 Pecequilo C.V., Panossian Z. // *Electrochim.Acta*. 2010. V.55. P.3870.
- 3 Рева О.В., Воробьева Т.Н. Патент РБ 7657 от 13.09.05.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЛАТУННОГО ПОКРЫТИЯ НА РУП «БЕЛОРУССКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ЗАВОД»

Одной из неотъемлемых стадий при получении заготовки для изготовления металлокорда и проволоки РМЛ на РУП «Белорусский металлургический завод» (РУП «БМЗ») является электрохимическое нанесение латунного покрытия на поверхность стальной проволоки. Формируемое на поверхности проволоки латунное покрытие имеет следующий состав: Cu (медь) 61-69 мас. %, Zn (цинк) 31-39 мас. %. Масса покрытия составляет 3,9-5,2 г/кг.

Латунное покрытие выполняет следующие основные функции:

- 1) облегчение условий пластической деформации при последующем волочении проволоки;
- 2) обеспечение адгезии между резиной и поверхностью стальной проволоки при производстве шин и различных резинотехнических изделий.

В настоящее время на РУП «Белорусский металлургический завод» существует необходимость в совершенствовании действующей технологии нанесения латунного покрытия по следующим направлениям.

Улучшение распределения содержания меди по толщине покрытия. Формирование латунного покрытия на РУП «БМЗ» включает в себя следующие основные этапы: I этап – осаждение меди из щелочного пирофосфатного электролита меднения; II этап - осаждение меди из сернокислого электролита меднения, III этап - осаждение цинка из сернокислого электролита цинкования; IV этап - термодиффузия. В результате процентное содержание меди в латунном покрытии не является постоянным в направлении от поверхности стальной проволоки к поверхности покрытия. На поверхности покрытия наблюдается более низкая концентрация меди (рисунок 1).

Согласно диаграмме состояния Cu-Zn при содержании меди менее 61 % в структуре покрытия формируется β -фаза латуни, которая вследствие высокой твердости и хрупкости осложняет последующее волочение латунированной заготовки. С помощью метода послойного химического анализа и разработанной на РУП «БМЗ» методики электронно-микроскопического наблюдения и микрорентгено-спектраль-

ного анализа было установлено, что на поверхности латунного покрытия присутствует β -латунь [1].

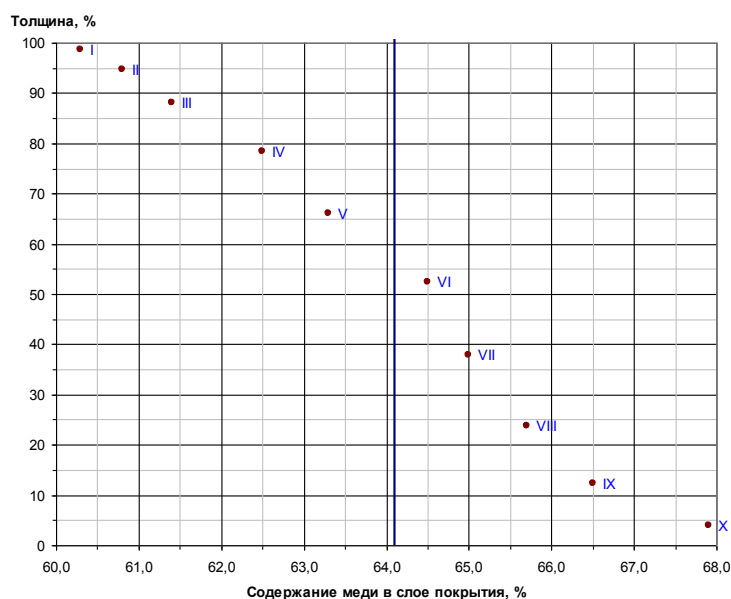


Рисунок 1 - Распределение меди по толщине покрытия по результатам послойного химического анализа (точка X – граница металл-покрытие)

Ранее на РУП «БМЗ» в раствор фосфорнокислого травления после установки термодиффузии производилась добавка пентагидрата сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). В результате реакции контактного вытеснения меди цинком на поверхности латунного покрытия образовывалась пленка меди, которая должна была способствовать облегчению последующего волочения латунированной заготовки. Вследствие того, что заметных изменений по улучшению условий волочения получено не было, а добавка сульфата меди в раствор травления приводила со временем к накоплению в трубопроводах и рабочих ваннах мало-растворимых солей, от добавки сульфата меди отказались.

Использование инертных анодов в ваннах кислого меднения и цинкования. При эксплуатации растворов кислого меднения и цинкования на линиях нанесения латунного покрытия РУП «БМЗ» наблюдается постоянное увеличение концентрации ионов меди и цинка. Это обусловлено более высокими значениями анодного выхода по току в сравнении с катодным выходом по току при восстановлении меди и цинка из электролитов меднения и цинкования. Для поддержания состава электролитов в заданных пределах необходимо периодически разбавлять растворы и направлять избыток для утилизации.

Периодическое использование инертных анодов в ваннах нанесения покрытий может позволить гибко регулировать содержание меди и цинка в применяемых электролитах, а также снизить расход медных и цинковых анодов.

Существуют следующие трудности для применения инертных анодов в условиях РУП «БМЗ»:

1) высокие значения плотности тока в ваннах нанесения покрытий (для ванн сернокислого меднения: 15-35 А/дм²; для ванн цинкования: 18-40 А/дм²);

2) высокая концентрация компонентов (для электролита сернокислого меднения: 260-340 г/л; для электролита цинкования 420-500 г/л);

3) низкие значения рН электролитов.

На РУП «БМЗ» в ваннах сернокислого меднения и цинкования были опробованы свинцовые аноды, а также титановые аноды с покрытием IrO₂/Ta₂O₅.

При эксплуатации свинцовых анодов в ваннах сернокислого меднения и цинкования на поверхности анодов в течение 1-2 дней происходило формирование плотной пассивной пленки сульфата свинца, что приводило к увеличению напряжения на рабочей ванне до максимально допустимого уровня.

При использовании титановых анодов с покрытием IrO₂/Ta₂O₅ в ваннах сернокислого меднения на участке контакта анодов с титановым корпусом ванны происходило образование пассивной медной пленки. В результате в течение 5-6 часов работы наблюдали увеличение напряжения на рабочей ванне до максимально допустимого уровня.

Таким образом, свинцовые аноды, а также титановые аноды с покрытием IrO₂/Ta₂O₅ оказались непригодными для эксплуатации в ваннах сернокислого меднения и цинкования РУП «БМЗ». В настоящее время для снижения себестоимости нанесения латунного покрытия актуальным остается вопрос подбора материала инертных анодов для линий нанесения латунного покрытия РУП «БМЗ».

Подбор эффективного компонента для удаления свинца из электролита пирофосфатного меднения. В растворе щелочного пирофосфатного меднения может происходить накопление свинца, который заносится в электролит на поверхности проволоки после патентирования. При концентрации свинца выше 300 мг/л эксплуатационные свойства электролита меднения резко ухудшаются: снижается адгезия медного покрытия к стальной подложке, покрытие может отслаиваться либо наноситься неравномерно.

В настоящее время для нейтрализации негативного воздействия свинца производится добавка оксалата калия до концентрации 5 г/л. Однако добавки оксалата калия малоэффективны и приводят к снижению концентрации свинца лишь на 5-10 %. В случае увеличения концентрации свинца приходится производить частичную замену дорогостоящего раствора меднения. Поэтому актуальным является подбор альтернативного оксалату калия компонента для удаления свинца из электролита щелочного пирофосфатного меднения.

Выводы

В работе определены основные направления для совершенствования процесса получения латунного покрытия на РУП «Белорусский металлургический завод»: улучшение распределения содержания меди по толщине покрытия; использование инертных анодов в ваннах кислого меднения и цинкования; подбор эффективного компонента для удаления свинца из электролита пирофосфатного меднения.

ЛИТЕРАТУРА

1 Куренкова, Т.П. Применение растрового электронного микроскопа, оснащенного системой микроанализа, для исследования качества латунного покрытия / Т.П. Куренкова, В.И. Возная // Литье и металлургия. – 2010. – № 3. – С. 110-114.

УДК 544.654.2

С.С. Перевозников, С.К. Позняк, канд. хим. наук,
Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук, О.Г. Пуровская
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАЧЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВАХ НИКЕЛЬ-ФОСФОР

Проблема снижения рассеянного светового фона видимого диапазона длин волн в оптических приборах и разработка эффективных светопоглощающих покрытий остается одной из актуальных проблем науки и практики при создании новых материалов. Ультрачерные покрытия, как слабо отражающие видимый свет, существенно улучшают оптические характеристики тепловых детекторов, снижают эффект побочного и рассеянного света в оптических приборах.

В настоящее время имеются единичные публикации, в которых описаны способы и приведены составы растворов, позволяющие получать ультрачерные пленки на металлических поверхностях с коэф-

фициентом отражения (R) менее 1 %. Для этих целей, как правило, используются покрытия никель-фосфор, полученные методом химического осаждения из кислых или щелочных растворов, с последующим оксидированием поверхности Ni-P в растворах азотной кислоты или ее смеси с серной кислотой [1, 2]. Информация о получении ультрачерных пленок с $R < 1$ % на основе электрохимически осажденных покрытий никель-фосфор отсутствует.

Вместе с тем, процесс электрохимического осаждения покрытий Ni-P имеет ряд преимуществ по сравнению с процессом химического осаждения. Он позволяет получать покрытия в более широком диапазоне концентраций фосфора в сплаве, электролит стабилен во времени (не склонен к самопроизвольному разложению с образованием твердой фазы в объеме раствора), работает при более низкой температуре (50-60 °C) по сравнению с раствором химического осаждения (преимущественно 80-95 °C).

Цель настоящей работы состояла в разработке и оптимизации состава раствора и условий электрохимического осаждения покрытий никель-фосфор, изучении их химического и фазового состава, структуры и морфологии, а также в исследовании процесса химического оксидирования поверхности покрытий Ni-P для получения ультрачерных слоев и выявлении факторов, влияющих на коэффициент диффузного отражения пленок.

Осаждение покрытий Ni и Ni-P толщиной 30 мкм проводили в термостатируемой ячейке (60 ± 2 °C) при вертикальном колебании катода с частотой 30 мин⁻¹. Содержание фосфора в Ni-P определяли колориметрически по образованию фосфорнованадиевомолибденового комплекса с помощью фотоколориметра КФК-2. Исследование фазового состава покрытий проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CoK $_{\alpha}$ -излучение, 30 кВ и 10 мА).

Оксидирование покрытий никеля и Ni-P осуществляли в 3 М HNO₃ при 65 °C в течении 0,5 – 3 минут. Морфологию поверхности покрытий Ni-P до и после ее оксидирования исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1420. Спектры полного и диффузного отражения от ультрачерной поверхности покрытий измеряли с помощью спектрофотометра Specord M 40 с использованием интегрирующей сферы диаметром 120 мм в диапазоне длин волн 380÷900 нм.

Для осаждения покрытий Ni-P был выбран электролит следующего состава (г/л): NiSO₄·7H₂O – 180, NiCl₂·6H₂O – 10, H₃PO₄ – 10, KH₂PO₄ – 14, H₃PO₃ – 0,5 ÷ 30, сахарин – 0 ÷ 2. Корректировку pH раствора осуществляли добавлением H₂SO₄ или Na₂CO₃ до pH 2.

Установлено, что с увеличением концентрации фосфористой кислоты до $8\div 12$ г/л, содержание фосфора в покрытии монотонно увеличивается и достигает предельных значений: в отсутствие сахараина 20,5 ат. %, в его присутствии – 5,5 ат. %. Эти данные свидетельствуют о том, что сахарин затрудняет внедрение фосфора в никелевое покрытие. При увеличении катодной плотности тока от 1 до 4 А/дм² и при наличии сахараина в электролите происходит снижение содержания фосфора в покрытии от 21,3 до 16,3 ат. %, в отсутствие сахараина – от 7 до 5,5 ат. %. Скорость осаждения Ni-P при плотности тока 3 А/дм² составляет 21 ± 1 мкм/ч.

На рисунке 1 представлены дифрактограммы покрытий Ni и Ni-P с разным содержанием фосфора, полученных в отсутствие и в присутствии сахараина. Включение малых концентраций фосфора (1,5 ат. %) в покрытие приводит к перераспределению интенсивностей между рефлексами 111, 200 и 220 для Ni-P, осажденного из электролита, не содержащего сахарин, и между рефлексами 111 и 200 – для Ni-P, полученного в присутствии сахараина.

При дальнейшем увеличении концентрации фосфора наблюдается заметное уширение рефлексов 111 и 222, остальные рефлексы исчезают, что свидетельствует о появлении в сплаве аморфной составляющей. Расчет параметра a гранецентрированной кубической решетки никеля показал, что соосаждение фосфора с никелем и увеличение его содержания в покрытии до 11,7 ат.% приводит к увеличению a от 0,3524 до 0,3543 нм, что связано с образованием твердого раствора внедренно-замещенного типа. При концентрациях фосфора более 20 ат.% покрытие становится рентгеноаморфным (рисунок 1).

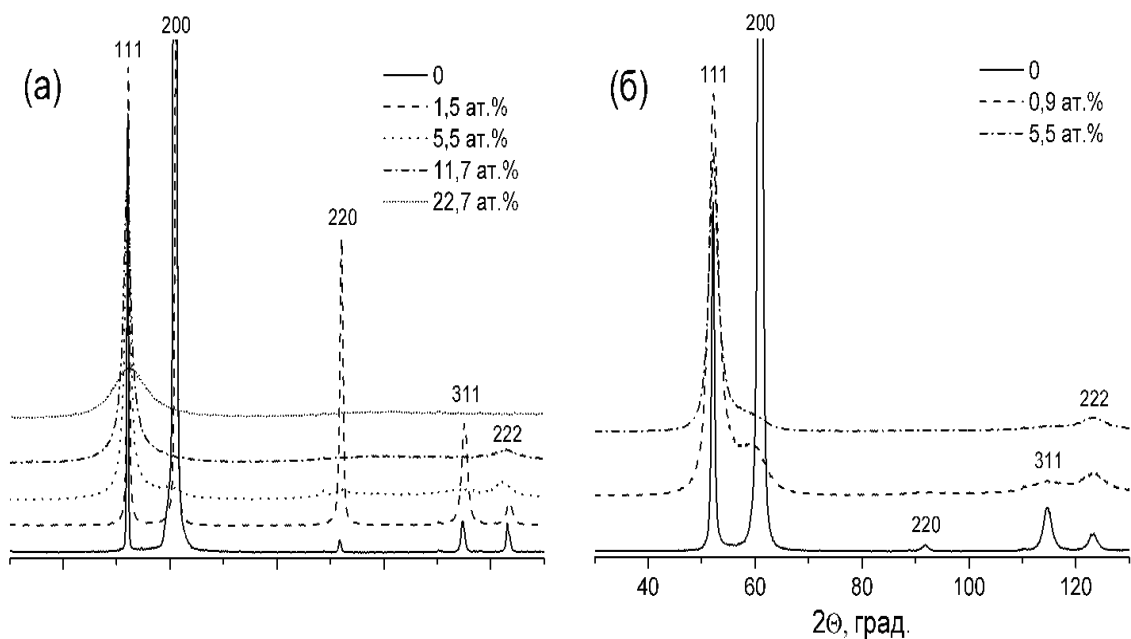


Рисунок 1 – Рентгенограммы покрытий Ni и Ni-P с разным содержанием фосфора, электроосажденных в отсутствие (а) и в присутствии (б) сахара в электролите

СЭМ измерения показали, что увеличение содержания фосфора в покрытиях приводит к трансформированию микрокристаллической структуры с ярко выраженными пирамидальными кристаллитами в нанокристаллическую с узелковой структурой, а также к сглаживанию микрорельефа поверхности.

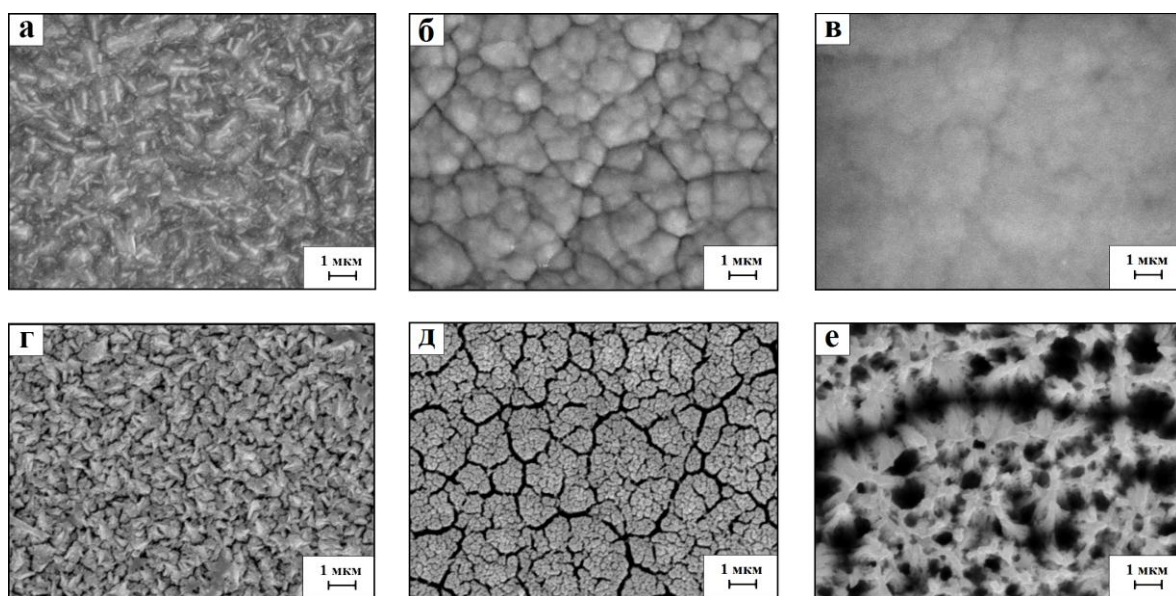


Рисунок 2 – Микрофотографии поверхности исходных (а–в) и оксидированных (г–е) покрытий Ni-P, электроосажденных в отсутствие (а, б, г, д)

и в присутствии сахараина (в, е), с содержанием фосфора (ат. %): 5,5 (в, е); 7,1 (а, г), и 11,7 (б, д).

После оксидирования поверхности образцов Ni-P наблюдается сильно разветвленная микро- и наноструктура с большим количеством кратеров и микро-трещин, по-видимому, являющихся хорошими ловушками для видимого света (рисунок 2). Оксидированные пленки, полученные в присутствии сахараина, имеют морфологию, несхожую с морфологией покрытий, осажденных в отсутствие сахараина с одинаковым содержанием фосфора (5,5 ат. %).

По-видимому, такая структура является результатом селективного травливания определенных участков поверхности покрытий Ni-P при их оксидировании.

Для образцов, полученных в присутствии сахараина, наблюдается значительное снижение коэффициентов как диффузного, так и зеркального отражения с ростом содержания фосфора от 0,9 до 5,5 ат. %, а для образцов, полученных в отсутствие сахараина, коэффициент зеркального отражения линейно увеличивается, а диффузного отражения снижается с ростом содержания фосфора от 5,5 до 11,7 ат. % (рисунок 3).

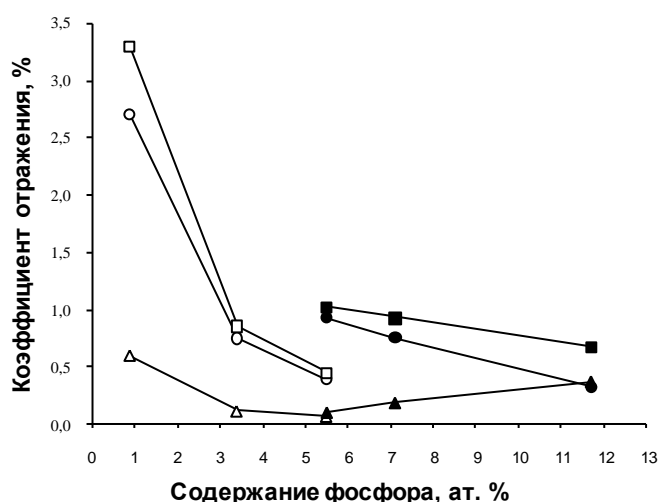


Рисунок 3 – Зависимости коэффициентов зеркального (▲), диффузного (●) и полного (■) отражения (для $\lambda = 633$ нм) оксидированных покрытий Ni-P от содержания фосфора в образцах, полученных без добавки сахараина (символы с заливкой) и с добавкой сахараина (символы без заливки) в электролит

Наименьшим коэффициентом полного отражения в видимой области спектра ($R_f < 0,5\%$) характеризуются оксидированные образцы с наибольшим содержанием фосфора (5,5 ат. %), полученные в присутствии сахараина.

ЛИТЕРАТУРА

1 Brown, R.J.C. The physical and chemical properties of electroless nickel–phosphorus alloys and low reflectance nickel–phosphorus black sur-

faces / R.J.C. Brown, P.J. Brewer, M.J.T. Milton // J. Mater. Chem. – 2002. – Vol. 12. – P. 2749–2754.

2 Dury, M.R. Common black coatings – reflectance and ageing characteristics in the 0.32–14.3 μm wavelength range / M.R. Dury.[et al.] // Optics Commun. – 2007. – Vol. 270. – P. 262–272.

УДК 541.135

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

Н.М. Голодушко, инж. (ОАО «Интеграл»);

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

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МИКРОМОНТАЖНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНО-МАЛАТНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Никелевые покрытия толщиной 5–10 мкм широко используются в качестве микромонтажного покрытия при корпусировании полупроводниковых интегральных схем и дискретных приборов вместо дорогостоящих золотых слоев. В этом случае для обеспечения прочного и надежного микросварного соединения металлическое покрытие должно обладать достаточно высокой теплостойкостью, электро- и теплопроводностью, пониженную микротвердость и механическую напряженность, а также минимальную шероховатость поверхности [1].

В настоящее время наиболее широкое распространение в процессах электрохимического никелирования находят сульфатно-хлоридные и сульфаматные электролиты, которые в качестве буферной добавки содержат борную кислоту и эффективно работают при температуре около 50°C. Недостатками такого традиционного электролита, кроме повышенной температуры, являются достаточно высокая концентрация ионов никеля (порядка 1–2 М) и борной кислоты. Эти компоненты в последние годы стали предметом ограничений при использовании в различных отраслях промышленности, поскольку никель кроме известных аллергенных свойств, обнаружил канцерогенность, а борная кислота является сильнодействующим токсическим веществом, обладающим гепатотоксическим, а также эмбриотоксическим действием.

Таким образом, целью наших исследований был поиск и изучение низкоконцентрированных электролитов низкотемпературного никелирования, содержащих альтернативную буферную добавку, в качестве которой изучена недорогая, нетоксичная дикарбоновая яблочная кислота [2]. Яблочная кислота образует заряженные и электроней-

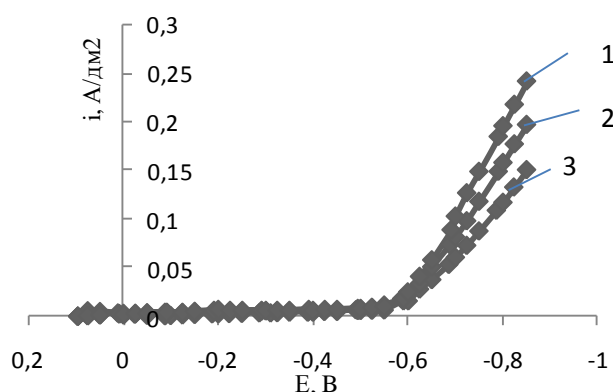
тральные комплексы с ионами никеля, которые, адсорбируясь на катоде, ограничивают развитие реакции выделения водорода.

Буферные свойства яблочной кислоты были исследованы щелочным титрованием в электролите с пониженным содержанием солей никеля (таблица 1) и различным содержанием яблочной кислоты (3; 6; 12; 37 г/л). Наиболее стабильные буферные свойства проявили электролиты с содержанием яблочной кислоты от 6 г/л.

Таблица 1 – Условия никелирования

Состав электролита			Температура, °С	рН	Плотность тока, А/дм ²
Компонент	Концентрация				
	моль/л	г/л			
NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,14-0,28	40-80	20-50	4-5	0,5-2,5
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,04-0,06	14-20			
C ₄ H ₆ O ₅	0,02-0,28	3-37			

Дальнейшие эксперименты, имевшие целью определение наиболее благоприятных условий осаждения никелевых покрытий проводились в растворе, содержащем 80 г/л NiSO₄·7H₂O, 14 г/л NiCl₂·6H₂O и 6 г/л C₄H₆O₅.



1 – 40 °С; 2 – 30 °С; 3 – 20 °С

Рисунок 1 – Влияние температуры на поляризационные особенности никелирования из малатного электролита

Особенности поляризационных явлений в малатном электролите при катодном осаждении никеля были изучены с помощью поляризационных кривых, полученных в менее инерционном гальваностатическом режиме. Полученные данные не обнаруживают существенных особенностей никелирования по сравнению с традиционным электролитом и подтверждают из-

вестные из литературы сведения об увеличении поляризации катода при снижении температуры электролита, что обусловлено снижением перенапряжения как электроосаждения никеля, так и выделения водорода (рисунок 1).

Определение рабочего диапазона плотностей тока никелирования в указанном электролите при различных температурах было про-

ведено в ячейке Хулла. Рекомендуемый диапазон плотностей тока при 20 °С составил 1 – 0,5 А/дм²; при 30 °С 2,5 – 0,5 А/дм²; при 40 °С 3 – 0,5 А/дм²; при 50 °С 4 – 0,5 А/дм². Такие значения соответствуют параметрам осаждения при использовании стандартного сульфатно-хлоридного электролита.

Влияние рН фактора на выход по току было исследовано при плотности тока 1,5 А/дм². Оптимальным является рН=4,5, при котором выход по току превышает 98%. Повышение рН до 5 приводит к образованию гидроксидов металлов и малорастворимых основных солей в прикатодном пространстве, что сильно ухудшает качество осадков. Включаясь в катодный осадок, они повышают внутренние напряжения, вызывают хрупкость и приводят к образованию трещин.

Влияние температуры на выход по току было исследовано при плотности тока 1,5 А/дм² и рН электролита, равном 4,5. Известная из литературы возрастающая зависимость выхода по току никеля от температуры электролита в наших экспериментах проявилась при повышении температуры от 20 до 30°С (рисунок 2).

Однако дальнейшее увеличение температуры малатного электролита от 30 до 50°С не привело к заметному перераспределению парциальных плотностей тока двух конкурирующих на катоде процессов: осаждения никеля и выделения

водорода. Это указывает на оптимальность температуры 30°С для получения никелевых покрытий хорошего качества с выходом никеля по току более 98%.

Важной характеристикой функциональных тонко-пленочных покрытий для микромонтажа в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем является шероховатость их поверхности, оцениваемая по средней высоте микронеровностей, поскольку проч-

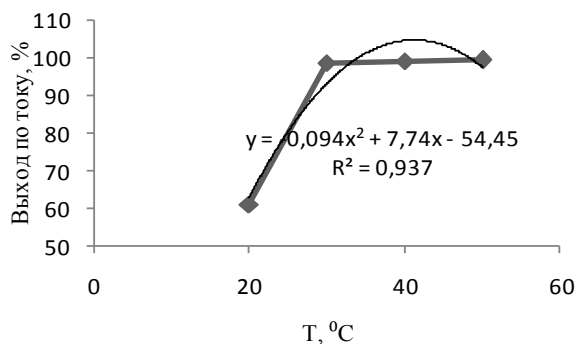


Рисунок 2 – Влияние температуры электролита на выход по току никеля

ность сварных и клееных соединений тем выше, чем меньше шероховатость данных покрытий и следовательно больше площадь физического контакта соединяемых поверхностей. Наименьшее значение шероховатости поверхности, измеренной с помощью профилометра, по-

лучено для покрытий, осажденного при 30 °С и плотности тока 1 А/дм² (рисунок 3).

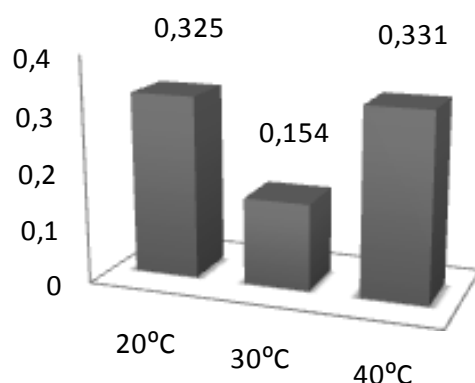


Рисунок 3 – Влияние температуры на шероховатость (мкм) никелевых покрытий

При увеличении плотности тока наблюдается резкое увеличение шероховатости поверхности с 0,154 мкм до 0,481 мкм. Исследования с помощью оптической микроскопии указывают на появление микро-трещин и питтинга в никелевых покрытиях при повышении температуры электролита до 40°С.

На основании проведенных исследований для получения никелевых покрытий, используемых в качестве технологического покрытия корпусов интегральных схем, в качестве эффективной замены электролиту Уоттса предложен разбавленный электролит следующего состава (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 80; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 14; $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ – 6. Данный электролит позволяет получать полублестящие беспиттинговые покрытия с выходом по току никеля порядка 95-98 % при температуре осаждения 30 °С, плотности тока 1,0 А/дм² и рН=4,5.

ЛИТЕРАТУРА

1 Емельянов, В.А. Технология микромонтажа интегральных схем / В.А. Емельянов. – Мн.: Бел. наука, 2002. – 335 с.

2 Fumitaka, S. Nickel electroplating bath using malic acid as a substitute agent for boric acid / S. Fumitaka, K. Keisuke, N. Yuzuru etc. // Metal Finish. – 2007. – V. 105, № 12. – P. 34–38, 59, 60.

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ
НА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКАХ
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ**

Синтетические алмазные порошки, широко используемые в производстве абразивных инструментов, представляют собой несовершенные кристаллические образования с большим количеством дефектов. На прочность алмазных частиц оказывают как объемные (включения), так и поверхностные (трещины, сколы, ступеньки роста и растворения) дефекты, которые являются сильными концентраторами напряжений. Снижение прочности алмазного зерна для средней величины дефектности составляет 25-35%. Значительное снижение работоспособности алмазных инструментов обусловлено слабой адгезионной способностью алмазных частиц удерживаться в металлических связках.

Работоспособность алмазов определяется не только прочностью связи алмаз-покрытие, характеризуемой сопротивлением зерна разрушению, но и в равной мере прочностью связи покрытие-связка, определяющей алмазоудержание.

Металлизация повышает прочность алмазных зерен, предохраняет их от дробления при формовании и окисления при спекании, существенно увеличивает удержание зерен алмазного порошка в матрице, а также теплопроводность алмазного (рабочего) слоя, что в итоге приводит к повышению износостойкости инструмента в целом.

Разработаны различные методы нанесения металлических и неметаллических покрытий на порошки сверхтвердых материалов. К ним относятся: химическое, электрохимическое осаждение, напыление, испарение и конденсация в вакууме, осаждение из паровой и жидкой фазы и ряд других.

Покрывтия, полученные химическим восстановлением металла, во многих случаях обладают лучшими характеристиками. Они более плотные и коррозиестойкие, менее пористые, по сравнению с аналогичными покрытиями, осажденными гальваническим способом или полученными вакуумным напылением. Достоинством таких покрытий является их однородность по толщине, сохраняющаяся на поверхностях сложного профиля, дающая возможность получать равномерный осадок, что крайне важно при металлизации алмазных порошков.

Целью работы является разработка процесса металлизации алмазных зерен для порошков из синтетических алмазов марки АС 6 зернистостью 100/80, 63/50, идущих на изготовление опытных образцов алмазного инструмента.

К материалам, применяемым для металлизации алмазных зерен, предъявляются следующие требования: материалы должны хорошо смачивать и растекаться по поверхности алмаза, быть адгезионно активными, обладать хорошими капиллярными свойствами.

Большое влияние на работоспособность инструмента оказывает степень металлизации (масса или толщина покрытия), которая определяется в процентах от массы исходного алмазного порошка, применяемого за 100%. Степень металлизации составляет от 25 до 100%. Металлизация значительно увеличивает сопротивляемость деформированию рабочего слоя инструмента при повышенной температуре.

Химическое взаимодействие компонентов связки с поверхностью алмазов регулируется введением в связку соединений, которые способствуют улучшению смачиваемости алмазных зерен.

Широкое применение алмазных инструментов из синтетических алмазов при обработке металлов резанием обусловлено высокими физико-механическими свойствами алмазных зерен, обеспечивающих увеличение режущей способности алмазного инструмента.

Толщину, формирующегося на алмазе покрытия, можно определить по увеличению массы алмазного порошка после металлизации расчетным путем.

Металлизация алмазных зерен помогает значительно повысить работоспособность алмазных кругов на металлической связке, за счет увеличения прочности удержания зерен в матрице при проведении работ с использованием зерен из синтетических алмазов АС6, АС4 зернистостью 100/80, 63/50, марки АСМ зернистостью 50/40 и др.

Установлено, что при нанесении покрытия на алмазный порошок до 30 % мас. алмазоудержание повышается, снижается удельный расход алмазов в 1,4 раза по сравнению с не металлизированными алмазами. Металлизация порошков никелем при 10%-30% по массе обеспечивает повышение работоспособности кругов.

Химически осажденный никель обладает высокой износостойкостью, термостойкостью, хорошей паяемостью, но имеет ряд существенных недостатков, главным из которых является его недостаточная связь с углеродом, высокое сродство к кислороду, что усложняет изготовление алмазного инструмента (на поверхности образуется слой оксидов, который не смачивается элементами связки). В некоторых случаях, в зависимости от того, какие требуются характеристики

получаемого покрытия, химическое осаждение меди предпочтительнее никелированию, так как медь обладает большей пластичностью и электропроводностью. Кроме того, для реакций химического осаждения меди, существенно более широкий круг катализаторов, чем для реакций химического осаждения никеля.

Перспективным способом модификации свойств покрытия алмазных порошков, получаемых с использованием химического восстановления металла, является включение в них в процессе формирования частиц разных высокодисперсных веществ, не принимающих участия в реакциях, протекающих в процессе химического осаждения. Это – композиционные покрытия. Они обладают повышенной коррозионной стойкостью, твердостью, износостойкостью, теплопроводностью и магнитными свойствами.

Возможность соосаждения с восстанавливаемым металлом дисперсных частиц зависит от многих факторов: от химического состава раствора, скорости осаждения, размера частиц, от pH раствора и температуры проведения процесса. Кроме того, на количество включений дисперсных частиц влияет скорость перемешивания. При интенсивном перемешивании возрастает возможность смывания с поверхности непрочно закрепившихся частиц дисперсной фазы и блокирования наиболее активных в процессе восстановления участков поверхности.

Для повышения прочности связи зерна с основой матрицы и улучшения характеристик покрытия, разработаны композиционные покрытия с введением в растворы металлизации дисперсной составляющей, в виде окислов некоторых металлов, а именно, в данном случае – диоксида титана и оксида хрома. На границе покрытие-связка происходит взаимная диффузия металлов покрытия и связки, а, следовательно, обеспечивается прочная связь граничных фаз.

Композиционные покрытия на основе меди, как и чисто металлические покрытия, имеют различную толщину в зависимости от условий осаждения (дисперсной составляющей, состава, концентрации, pH, длительности опыта). Выбор толщины, а, следовательно, и условий его нанесения определяется требованиями последующего использования покрытия.

Проведена серия экспериментов по композиционному меднению алмазного порошка, где в качестве восстановителя использовался формальдегид, а для осаждения покрытия - взят раствор химического меднения, в состав которого входят (г/л): сернокислая медь – 35, сегнетова соль – 160, натрия гидроокись – 50, формальдегид – 20, стабилизирующая добавка – 0,001.

Осаждение композиционного покрытия проводилось на алмазный порошок. Алмазный порошок является диэлектриком, поэтому, перед нанесением покрытия требуется соответствующая обработка поверхности для ее активирования. Процесс осаждения проводится при температуре 30°C и постоянном перемешивании.

В качестве дисперсного наполнителя - диоксид титана. На рисунке 1 приведены данные, характеризующие ход процесса.

Исходя из данных проведенных опытов, можно заметить, что при увеличении продолжительности процесса наблюдается стабильное возрастание веса покрытия. Введение в раствор диоксида титана в незначительной концентрации (до 5 г/л) вначале резко снижает скорость процесса, а потом остается относительно постоянной.

В процессе омеднения алмазного порошка, введение в раствор диоксида титана (до 10 г/л) подавляет прирост % мас. покрытия. Максимальная скорость осаждения композиционного покрытия ниже скорости осаждения чистой меди и соответствует концентрации наполнителя - 10 г/л. При одинаковых условиях проведения процесса, изменение скорости осаждения медных композиционных покрытий зависит и от природы дисперсных частиц, вводимых в раствор. При введении в состав раствора Cr_2O_3 , были получены следующие результаты: (рисунок 2).

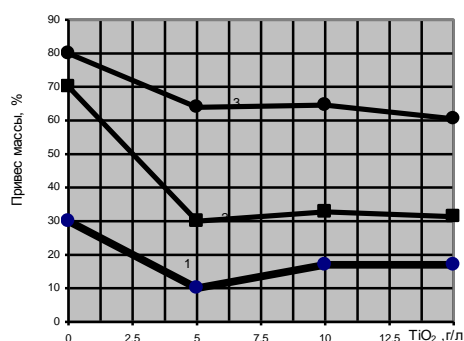
В качестве дисперсного наполнителя - оксид хрома в разных концентрациях.

С введением в раствор дисперсной составляющей меняется внешний цвет покрытий, снижается металлический блеск, поверхность алмазного порошка приобретает матовый оттенок.

Разработанный метод нанесения композиционных покрытий на алмазные порошки способствует, в зависимости от требований, варьированию характеристик покрытия. Включение дисперсной фазы в металлическую матрицу позволяет существенно улучшить и совершенствовать физико-механические свойства покрытий, получаемых методом химического восстановления. Однако, в каждом отдельном случае, требуется постановка предварительных опытов для уточнения конкретных условий осаждения.

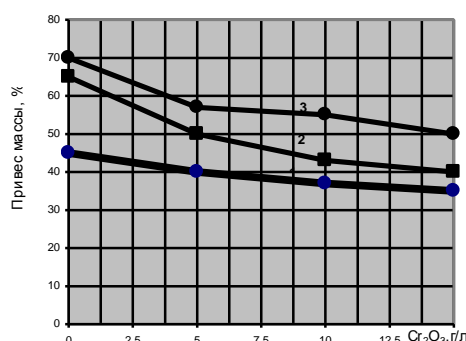
Важным преимуществом химического восстановления металла из растворов является то, что технологический процесс не требует дорогостоящего оборудования, достаточно прост и позволяет получать достаточно равномерный слой покрытия. Введение в раствор дисперсной составляющей помогает значительно улучшить свойства покрытий алмазного порошка, что в свою очередь повышает прочность,

износостойкость и другие характеристики режущего инструмента, изготовленного из него.



1 - меднение 20 мин.;
2 – меднение 40 мин.;
3 – меднение 60 мин.

Рисунок 1 - Зависимость привеса массы покрытия от величины концентрации диоксида титана в растворе и времени металлизации



1 - меднение 20 мин.;
2 – меднение 40 мин.;
3 – меднение 60 мин.

Рисунок 2 - Зависимость привеса покрытия от величины концентрации оксида хрома в растворе и времени металлизации

Для получения композиционных покрытий на алмазных порошках используется химическое восстановление металлов из растворов, в котором присутствует наполнитель, и при котором происходит одновременное осаждение металла и дисперсных частиц наполнителя.

Процесс должен проводиться на заранее подготовленном алмазном порошке (обезжиривание, травление, сенсбилизация, активация).

Композиционные покрытия можно получать как из кислых, так и из щелочных растворов. В сравнении с металлическими покрытиями, композиционные покрытия обладают более высоким сопротивлением к окислению, повышенными твердостью, прочностью, износостойкостью и т.д.

УДК 542.34

А.В. Котухов, В.А. Колтович, Н.В. Дежкунов, Л.К. Кушнер
(БГУИР, г.Минск)

АКТИВНОСТЬ КАВИТАЦИИ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД-ЭЛЕКТРОЛИТ

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 интенсивно-

сти воздействия в существенно более широком диапазоне, чем в докавитационном [1-3].

В данной работе приведены результаты исследований, направленных на оптимизацию режима озвучивания с целью максимального воздействия на массоперенос на границе электрод-электролит.

Детальное описание методики и установки измерений приведено в работе [4, 5]. Рабочая емкость представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 10 см и высотой 16 см. На боковой поверхности ячейки навита медная трубка, через которую прокачивается термостатирующая жидкость. Ячейка заполнялась рабочей жидкостью и после отстаивания в течение 48 часов жидкость дегазировали. После ячейку закрывали крышкой и жидкость снова отстаивалась в течение 15 часов.

Измерения производились после 10-секундной экспозиции при выбранном значении T или τ . Время отстаивания между двумя измерениями – 30 сек, время отстаивания после серии измерений (запись одной зависимости) – 30 мин.

На рисунках 1 и 2 представлены характерные зависимости интенсивности звуколюминесценции (ЗЛ) L (сплошные линии) и сигнала, снимаемого с гидрофона H (штриховые линии), от периода следования импульсов ультразвука T и от длительности импульсов τ . При уменьшении периода следования импульсов интенсивность ЗЛ увеличивается вначале медленно, а затем, начиная с некоторых критических значений T , наблюдается значительное увеличение наклона зависимости $L(\tau)$. Интенсивность ЗЛ достигает максимума и начинает уменьшаться, стремясь к некоторому предельному значению. При больших интенсивностях ультразвука (рисунок 1, кривая 1) ее увеличение носит явно выраженный скачкообразный (пороговый) характер, при котором уменьшение T на 20-30% приводит к увеличению L почти на два порядка.

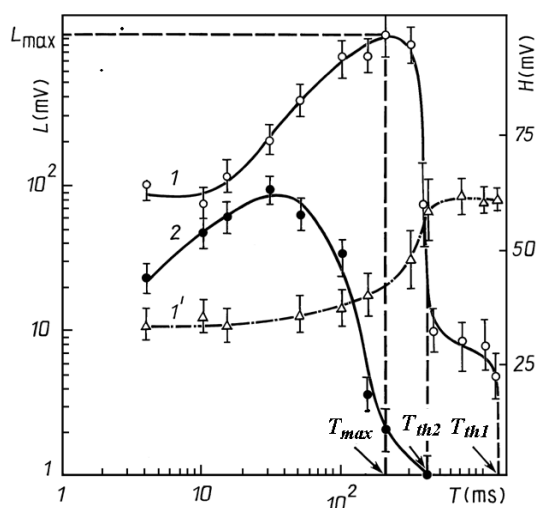


Рисунок 1 - Зависимости интенсивности ЗЛ (кривые 1, 2) и выходного сигнала гидрофона (кривая 1') от периода следования импульсов ультразвукового поля: рабочая жидкость – дистиллированная вода, $t = 23^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ мс, $U = 120$ В (1) и 55 В (2). Величины T_{th2} , T_{th1} и T_{max} показаны для кривой 1

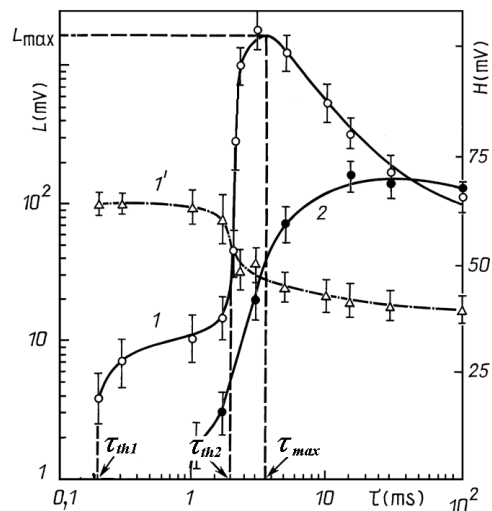


Рисунок 2 Зависимости интенсивности ЗЛ (кривые 1, 2) и выходного сигнала гидрофона (кривая 1') от длительности импульсов ультразвукового поля: рабочая жидкость – дистиллированная вода, $t = 23^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ мс, $U = 120$ В (1) и 55 В (2). Величины τ_{th2} , τ_{th1} и τ_{max} показаны для кривой 1

Таким образом, можно выделить два порога кавитации: первый (T_{th1}) соответствует возникновению звуколюминесценции, второй (T_{th2}) - значительному увеличению ее интенсивности (или изменению наклона зависимости $L(T)$). Интенсивность сигнала, принимаемого гидрофоном (штриховая линия), вначале меняется незначительно, точнее, в пределах ошибки измерений. При $T = T_{th2}$ начинается быстрое падение выходного сигнала гидрофона, что указывает на соответствующее увеличение поглощения ультразвука. Аналогичным образом изменяется величина L с ростом длительности импульсов при постоянных T и U (рисунок 2). Как и в первом случае, можно выделить два порога τ_{th1} и τ_{th2} . При $\tau = \tau_{th1}$ звуколюминесценция возникает, при $\tau = \tau_{th2}$ наблюдается резкое изменение наклона зависимости $L(\tau)$ (рисунок 2, кривая 1) и увеличение поглощения ультразвука в кавитационной области (рисунок 2, кривая 1). После достижения максимального значения L активность кавитации снижется.

На рисунках 3 и 4 представлены интенсивности ЗЛ от T и τ для различных интенсивностей ультразвука. Из представленных графиков видно, что при увеличении напряжения, приложенного к излучателю, максимум интенсивности ЗЛ смещается в сторону больших T (рисунок 3) и меньших τ (рисунок 4), соответственно пороговые значения τ уменьшаются, а пороговые значения T увеличиваются с ростом U .

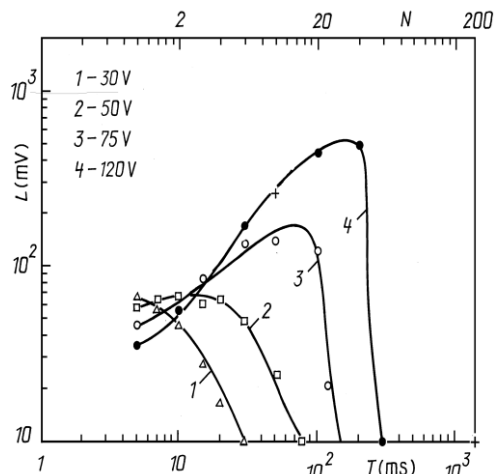


Рисунок 3. Зависимости L от периода следования импульсов ультразвукового поля для различных напряжений на излучателе: рабочая жидкость – дистиллированная вода, $t = 23^\circ\text{C}$, $\tau = 3 \text{ мс}$

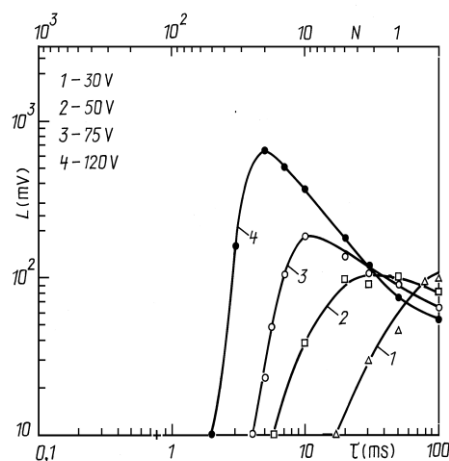


Рисунок 4. Зависимости L от длительности импульсов ультразвукового поля для различных напряжений на излучателе: рабочая жидкость – дистиллированная вода, $t = 23^\circ\text{C}$, $T = 30 \text{ мс}$

Наличие порогового τ при заданной интенсивности ультразвука может быть объяснено следующим образом. При включении ультразвука зародыши кавитации начинают увеличиваться в размерах вследствие выпрямленной диффузии и коалесценции. Время роста равно длительности импульса τ . В промежутке времени $T-\tau$ между двумя импульсами размеры пузырьков уменьшаются. Если за время $T-\tau$ характерный размер пузырьков успевает уменьшиться до исходного, то при данных τ , T и U за достаточно большой промежуток времени в среднем не наблюдается увеличения размеров зародышей. Следовательно, в этом случае τ ниже порогового.

Если же τ достаточно велико, то диаметр пузырька не уменьшится до исходного за время $T-\tau$. В результате за время $t \gg T$ будет наблюдаться рост размеров пузырька и за принятое время наблюдения он достигнет резонансного размера, при котором начинается интенсивное захлопывание, сопровождающееся характерными эффектами: генерированием ударных волн и звуколюминесценции. С ростом концентрации пузырьков растет и активность кавитации. Однако при этом происходит также усиление эффектов, которые могут снижать эффективность преобразования и концентрации энергии ультразвука при захлопывании. Это прежде всего взаимодействие пузырьков, в частности, за счет сил Бьеркнеса и ударных волн, а также увеличение концентрации больших неэффективных полостей, которые пульсируют не захлопываясь. Важным

фактором может быть образование кластеров кавитационных полостей.

Таким образом, наличие максимума на зависимости интенсивности ЗЛ от длительности импульсов (рисунки 1 и 3), вероятно, обусловлено конкурирующим влиянием двух факторов, связанных с увеличением концентрации кавитационных полостей и их размеров в кавитационной области: Это увеличение числа кавитационных событий (коллапсов) в единицу времени с одной стороны и уменьшение эффективности концентрации энергии пузырьками при захлопывании – с другой. При $\tau < \tau_{\max}$ преобладающим фактором является рост числа кавитационных событий; интенсивность ЗЛ растет с ростом длительности импульсов в этом диапазоне τ . При $\tau > \tau_{\max}$ преобладающим становится второй фактор – уменьшение эффективности преобразования и концентрации энергии пузырьками при их захлопывании, что приводит к уменьшению интенсивности ЗЛ с ростом τ в данном диапазоне. Этот вывод подтверждается результатами регистрации динамики изменения интенсивности ЗЛ за время импульса ультразвука. Аналогичными же причинами обусловлено уменьшение активности кавитации после достижения максимума с уменьшением периода следования импульсов ультразвука (рисунки 2 и 4).

ЛИТЕРАТУРА

1 Dezhkunov, N.V. Sonoluminescence and Subharmonic Generation in a cavitation Zone of Aqueous Sodium Chloride Solutions / N.V. Dezhkunov [et al.] // J. Eng. Phys. – 1986. Vol. 51, Sept. – pp.1052-1058.

2 Pickworth, M. J. Studies of the cavitation effects of clinical ultrasound by sonoluminescence/ M. J. Pickworth [et al.] // Phys. Med. Biol. – 1988. – 33. – P. 1249

3 Shuangwei Wang, Ruo Feng, Xiping Mo. Study on pulse cavitation peak in an ultrasound reverberating field// Ultrasonics Sonochemistry. – 1996. – 3. P. 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.

УДК 621.357.7

А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук;

И.И. Кузьмар, канд. техн. наук; Н.В. Богуш;

Н.В. Дежкунов, канд. техн. наук; В.К. Бранцевич (БГУИР, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ СПЛАВА ОЛОВО-ВИСМУТ

Исследовано влияние ультразвуковых колебаний (УЗК) малой интенсивности на кинетику процесса осаждения сплава олово-висмут. Осаждение проводили из электролита следующего состава: сульфат олова SnSO_4 - 45-55 г/л; висмут азотнокислый $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ - 1,3-1,5 г/л; кислота серная H_2SO_4 - 110-140 г/л; неонал АФ-9-10 - 2-8 г/л; добавка ЦКН-32 - 2 г/л. Температура электролита 18-22 °С. Рабочий диапазон плотностей тока 0,5-2,0 А/дм².

Исследование электрохимических процессов на границе электрод–электролит проводили в потенциостатическом и гальваностатическом (потенциодинамическом) режимах с использованием потенциостата ПИ-50-1 в стандартной стеклянной электрохимической трех-электродной ячейке объемом 50 мл с неподвижным рабочим электродом.

Для формирования ступенчатых и линейно изменяющихся во времени напряжений использовали программатор ПР-8. Перемешивание электролита осуществляли при помощи магнитной мешалки. С использованием прибора двухкоординатного регистрирующего ПДА-1 осуществляли автоматическую регистрацию в прямоугольных координатах функциональной зависимости одной измеряемой величины от другой измеряемой величины, либо от времени. Площадь рабочего электрода была равна 1 см².

В качестве вспомогательного электрода служила платиновая проволока диаметром 0,5 мм. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали относительно стандартной водородной шкалы. Для изучения влияния ультразвуковых колебаний (УЗК) на процесс формирования сплава использовали ультразвуковую ванну со следующими параметрами: частота ультразвуковых колебаний 38 кГц, мощность акустическая 15 Вт, потребляемая мощность 40 Вт. Результаты измерений представлены на рисунках 1 и 2.

Исследование микрорельефа проводили с помощью металлографического микроскопа МБФ-10.

Стационарный потенциал рабочего электрода в электролите регистрировали через 100 мин после нахождения образца в электрохимической ячейке. Он соответствовал при электролизе без перемешивания -0,188 В (н.в.э.), при перемешивании электролита -0,181 В, при воздействии УЗК - 0,194 В.

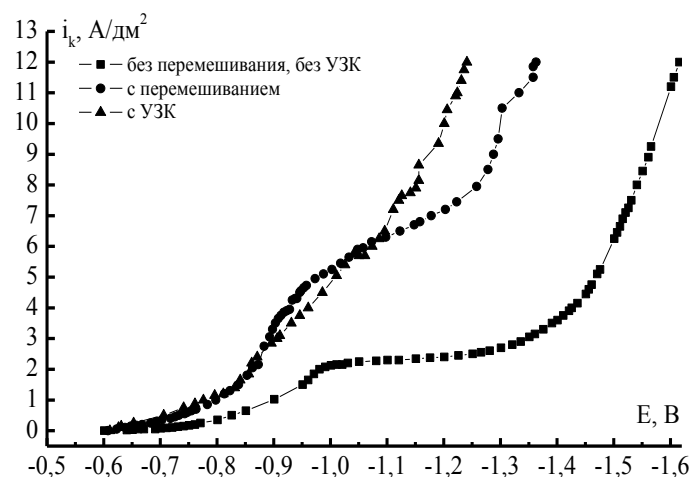
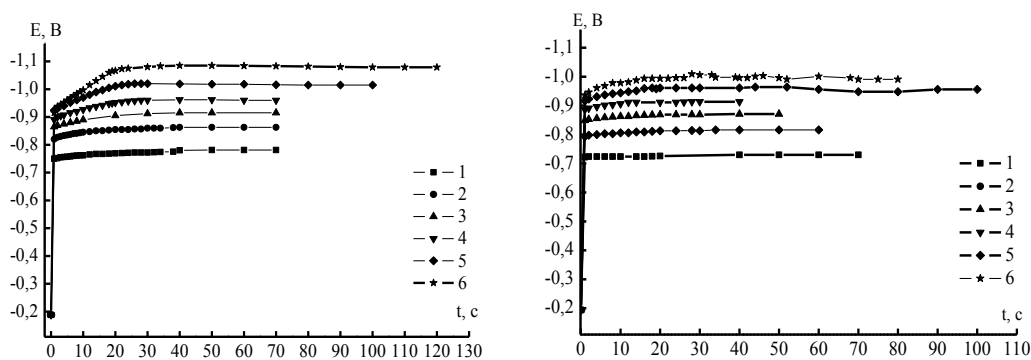


Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики, снятые при формировании сплава олово-висмут при различных условиях электролиза



а

б

а – без перемешивания, б – с УЗК, A/dm^2
1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5; 6 – 3,0

Рисунок 2 – Хронопотенциограммы, снятые при формировании сплава олово-висмут при различных условиях электролиза

Применение УЗК и перемешивание электролита приводит к деполяризации процесса электроосаждения. Катодная поляризация при осаждении сплава увеличивается с увеличением плотности тока и снижается при перемешивании электролита и наложении УЗК (рисунок 1). Использование УЗК позволяет расширить пределы рабочих плотностей тока, влиять на состав и качество получаемых покрытий.

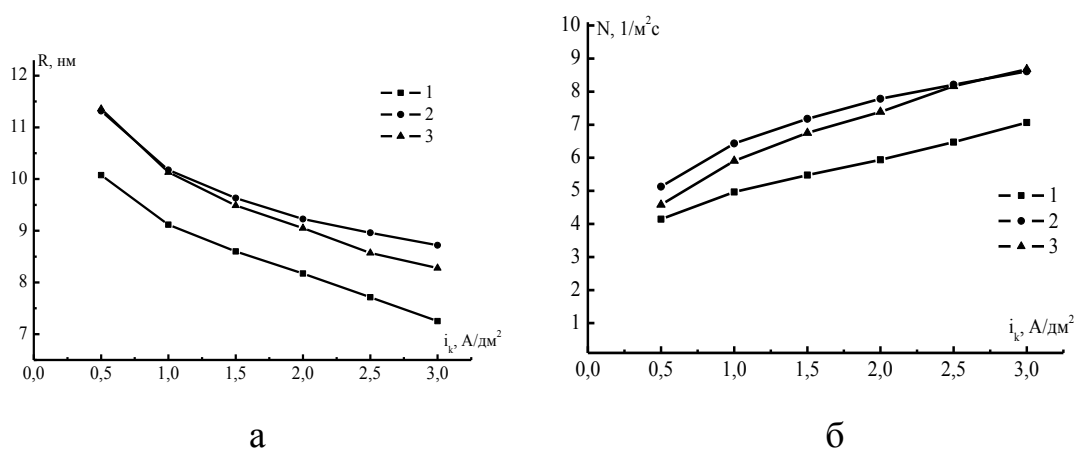
В гальваностатическом режиме сняли зависимости потенциал-время при различных плотностях тока с воздействием УЗК и без его воздействия (рисунок 2). Потенциал катода до включения тока был равен стационарному потенциалу. По хронопотенциограммам определили ток образования критического зародыша i_3 , за который прини-

мали ток, протекающий через электрод в момент максимального перенапряжения η_m и рассчитали основные параметры, характеризующие процесс зародышеобразования и кристаллизации электрохимических покрытий, такие как, энергия образования трехмерного зародыша E_3 , эффективная межфазная поверхностная энергия $\bar{\sigma}$, которая характеризует степень сродства осаждаемого металла к подложке, количество зародышей. Исходя из условия, что зародыш можно представить в виде шарового сегмента, рассчитали его радиус R_3 и объем V_3 (таблица 1, рисунок 3).

Таблица 1 – Параметры зародышеобразования сплава олово-висмут

Условия формирования сплава Sn-Bi	$E_3, \text{В}$	$\bar{\sigma}, \text{Н/м}$
без перемешивания	1,219	0,232
с перемешиванием	1,274	0,239
с УЗК	1,308	0,243

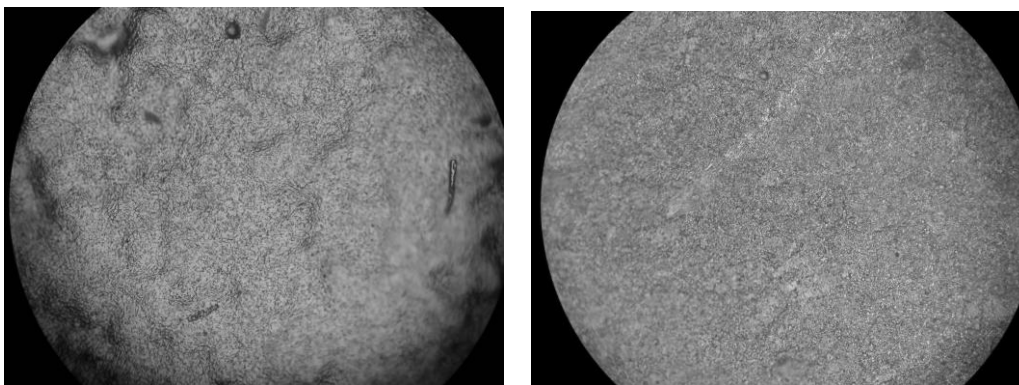
Установлено, что использование ультразвука приводит к увеличению энергии образования трёхмерного зародыша (от 1,219 В при электролизе без УЗК и перемешивания до 1,308 В при воздействии УЗК) и эффективной межфазной поверхностной энергии (соответственно от 0,232 Н/м до 0,243 Н/м), при этом возрастает скорость образования зародышей, но и увеличиваются их размеры.



а – радиус критического зародыша; б – число зародышей, образующихся на поверхности в 1 см^2 за 1 сек по Эрдест-Грузу и Фолмеру: 1 – без перемешивания и без УЗК, 2 – с перемешиванием, 3 – с УЗК

Рисунок 3 – Влияние условий электролиза на параметры зародышеобразования

Применение УЗК малой интенсивности позволяет формировать плотные мелкокристаллические покрытия (рисунок 4), увеличивается выход по току, значение допустимого тока возрастает в 3 раза.



а

б

а – без УЗК; б – с УЗК. Плотность тока 2,0 А/дм²

Рисунок 4 – Микроструктура сплава олово-висмут, осажденного при различных условиях электролиза

ЛИТЕРАТУРА

1 Рудой, В.М. О применении метода гальваностатического включения при исследовании электрокристаллизации на чужеродной подложке / В.М. Рудой [и др.]// Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 4. – С. 566-570.

УДК 621.357.7

И.И. Курило, доц.; А.А. Черник, доц; И.М. Жарский, проф.;
Д.С. Харитонов, студ. (БГТУ, г. Минск)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА МЕДНЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Основными направлениями совершенствования технологического процесса электролитического меднения печатных плат в настоящее время, наряду с оптимизацией состава электролита, является применение нестационарных токовых режимов.

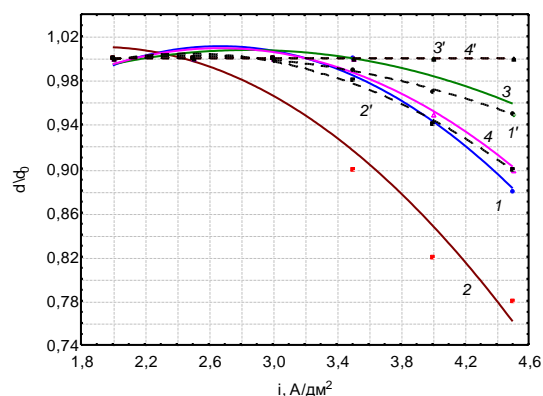
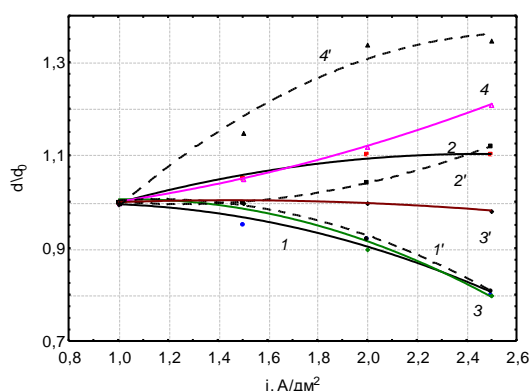
Целью работы было исследование влияния импульсного электролиза и основных технологических параметров процесса электрохимического меднения на скорость нанесения медного покрытия и его распределение по высоте отверстий многослойных печатных плат.

Для исследований использовали промышленные образцы многослойных печатных плат, предварительно прошедшие все стадии обработки до электролитического меднения [1]. Электролиз проводили с использованием импульсно-реверсивного тока промышленной частоты без анодного импульса (режим I) и с величиной амплитуды анодного импульса, составляющей 50% от амплитуды катодного (режим

II). Длительность катодного импульса составляла $5/6$ периода, анодного – $1/9$ периода. Средняя катодная плотность тока составляла $70,7\%$, а средняя анодная – 25% от амплитуды катодного импульса. Состав электролита, г/л: CuSO_4 100-120; H_2SO_4 160-180; NaCl 0,02-0,04; ЛТИ 0,08-0,10; ОС-20 0,8-1,5. Перемешивание электролита осуществляли сжатым воздухом. В качестве анодов использовали медные пластины марки АМФ. Для анализа распределения меди в отверстиях и на поверхности печатной платы изготавливали металлографические шлифы. Измерение толщины осадков меди и микрофотографии шлифов проводили при помощи оптического микроскопа с увеличением в 330 и 620 раз. Распределение меди оценивали по отношению слоя осадка в отверстии (d) к слою осадка на поверхности печатной платы (d_0). Пластичность медных осадков оценивали по величине относительного удлинения образцов (l , %) при помощи разрывной машины методом растяжения до разрыва [2].

Проведенные исследования показали, что в отсутствие перемешивания при электролитическом меднении в режиме I при плотностях тока $1,0 \text{ А/дм}^2$ наблюдается равномерное распределение меди по высоте отверстий, расположенных как в центре, так и по краям платы (рисунок 1). При этом образуются мелкокристаллические гладкие полублестящие осадки.

При повышении плотности тока до $2,5 \text{ А/дм}^2$ наблюдается ухудшение качества образующихся осадков, а также увеличение на 10-25% толщины осажденного слоя меди в центре отверстия и его уменьшение (до 20%) на краях. Причем неравномерность распределения меди с увеличением плотности тока для отверстий, расположенных в центре платы, выражена более резко. Данные закономерности можно объяснить существенным градиентом концентраций у поверхности платы и в отверстиях. Вероятно, утолщение слоя меди в центре отверстия обусловлено образованием рыхлого осадка.



а)

б)

Условия получения электрохимического покрытия: 1 – 4 – режим I, 1' – 4' – режим II, без перемешивания электролита (а) и при перемешивании электролита сжатым воздухом (б), температура 20°C

Рисунок 1 – Зависимость распределения медного осадка на краю (1, 1', 2, 2') и в центре платы (3, 3', 4, 4') от плотности тока. 1, 1', 3, 3' – край отверстия печатной платы; 2, 2', 4, 4' – центр отверстия печатной платы

В случае использования для электролитического меднения режима II при плотностях тока 1,5-2,0 А/дм² существенно улучшается равномерность распределения меди по высоте отверстия многослойных печатных плат (отклонение не превышает 10–15%), а также качество образующихся осадков. При увеличении токовой нагрузки повторяются те же закономерности, что и в случае отсутствия анодной составляющей (рисунок 1).

Для покрытий, полученных при перемешивании электролита (рисунок 1), равномерное распределение меди на поверхности и в отверстиях наблюдается в более широкой области плотностей тока (до 3,5-4,0 А/дм²). При электролитическом меднении в режиме I при плотностях тока 3,5 А/дм² для центра платы наблюдается более равномерное распределение меди в отверстиях, чем для края платы. Однако, при плотностях тока более 4,0 А/дм² наблюдается вогнутый профиль отверстия. Это, вероятно, можно объяснить различным изменением диффузионного перенапряжения на поверхности и в отверстиях платы.

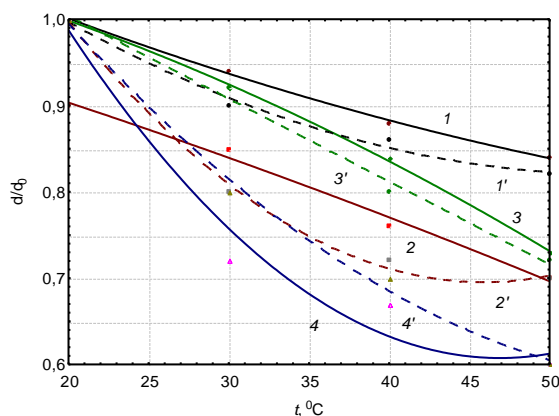
При нанесении покрытия в режиме II при перемешивании электролита для отверстий, расположенных на периферии печатной платы наблюдается менее равномерное распределение меди, чем для отверстий, расположенных в центре платы. При плотностях тока 3,5-4,5 А/дм² на периферии платы отверстия имеют слегка вогнутый профиль. Это можно объяснить повышенной напряженностью электромагнитного поля как на краю платы в целом, так и на краю отверстия. Следует отметить, что при этом режиме нанесения покрытий для центра платы наблюдается равномерное распределение меди в отверстиях при всех исследуемых плотностях тока.

Как показали исследования, для образцов, полученных в режиме II, наблюдалось более равномерное распределение меди, чем для образцов, полученных в режиме I. Полученные данные можно объяснить тем, что при протекании катодного импульса максимальная плотность тока существенно превышает среднюю катодную плотность тока. При этом осаждение металла происходит как на активных, так и на менее активных участках поверхности. Кроме того, возрастает скорость об-

разования кристаллографических зародышей. При протекании анодного импульса на наиболее активных центрах поверхности образуется более прочная пленка оксида или гидроксида меди(I). Это приводит к выравниванию активности различных участков поверхности и образованию при последующей электрокристаллизации сплошных мелкокристаллических катодных осадков.

Образование более блестящих осадков в режиме II по сравнению с осадками, полученными в режиме I, как при перемешивании, так и без перемешивания электролита, также можно объяснить образованием пленок оксида меди(I) при протекании анодного тока. При первом катодном импульсе образуется слой меди, состоящий из кристаллов меди небольшого размера, ориентированных подложкой. Анодный импульс, как указывалось выше, создает на поверхности этого слоя тонкую прозрачную пленку Cu_2O , что подтверждается данными рентгенофазового анализа. В последующие циклы осаждения ориентация кристаллов возобновляется каждый раз с учетом наличия оксидной пленки. Наряду с пассивацией активных участков поверхности при протекании анодного тока возможно их частичное растворение, что также способствует выравниванию покрытия на поверхности и в отверстиях печатных плат.

Проведенные исследования показали, что независимо от режима нестационарного электролиза при увеличении температуры электролита от 20 до 50°C для всех участков печатных плат наблюдалось ухудшение распределения (рисунок 2), а также качества медного покрытия.

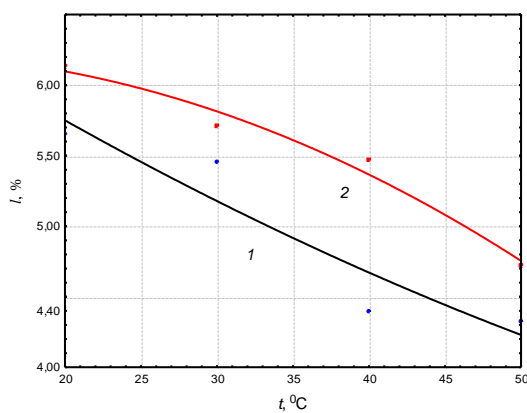


1, 1', 3, 3' — край отверстия печатной платы; 2, 2', 4, 4' — центр отверстия печатной платы. Условия получения электрохимического покрытия: 1–4 — режим I, 1'–4' — режим II, при перемешивании электролита. Катодная плотность тока 3,5 А/дм²

Рисунок 2 – Зависимость распределения медного осадка на краю (1, 1', 2, 2') и в центре платы (3, 3', 4, 4') от температуры электролита

Полученные зависимости можно объяснить снижением эффективности действия поверхностно-активной добавки и уменьшением поляризации катода. Последнее подтверждается тем фактом, что при увеличении температуры электролита происходит образование более крупнокристаллических осадков и снижается их пластичность (рисунок 3).

Как видно из представленных данных в случае использования нестационарного режима электролиза с анодной составляющей негативное влияние температуры на распределение меди и пластичность осадка менее существенно. При этом необходимо отметить, что качественные полублестящие осадки были получены только при температуре 20-25°C.



Условия получения электрохимического покрытия: 1 – режим I, 2 – режим II, при перемешивании электролита. Катодная плотность тока 3,5 А/дм²

Рисунок 3 – Зависимость относительного удлинения медного осадка от температуры электролита

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование нестационарных токовых режимов с анодной составляющей при электрохимическом меднении печатных плат позволяет существенно интенсифицировать процесс и получать качественные покрытия, равномерно распределенные по высоте отверстий, при более высоких катодных плотностях тока.

ЛИТЕРАТУРА

1 Капица, М.С. Подготовка поверхностей в производстве печатных плат / М.С. Капица // Технологии в электронной промышленности. – 2005. – № 4. – С. 18-21.

2 Терешкин, В.А. Гальваническое меднение при производстве печатных плат / В.А. Терешкин, Ж.Н. Фантгоф, Л.Н. Григорьева // Технологии в электронной промышленности. – 2005. – № 1. – С. 16-18.

УДК 544.654.2:546.74

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

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ

Медные покрытия применяются в качестве подслоя при нанесении многослойных защитно-декоративных и функциональных; для местной защиты стальных деталей при цементации, азотировании, борировании и других диффузионных процессах [1]; обеспечении адгезии фрикционных композиций со стальной основой дисков сцепления автотракторной техники [2].

Проблемой осаждения медных покрытий на стальную основу является цементация поверхности химически осажденным слоем меди, который плохо контактирует с основным металлом, имеет хрупкую и пористую структуру. Замещение молекулы воды аквакомплекса меди(II) в простом электролите на лиганды, образующие более прочную химическую связь с ионом меди, приводит к изменению равновесного потенциала электрода в более электроотрицательную сторону, что, в свою очередь, влияет на условия адсорбции лигандов и самих комплексных ионов. Эти эффекты оказывают значительное влияние на микроструктуру получаемых покрытий [3].

Для получения на изделиях сложной конфигурации качественного гальванического покрытия в производственных условиях стремятся использовать электролиты с высокой рассеивающей способностью. При этом электролиты должны быть просты и стабильны в работе. Этим критериям отвечают цианистые электролиты. Однако при-

менение в производстве данного вида электролитов сопряжено с рядом проблем, широко представленных в современной технической литературе [4], в частности, эксплуатация таких электролитов требует мер предосторожности из-за присутствия свободного цианистого калия, а также возникают проблемы с утилизацией промывных вод и отработанных электролитов, которые содержат свободные цианиды.

Бесцианистые электролиты меднения, как правило, не обеспечивают стабильной прочности сцепления осадка со стальной основой. Попытки решения этой проблемы до сих пор сводились либо к модифицированию кислых электролитов ингибиторами контактного обмена, либо к совершенствованию щелочных бесцианистых электролитов [5]. Вследствие положительного потенциала медь является катодным покрытием по отношению к железу и может защищать его от коррозии лишь в случае отсутствия пор. Пористые медные покрытия, наоборот, приводят к ускорению коррозии железа и его сплавов [6].

Целью данного исследования являлось проведение сравнительной характеристики бесцианистых электролитов меднения.

В качестве объектов исследования выступают электролиты, составы которых приведены в таблице 1.

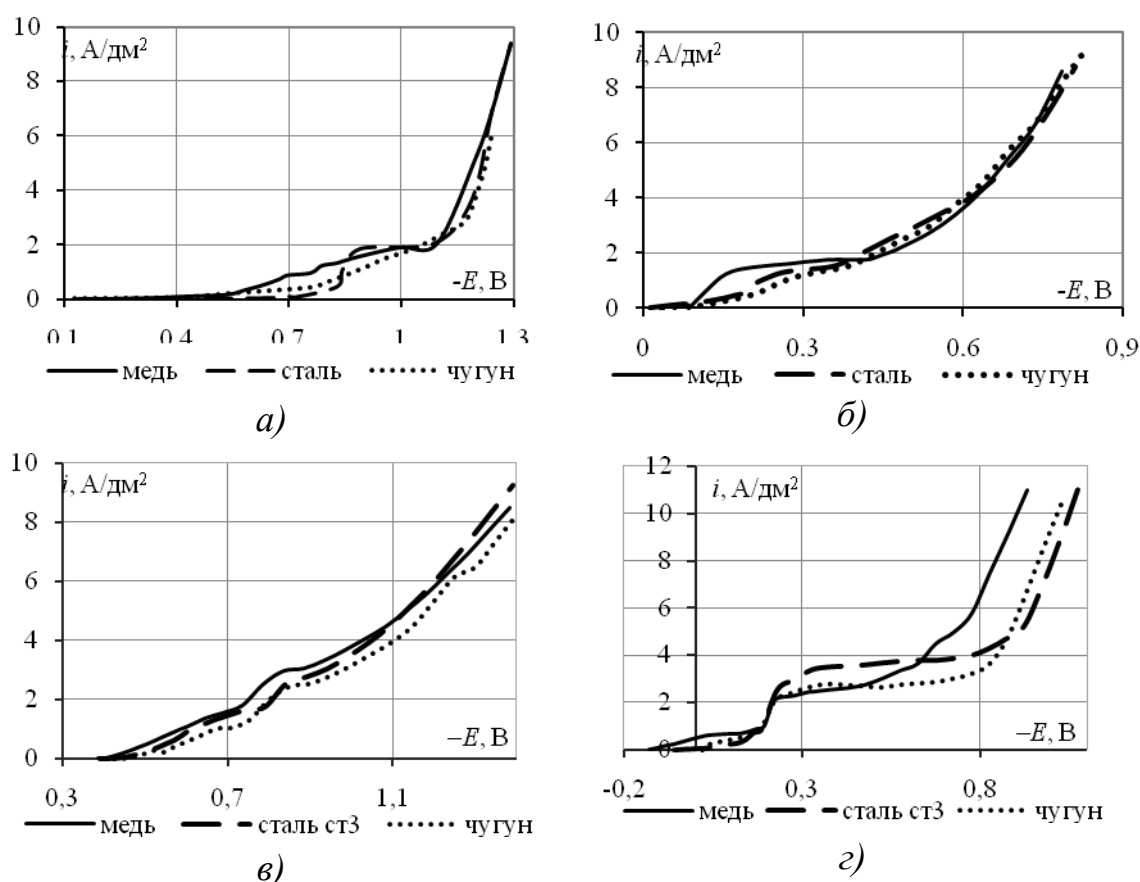
Таблица 1 – Состав электролитов

Состав электролита, г/л	Электролит			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
CuSO ₄	90	75	80-90	100
(NH ₄) ₂ SO ₄	80	70	80	200
C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂	–	60	–	–
25%-й раствор NH ₃	180	–	180	–
NH ₄ NO ₃	40	–	–	–
Na ₂ SO ₄	–	70	30-40	–
NaCl	–	–	–	26
NaOH	–	–	–	48
C ₆ H ₈ O ₇	–	–	–	до pH 7,5-8,5
NiSO ₄	–	–	10-20	–

Поляризационные измерения проводились на потенциостате ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в стандартной трех-электродной ячейки ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы, представленные в статье, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Рабочий диапазон плотностей тока определяли с помощью угловой ячейки Хулла объемом 250 см³. Электролиз проводили 10 мин при силе тока в 1 А. Пористость медного покрытия определя-

лась в соответствии с ГОСТ 9.302–88 методом наложения фильтровальной бумаги. Определение адгезии покрытия с основой проводилось по ГОСТ 9.302–88 методом нанесения сетки царапин (метод рисок).

На рисунке 1 представлены катодные поляризационные кривые на электродах из меди, стали и чугуна в различных электролитах.



а) – электролит № 1; б) – электролит № 2; в) – электролит № 3;
г) – электролит № 4

Рисунок 1 – Поляризационные кривые на катодах различной природы

По данным поляризационных измерений катодный процесс на стали и чугуне наблюдается при значительно большей катодной поляризации в сравнении с медью во всех электролитах. Это связано с тем, что первичное осаждение металла на чужеродную основу требует больших затрат энергии, и как следствие увеличивается катодное перенапряжение. По мере покрытия стальной подложки медью энергетическая неоднородность подложки и осаждаемого металла нивелируется и поляризация катода уменьшается.

Материал электродов оказывает влияние на их поляризационные характеристики только в начальный момент времени, когда по-

верхность еще не покрылась медью. Однако начальные стадии формирования медного покрытия чрезвычайно важны, поскольку они влияют на сцепление с поверхностью и морфологию медного покрытия.

Проведение измерений в ячейке Хулла позволило определить диапазон рабочих плотностей тока, при котором получают удовлетворительные по качеству покрытия. Для электролита № 1 этот диапазон находится в пределах 0,2-1,5 А/дм², для электролита № 2 – 2,0-8,0 А/дм², для электролита № 3 – 1,5-6,0 А/дм², для электролита № 4 – 1,0-3,0 А/дм².

Для медного покрытия, обеспечивающего защиту от науглероживания при цементации, пористость является важным параметром. Установлено, что плотность тока, при которой происходит осаждение меди, существенным образом влияет на пористость покрытия. Так при толщине в 10 мкм беспористые покрытия из электролита №2 получают в диапазоне плотностей тока 1,5-5 А/дм², из электролита №4 2-3 А/дм², из электролитов № 1 и № 3 беспористые покрытия получают во всем диапазоне рабочих плотностей тока.

Полученные покрытия являлись хорошо сцепленными с основой во всем диапазоне рабочих плотностей тока для всех электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий: справочник/ М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М.: Металлургия, 1985.

2 Вайнер, Я. В. Технология электрохимических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1972. – 460 с.

3 Шапник, М.С. Комплексы в гальванотехнике. /М.С. Шапник. // Соросовский образовательный журнал. – 1996. № 9. – С. 64-71.

4 Шайдурова, Г.И. Бесцианистые электролиты и гальванические покрытия на их основе. / Г.И. Шайдурова, И.Л. Васильев, В.Н. Тетенев. //Экология и промышленность России. – 2005, ноябрь. – С. 19-20.

5 Герасименко, А.А. Повышение адгезии медных электрохимических покрытий на стальной основе. I. Бесцианистые щелочные электролиты. / А.А. Герасименко, М.П. Криворучко, В.В. Коржавина. //Защита металлов. – 2000. Т. 36, № 3. – С. 321-324.

6 Соколова, А.И. Особенности технологий гальванических процессов при восстановлении деталей машин./ А.И. Соколова // Известия Калининградского государственного технического университета. – 2010. № 17. – С. 94-98.

УДК 621.357.7

П.С. Гурченко (БНТУ, г. Минск)

А.Г. Сидоренко, Т.Н. Смирнова (ОИМ НАН Беларуси, г. Минск)

А.С. Гуринович, Т.М. Анисович (ОАО «МАЗ», г. Минск)

**ОПЫТ ПЕРЕОСНАЩЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА ОАО «МАЗ» И ИССЛЕДОВАНИЯ
КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦИНКОВЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛЯХ АВТОМОБИЛЯ.**

Период эксплуатации используемого в гальванопроизводстве оборудования ОАО «МАЗ» составляет более 20 лет, обуславливая тем самым их физический и моральный износ. Это стало особенно важным в последние годы, учитывая, что в этот период значительно выросло количество автомобильной техники, экспортируемой в регионы Азии, Африки и Америки, характеризующиеся тропическим приморским климатом, обладающим высокой коррозионной агрессивностью атмосферы. Кроме того, в ЕС вступили в силу новые экологические директивы ELV и WEEE, запрещающие использование шестивалентного хрома при изготовлении транспортных средств и электроники, продаваемых в Европе. Что касается антикоррозионных покрытий, предельно допустимый уровень шестивалентного хрома в них не должен превышать 2 г на один автомобиль.

В связи с вышеизложенным на ОАО «МАЗ» разработаны мероприятия по техническому перевооружению гальванического производства. В первую очередь была произведена закупка линий электролитического нанесения цинковых покрытий, так как цинкование в общем объеме нанесения металлических покрытий на ОАО «МАЗ» составляет 75 % (рисунок 1), т. е. является основным видом покрытия.

Согласно плану технического перевооружения гальванического производства ОАО «МАЗ» первым этапом проведена закупка автоматической линии цинкования в барабанах. При выборе поставщика в соответствии с основным критерием цена-качество выполнение всех требований по качеству и производительности при минимальном потреблении энергетических и водных ресурсов, и одновременно при выгодной для потребителя цене по сравнению с конкурентами-поставщиками оборудования выбрана фирма «Aquasomr Hard»(Чехия).

Вышеуказанные линии отличаются следующими конструктивными особенностями:

1 Ванная часть линий, сервисные емкости и трубная разводка изготовлены из современного материала – полипропилена, срок службы которого составляет 20-25 лет (для сравнения: срок службы стальной футерованной винилпластом ванны составляет около 7 лет).

2. Автоматизация всех стадий технологического процесса – контроль, регулирование режимов и параметров технологического процесса, (температура, сила тока, длительность операций).

3. На новой линии в качестве пассивирующего раствора применяют пассивирующий состав на основе трехвалентного хрома «Gr (III)»

«Passigal H» (фирмы «АТОТЕХ-СНЕМЕТА») с дополнительной обработкой - пропиткой лаком.



**Рисунок 1 - Структура удельных объемов обработки
по видам гальванических покрытий изделий в гальваническом
цехе Минского автомобильного завода**

Для определения технической эффективности новых технологий и отработки оптимальных режимов нанесения покрытий, которые обеспечивают высокую коррозионную стойкость покрытий при снижении затрат (материальных, энергетических и трудовых ресурсов) специалистами ОАО «МАЗ», ОИМ НАН Беларуси и БНТУ намечен и частично выполнен в 2011 г комплекс исследований по оптимизации режимов нанесения покрытий и проведению испытаний их коррозионной стойкости.

Рекомендованными в международной практике и национальными стандартами являются испытания цинковых покрытий в атмосфере нейтрального соляного тумана (в камерах соляного тумана). Согласно стандартам солевой туман образуется непрерывным распылением 5% раствора хлорида натрия (рН 6,5-7,2) при температуре 35°C. На основании этого стандарта создана и рекомендована к использованию при

выполнении исследовательских работ методика проведения ускоренных испытаний коррозионной стойкости защитных цинковых покрытий на типовых деталях автомобиля в камере соляного тумана КСТ-1. Методика содержит основные требования к составу, последовательности проведения работ, при испытании цинковых покрытий на деталях машин в камере тепла и соляного тумана КСТ-1, предназначенной для проведения испытаний в среде соляного тумана при повышенной температуре в соответствии с ГОСТ 28207-89 [2], ГОСТ 9.054-75 [3], ГОСТ 9.308-85 [4].

За критерии оценки коррозионной стойкости цинкового покрытия в исследованиях приняты: время до начала белой коррозии (появление первых продуктов цинка в виде несмываемого белого налета) и время до начала красной коррозии (коррозия железной основы) [1]. Время в часах до начала развития белой коррозии характеризует защитные свойства конверсионных пленок на цинке. Время до появления красной коррозии позволяет оценить коррозионную стойкость покрытия в целом, после чего покрытие разрушается катастрофически и деталь требует замены.

Испытаниям на коррозионную стойкость подвергали детали: гайка 374650, запор 437040-8505050. Испытания продолжались 200 ч. Признаков красной коррозии (коррозии железной основы) не было выявлено.

На основании пункта 3.2 ГОСТ 9.308-85 покрытие считается выдержавшим испытание. На ОАО «МАЗ» было представлено техническое заключение о проведении испытаний и было принято решение снизить концентрацию препарата для пропитки «Corrosil plus 501» с 400-600 до 80-120 мл/л (извещение на изменение в КТТП 50271.00084).

После этого на линии КГ 50271.00084 были отобраны образцы, обработанные по действующей технологии (КТТП 50271.00084) для повторного проведения испытаний в камере соляного тумана и параллельного проведения испытаний методом окунания в солевой раствор. Учитывая, что на большинстве предприятий, производящих электролитические покрытия, в том числе и на ОАО «МАЗ», камеры соляного тумана отсутствуют из-за их высокой стоимости, с учетом ГОСТа 9.308-85 разработана и введена в действие на ОАО «МАЗ» для испытания деталей автомобиля в лабораторных условиях локальная инструкция ЛИ 117.01 – 2011 «Метод ускоренных коррозионных испытаний металлических и неметаллических неорганических покрытий». Инструкция устанавливает метод ускоренных коррозионных испытаний металлических и неметаллических неорганических покрытий при

переменном погружении в раствор натрия хлористого, ГОСТ 4233-77[5], концентрации (30 ± 3) г/л.

Для этих целей были отобраны следующие образцы: запор 437040-8505050 и крестовина 403402. На детали нанесено цинковое покрытие с хроматированием на основе Cr (III) из раствора «Passigal Н» с последующей пропиткой в растворе «Corrosil plus 501».

Для проведения испытаний использовалась установка, состоящая из ванны с электролитом и механизма, осуществляющего попеременное погружение в электролит и подъем установленных на нем образцов. Объем электролита в ванне устанавливали в зависимости от площади поверхности образцов из расчета $(30-50)$ мл электролита на 1 см^2 образца. Образцы периодически погружали в электролит. Продолжительность пребывания образцов в подвешенном состоянии в растворе 10 мин, на воздухе 50 мин при комнатной температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Во время вынужденных перерывов в испытаниях образцы находились на воздухе.

После проведения испытаний в камере соляного тумана в течение 24 ч на детали «крестовина» (рисунок 2) появились точечные очаги коррозии цинкового покрытия.

По истечении 100 ч испытаний была выявлена коррозия покрытия в виде точек и на детали «запор» (рисунок 3).



Рисунок 2 - Внешний вид детали «крестовина» после проведения испытаний в течении 24 ч



Рисунок 3 - Внешний вид детали «запор» после проведения испытаний в течении 100 ч

В результате проведенных испытаний установлено, что и в камере соляного тумана и при испытаниях методом окунания местное разрушение цинкового покрытия на деталях автомобиля наступает в виде отдельных точек и пятен. Признаков красной коррозии (коррозии железной основы) не выявлено при продолжительности испытаний до 200 ч. Таким образом, на основании ГОСТ 9.308-85 коррозионную стойкость цинкового покрытия можно считать выдержавшим испыта-

ние, т.к. появление ржавчины или белого налета по всей поверхности не было выявлено.

ЛИТЕРАТУРА

1 Окулов, В.В. Цинкование. Техника и технология /В.В. Окулов. – Москва: Глобус, 2008.

2 ГОСТ 28207-89 Основные методы испытаний на воздействие внешних факторов. Часть 2. Испытания. Испытание Ка: Соляной туман

3 ГОСТ 9.054-75 Единая система защиты от коррозии и старения. Консервационные масла, смазки и ингибированные пленкообразующие нефтяные составы. Методы ускоренных испытаний защитной способности

4 ГОСТ 9.308-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний

5 ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

УДК 669.24:546.814-31

Д.И. Насонова; А.В. Капариха, канд. хим. наук;

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

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ОЛОВА(IV) НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ, МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ

Непосредственное осаждение металлов из водных растворов на алюминий затруднительно в связи с его коррозией в кислых и щелочных электролитах, особенно заметной в присутствии хлорид-ионов [1, 2]. По этой причине для осаждения покрытий на алюминий наносят промежуточные слои [2]. Известно, что введение в электролиты меднения или никелирования устойчивых к растворению и агрегации коллоидных частиц оксидов металлов можно использовать для модифицирования свойств покрытий. Эти частицы, как правило, хорошо зарастают металлом с формированием плотных покрытий. Адсорбируясь на растущей поверхности, наночастицы металлов иногда могут проявлять электрокаталитическую активность и влиять на кинетику электродных процессов [3].

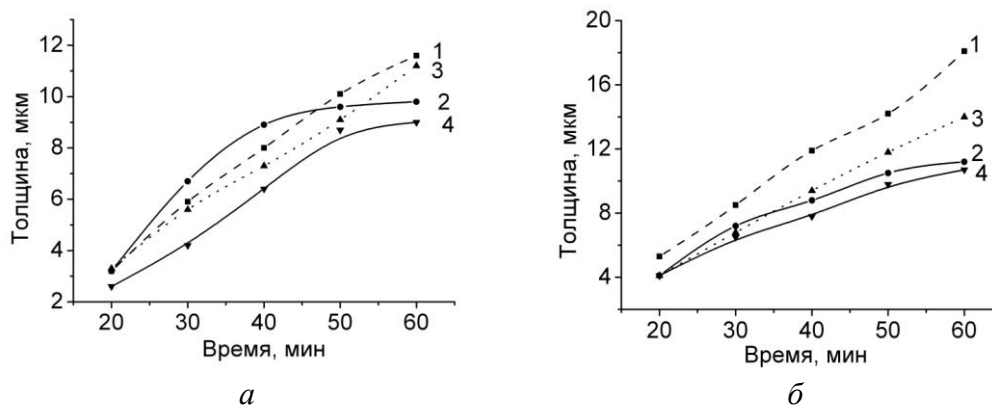
Цель данного исследования заключалась в изучении возможности и определении конкретных условий бесподслоного осаждения медных покрытий на алюминий из пирофосфатного электролита, содержащего наночастицы оксида олова(IV), а также в установлении влияния этих частиц на особенности протекания катодных и анодных процессов на алюминии и микроструктуру медных покрытий.

Осаждение проводили из слабощелочного пирофосфатного электролита меднения, содержащего $6,6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ нанокристаллического оксида олова(IV) с частицами размером 10-50 нм (величина областей когерентного рассеяния ОКР составляла 6 нм), устойчивыми в среде электролита. Частицы синтезировали окислением SnCl_2 пероксидом водорода в растворе. Их размеры определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125), размеры ОКР рассчитывали по уширению пиков на рентгенограммах.

Для определения фазового, элементного состава покрытий и морфологии их поверхности использовали методы рентгенографии (дифрактометр ДРОН-3.0), микрорентгено-спектрального анализа, и сканирующей электронной микроскопии (микроскоп LEO 1420 с приставкой Roentec для EDX анализа).

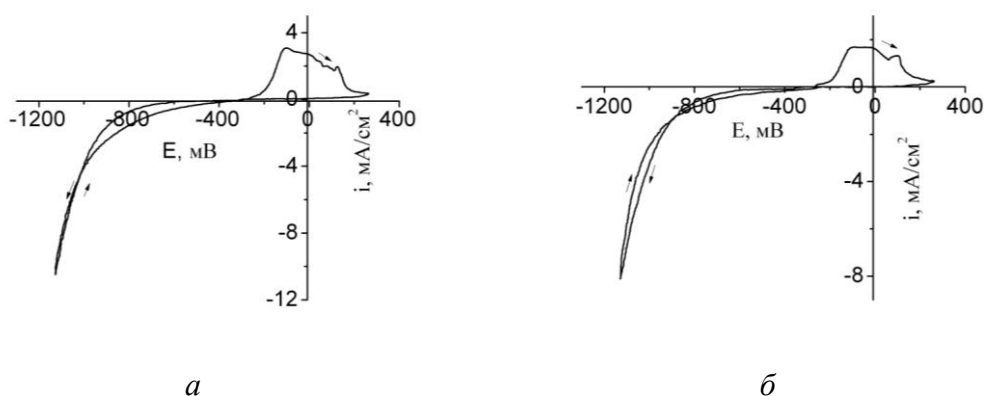
Определена возможность и подобраны условия электрохимического осаждения на алюминий без нанесения промежуточных слоев покрытий из меди и композиционных покрытий Cu-SnO_2 из пирофосфатного электролита. Показано, что наночастицы оксида олова устойчивы в электролите.

Установлено, что частицы SnO_2 влияют на скорость осаждения покрытий, причем характер этого влияния определяется методом синтеза и структурными особенностями частиц (рисунок 1). При невысокой плотности тока $\sim 1,0$ А/дм² покрытия осаждаются со скоростью 11 мкм/ч, причем введение в электролит SnO_2 в количестве 1 г/л не влияет на скорость осаждения и приводит к небольшому увеличению выхода по току от 91 ± 3 % до 93 ± 7 %. При повышении плотности тока до 1,5 А/дм² выход по току уменьшается и становится заметным, что добавка SnO_2 замедляет осаждение покрытий. Увеличение содержания оксида олова в электролите вызывает тот же эффект уменьшения скорости осаждения.



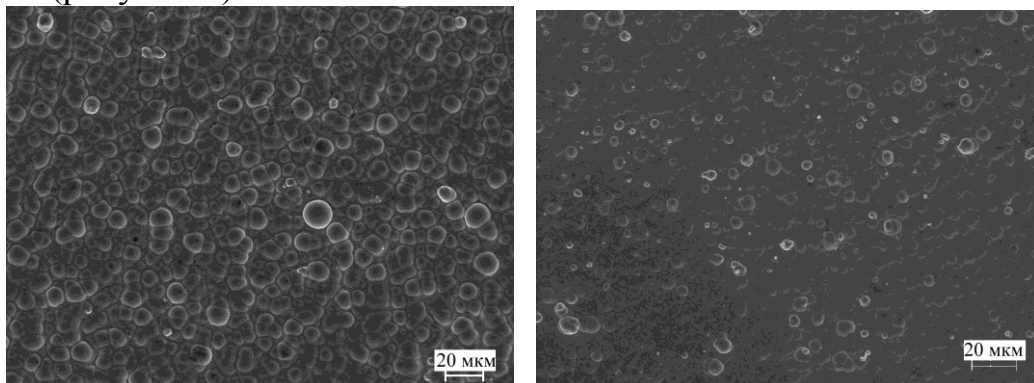
a $a - 1 \text{ A/дм}^2$ и *б* $1,5 \text{ A/дм}^2$; кривая 1 – электролит без добавки SnO_2 ,
2, 3, 4 – с добавкой SnO_2 , образцы I, II и III соответственно
**Рисунок 1 - Зависимость толщины покрытий на алюминиевой фольге
от времени электроосаждения при плотностях тока**

Методом вольтамперометрии показано, что введение наночастиц SnO_2 в пирофосфатный электролит меднения уменьшает перенапряжение выделения меди, облегчая зародышеобразование, и незначительно понижает скорость восстановления меди в области относительно высоких потенциалов (рисунок 2). Сопоставление вольтамперограмм, характеризующих поведение алюминиевого электрода в электролитах, свидетельствует также об уменьшении плотности анодного тока и количества электричества, затрачиваемого на окисление алюминия при введении в раствор наночастиц SnO_2 . Из этого следует, что частицы SnO_2 , адсорбируясь на поверхности алюминия, защищают его от окисления в электролите меднения.



a – без добавок, *б* – с добавкой частиц SnO_2 образец II
**Рисунок 2 - Поляризационная кривая алюминиевого
электрода в пирофосфатном электролите**

Осаждаемые из электролита в присутствии наночастиц SnO_2 покрытия характеризуются мелкозернистой микроструктурой с плотно упакованными зернами. Их средние размеры составляют ~ 4 мкм, что почти вдвое меньше, чем в случае пирофосфатного электролита без добавки (рисунок 3).



а – медь, *б* – композиционное покрытие с добавкой частиц SnO_2 образец II
Рисунок 3 - СЭМ фотографии поверхности покрытий

Установлено, что композиционные покрытия имеют хорошую адгезию к подложке и не отслаиваются при испытаниях методами нанесения сетки царапин и отслаивания скотчем.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Djokic S.S.//J. Electrochem Soc. 1996. Vol. 143, №4. –Р. 1300-1305.
- 2 Прикладная электрохимия; под ред. А. П. Томилова. – М.: Химия, 1981. – 520 с.
- 3 Сайфуллин, Р.С. Физико-химия неорганических, полимерных и композиционных материалов /Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1990. 240 с.

УДК 541.138.3

О.В. Рева, С.А. Михалюк
(ГУО Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь, г. Минск)

ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ МЕДНЫЕ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ВАНАДИЯ

Гальванические покрытия из меди широко используются для герметизации резьбовых соединений трубопроводов высокого давления. Однако медные слои в агрессивных средах достаточно быстро

корродируют, часто с образованием рыхлой корки продуктов коррозии, запаивающей резьбу и забивающей фильтры. Проблема недостаточной коррозионной и износостойкости медных пленок может быть решена путем электрохимического синтеза композиционных покрытий (КЭП) на основе меди [1-4], который позволяет регулировать состав и микроструктуру покрытий, равномерность толщин на деталях сложной геометрической формы, что недостижимо металлургическими методами.

Цель данной работы состояла в исследовании закономерностей электрохимического осаждения композиционных покрытий на основе меди из растворов, модифицированных оксидом ванадия; и зависимости их состава, микроструктуры и физико-механических свойств от условий синтеза.

Осаждение покрытий проводили из кислого кремнефтористого электролита меднения, в который вводили V_2O_5 с размерами частиц 1-3 мкм. Закономерности осаждения покрытий изучали на потенциостате ПИ 50-1 в трехэлектродной ячейке, включающей платиновый вспомогательный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Фазовый состав пленок изучали методом рентгенографии с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 (CoK_{α}).

Микроструктуру поверхности покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1420, элементный состав пленок - методом электронно-зондового микроанализа на рентгеновском микроанализаторе (EDX) типа RONTec.

Коррозионную устойчивость полученных покрытий изучали путем измерения потери массы образцами в 1 М растворе серной кислоты при температурах 50-70°C. Износостойкость металлических покрытий определяли на трибометре ТАУ1-М методом сухого трения стального стержня при возвратно-поступательном движении индентора ВК8 (твердость 37 ГПа) со скоростью 4 мм/с при нагрузке 50 г. Микротвердость образцов измерялась по методике Виккерса на твердомере ПМТ-3.

При изучении зависимости скорости осаждения композиционных покрытий от различных факторов (плотность тока, концентрация V_2O_5 ,) было установлено, что в присутствии в растворе оксида ванадия скорость осаждения пленок возрастает, хотя обычно осаждение КЭП происходит медленнее, чем основного металла матрицы. Очевидно, это связано с формированием каталитически активных центров на поверхности подложки в присутствии соединений ванадия.

По данным вольтамперометрического исследования по мере увеличения концентрации оксида ванадия в электролите происходит снижение катодного тока при неизменных потенциалах, что вызвано, очевидно, адсорбцией на поверхности электрода каких-либо частиц или ионов.

Однако вид кривых по сравнению с исходным раствором меднения принципиально не изменяется, что свидетельствует о том, что ванадий совместно с медью из этого электролита не восстанавливается; на поверхности катода не образуется каких-либо продуктов неполного восстановления меди или ванадия, поскольку на кривых не появляется пиков и плато. Вероятно, для совместного осаждения меди и ванадия из данного раствора необходимо сближение потенциалов их восстановления путем комплексообразования, или изменение заряда частиц в объеме раствора путем формирования специфической солевой оболочки.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что во всех полученных покрытиях, вне зависимости от условий синтеза присутствует только кристаллическая медь, хотя с очень искаженной поликристаллической решеткой. Введение в растворы частиц оксида ванадия способствует интенсификации роста текстуры (200) перпендикулярно подложке (в отличие от текстур (111) и (220) под углом 45° по отношению друг к другу, формирующих исходные медные покрытия). Аморфных соединений ванадия в КЭП методом РСА также обнаружено не было.

Методом СЭМ было установлено, что медные пленки, осажденные из кремнефтористого раствора, образованы крупными кристаллитами вытянутой формы с размерами 3-10 мкм с четко выраженными ступенями роста под углом к поверхности. С ростом концентрации оксида ванадия в растворе размеры зерен, составляющих покрытие, резко уменьшаются до 0,2-1 мкм (рисунок 1) зерна становятся более плоскими и плотноупакованными, границы между ними почти неразличимы.

С ростом плотности тока кристаллиты (5-10 мкм), образующие КЭП, существенно меняют форму и направление ступеней роста; размеры зерен уменьшаются до 0,1-0,2 мкм, плотность упаковки их возрастает.

Результаты испытаний коррозионной устойчивости полученных покрытий показали, что устойчивость КЭП в кислых средах на 40-55 % выше, чем меди, осажденной при такой же плотности тока. С ростом концентрации V_2O_5 в электролите (т. е. с уплотнением и измельчением структуры) растворение покрытий в коррозионной среде замедляется.

Микротвердость пленок, полученных в присутствии оксидной фазы, на 13-17% выше по сравнению с исходной медью.

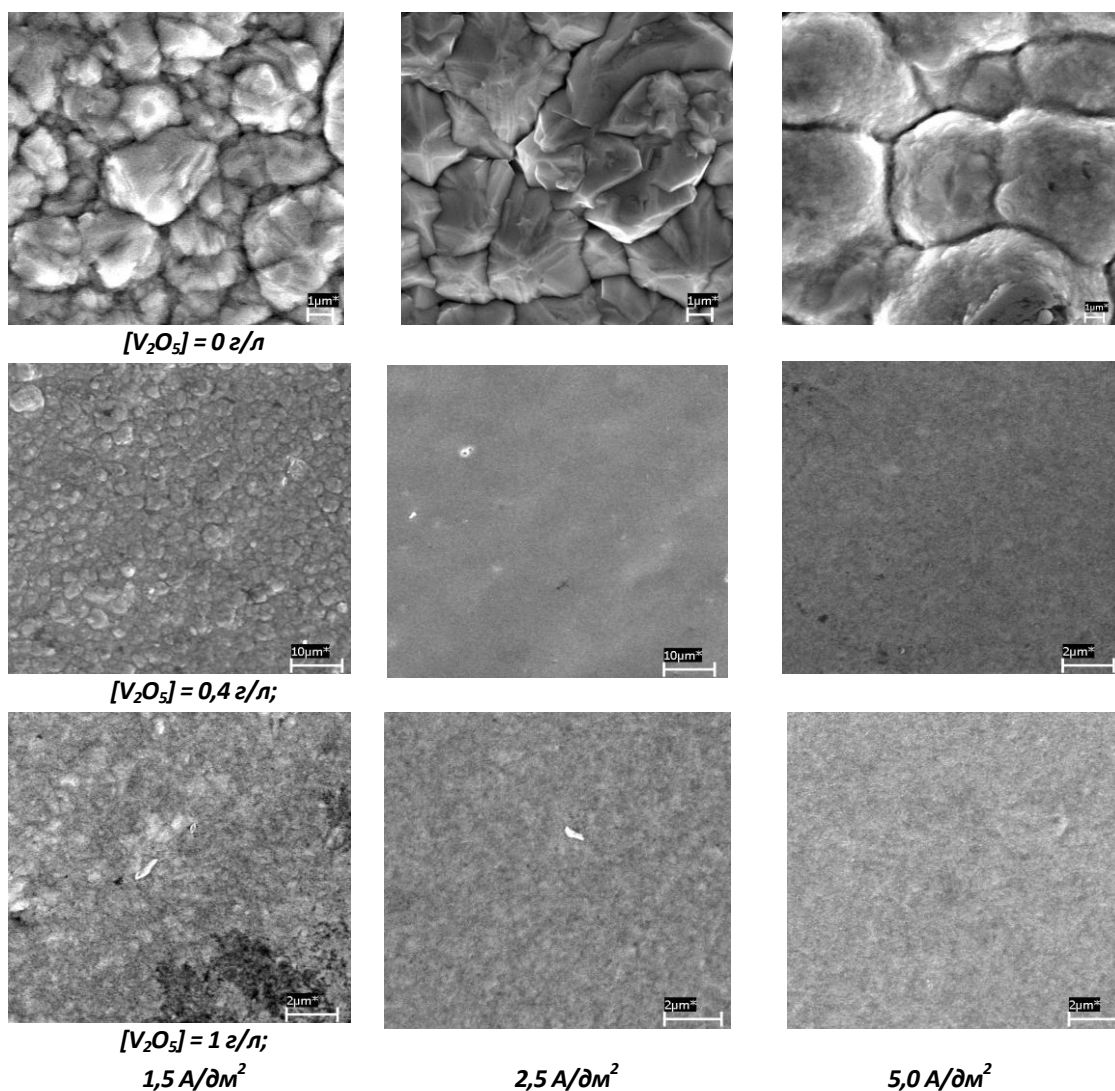
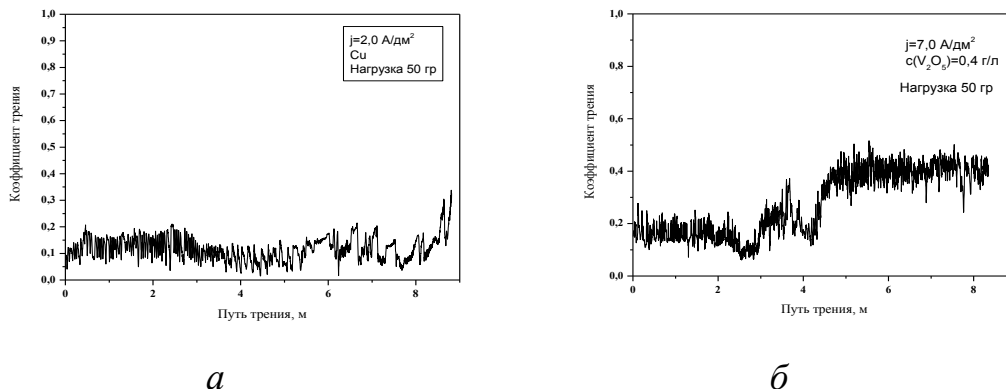


Рисунок 1 – Морфология поверхности покрытий, осажденных из кремнефтористого электролита при различной концентрации V_2O_5 . $S = 25 \text{ мкм}$

Покрывтия, синтезированные из растворов, содержащих V_2O_5 , отличаются в 2-4 раза большим коэффициентом трения, чем медные, полученные в тех же условиях (рисунок 2). Для КЭП на пути трения наблюдается два участка: на первом участке, до 4 м, коэффициент трения составляет 0,2, затем он повышается до 0,4. Медное покрытие характеризуется коэффициентом трения 0,1 на всем пути истирания.

В результате проведенных исследований были установлены оптимальные условия синтеза пластичных покрытий на основе меди из высокоскоростного кремнефтористого электролита с повышенной износостойкостью, твердостью и коррозионной устойчивостью. Дока-

зано, что, несмотря на отсутствие в составе покрытий кристаллического ванадия или его соединений микроструктура пленок существенно изменяется.



а – Cu; б – КЭП; S = 25 мкм

Рисунок 2 – Зависимость коэффициента трения от пути трения

Кристаллическая решетка Cu очень искажена и поликристаллическа; размеры зерен, слагающих КЭП на 1-1,5 порядка меньше чем в чисто медных пленках, синтезированных при таких же условиях, а сами зерна имеют очень плотную упаковку. Установлено, что КЭП с наиболее равномерной и мелкозернистой морфологией поверхности обладают повышенной коррозионной устойчивостью, микротвердостью и износостойкостью.

Полученные материалы являются перспективной заменой медных сеток в фильтрах различных насосов, а также могут выполнять роль надежной герметизации в резьбовых соединениях жидкостных коммуникаций, топливо- и маслопроводов, так как они сохраняют пластичность меди, а так же ее коэффициент термического расширения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бородин, И.Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями / И.Н. Бородин. – М.: Машиностроение, 1982. – 416 с.
- 2 Сайфуллин, Р.С. Неорганические композиционные материалы / Р.С. Сайфуллин. М.: Химия, 1983. – 246 с.
- 3 Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288с.
- 4 Антропов, Л.И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л.И. Антропов, Ю.Н. Лебединский. – Киев: Техника, 1986. – 200 с.

УДК. 621.791

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

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРОГРАММНО-УПРАВЛЯЕМЫЙ ИСТОЧНИК ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

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

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

Для проведения перечисленных исследований необходимо соответствующее аппаратное обеспечение. В этой связи, была поставлена задача разработать и изготовить экспериментальный образец лабораторного программно-управляемого источника импульсного тока, позволяющего в широких пределах регулировать такие параметры импульсов тока (напряжения) как длительность, период следования, крутизна фронта и среза, а также обеспечить синхронизацию нестационарного электрохимического процесса с периодическим воздействием ультразвуковых колебаний.

В настоящее время разработаны электрические принципиальные схемы программно-управляемого источника импульсного тока, который должен обеспечивать следующие характеристики, при питании от сети однофазного переменного тока $220\text{ В} \pm 10\%$, 50 Гц.

Выходное напряжение (в режиме ПСТ) – прямоугольные импульсы напряжения с амплитудой, регулируемой в пределах от -12 до +12 В.

Выходной ток (в режиме ГСТ) - прямоугольные импульсы тока с амплитудой, регулируемой в пределах от -9А до +9А.

Режимы работы:

а) гальваностатический (ГСТ),

б) потенциостатический (ПСТ).

Управление режимами источника питания производится от компьютера IBM PC через порт USB с возможностью программирования:

- амплитуды положительного импульса,
- длительности положительного импульса,
- амплитуды отрицательного импульса,
- длительности отрицательного импульса,
- длительности промежутка между импульсами,
- длительности технологического процесса с автоматическим отключением по окончании процесса,
- количества циклов повторения заданной последовательности импульсов в технологическом цикле с автоматическим отключением по окончании процесса.

Вид выходного тока (напряжения) – однополярные либо биполярные импульсы прямоугольной формы с длительностью импульсов и промежутков между ними от 40 микросекунд и более.

Индикация напряжения и тока осуществляется при помощи внешних измерительных приборов, подключаемых к гнездам «Контроль напряжения» и «Контроль тока».

Программно-управляемый источник импульсного тока предназначен для работы на активную и емкостную нагрузку и обеспечивает защиту от короткого замыкания.

Принцип работы программно-управляемого источника импульсного тока поясним при помощи структурной схемы, показанной на рисунке 1.

Напряжение сети через выключатель 1 и фильтр электромагнитной совместимости 2 поступает на соединенные параллельно входы вспомогательных источников питания положительной полярности 3 и отрицательной полярности 4. Вспомогательные источники питания служат для обеспечения требуемых напряжений для питания силового модуля формирователя импульсов выходного тока (напряжения) 5 и питания микропроцессорного узла управления 6. Микропроцессорный узел управления обеспечивает работу источника импульсного тока под управлением одной из заданных программ. Программы формируются при помощи персонального компьютера и вводятся в память микропроцессора через порт USB - 8.

Импульсы выходного тока (напряжения) через шунт 7 поступают на выходные разъемы программно-управляемого источника импульсного тока «Рабочий электрод» и «Вспомогательный электрод».

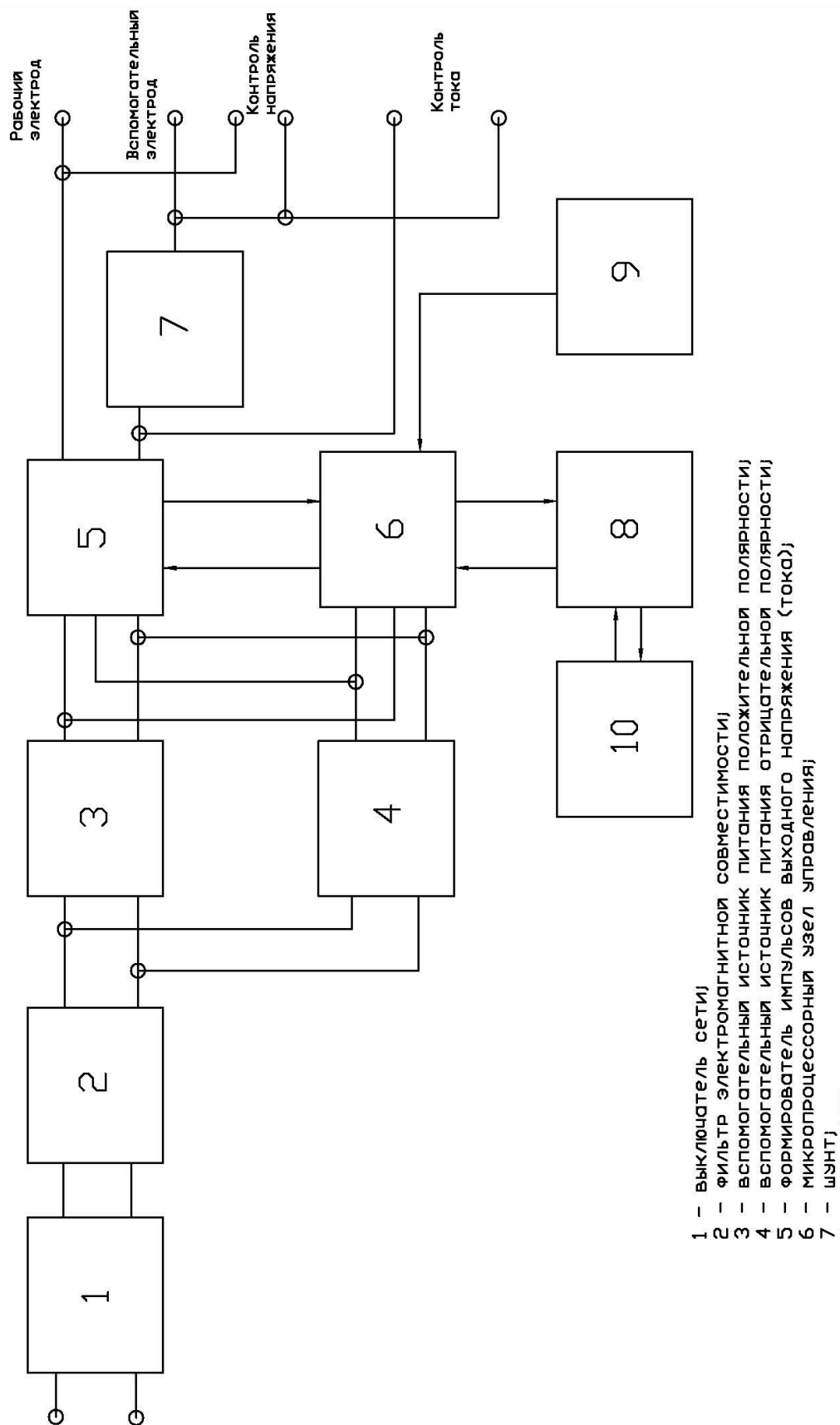


Рисунок 1 - Структурная схема программно-управляемого источника импульсного тока

Следует отметить, что в рабочей программе задается полярность и амплитуда рабочего электрода относительно вспомогательного. Контроль амплитуды и формы импульсов выходного напряжения и тока можно произвести, подключив двухканальный осциллограф к соответствующим разъемам программно-управляемого источника импульсного тока.

Синхронизация подачи импульсов тока (напряжения) с импульсным воздействием дополнительных технологических факторов осуществляется через порт 9.

Вспомогательные источники питания подключены таким образом, что обеспечивают стабилизированное напряжение ± 15 В при токе до 10 А для питания силового модуля формирователя импульсов выходного тока (напряжения). Источники питания построены с использованием схемы однотранзисторного обратного преобразователя. Схема обратного преобразователя выбрана по той причине, что при мощностях нагрузки до 250 Вт позволяет спроектировать источник питания с наименьшим количеством компонентов и, соответственно, с наименьшей стоимостью. Наиболее простое схемное решение получается при использовании микросхем высокой степени интеграции семейства TOP GX фирмы Power Integrations.

Схема микропроцессорного узла управления разработана на основе микропроцессора PIC18F2550 фирмы Microchip. Цифровые коды микропроцессора, соответствующие форме выходного напряжения (тока), преобразовываются в соответствующие аналоговые напряжения при помощи цифроаналоговых преобразователей.

С выходов цифроаналоговых преобразователей напряжения заданной формы поступают на вход силового модуля формирователя импульсов выходного тока (напряжения). Схема последнего разработана с использованием мощного операционного усилителя LM12, который включается по схеме усилителя напряжения для обеспечения потенциостатического режима, и по схеме усилителя тока для обеспечения гальваностатического режима.

Изготовлен экспериментальный образец программно-управляемого источника импульсного тока с выходным напряжением ± 15 В и рабочим током ± 3 А. Ведутся работы по изготовлению экспериментального образца с выходным напряжением ± 12 В и рабочим током ± 9 А.

УДК 621.791

В.А. Стефанович, С.В. Борисов, А.В. Стефанович (БНТУ, г. Минск)

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ СКОЛЬЗЯЩИХ КОНТАКТОВ ПРИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Скользящие контакты ванн щелочного и кислого меднения в агрегатах латунирования являются устройствами, передающими постоянный электрический ток на проволоку для осуществления гальванического осаждения меди и цинка. Скользящие контакты работают в условиях непрерывного скольжения проволоки по контактной поверхности в щелочных и кислых растворах.

Данные условия работы предъявляют требования к материалу контактов по высокой износостойкости и коррозионной стойкости. Обязательным условием в зоне контакта токопередающего устройства и проволоки является отсутствие искрообразования, которое создает на поверхности проволоки микронеровности. В дальнейшем в процессе волочения проволоки на микронеровностях гальваническое покрытие нарушает сплошность, что является браком. В настоящее время для изготовления катодных контактов используется коррозионностойкая сталь 12X18H10T аустенитного класса.

Химический состав данной стали обеспечивает: высокую коррозионную стойкость за счет легирования хромом 17...19% (стали становятся коррозионностойкими при содержании хрома более 12%); отсутствие в структуре феррита (твердого раствора легирующих элементов в α -Fe) способствующего искрообразованию в зоне контакта; образованию деформационностабильного аустенита, который не испытывает превращения в мартенсит (перенасыщенного твердого раствора легирующих элементов в α -Fe) при микропластической деформации в зоне контакта и не приводит к образованию искр; удовлетворительную электропроводность (удельное электросопротивление = $72,5 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$); невысокую твердость 1700-2200 МПа. Низкая твердость стали 12X18H10T обуславливает высокий износ скользящих контактов, что требует их частой реставрации и замены.

Основными факторами, влияющими на нарушение нормальной работы контактов является [1]: эрозия контактной поверхности, приводящая к нарушению формы рабочих поверхностей, переносу материала контакта на изделие, образование наростов, кратеров; механический износ приводящий к истиранию контактов, потеря их геометрии и массы контакта; сваривание контакта с заготовкой, приводящее

к значительной эрозии; коррозия, приводящая к потере массы и образованию пленок на поверхности.

Наиболее нежелательным явлением происходящем в зоне соприкосновения скользящего контакта и проволоочной заготовки является искрообразование, приводящее к появлению микронеровностей на поверхности проволоки, а в зонах разогрева выше A_{c1} – закаленных участков, которые в процессе дальнейшего волочения способствуют обрыву проволоки.

При проектировании материалов для скользящих контактов необходимо придерживаться следующих принципов:

- 1) матрица сплавов должна быть электропроводной, так как она несет токовую нагрузку;
- 2) избыточные фазы должны быть твердыми и механически прочными, чтобы обеспечивать высокую износостойкость скользящего контакта;
- 3) если избыточные фазы являются неэлектропроводными, то их количество в структуре должно быть ограничено, так как скользящий контакт будет иметь невысокую электропроводность;
- 4) если избыточная фаза является электропроводной, то ее количество в структуре материала может быть повышено;
- 5) макротвердость материала скользящего контакта должна быть в 1,3...2,0 раза выше твердости токопринимающего изделия;
- 6) фазы материала контакта должны формировать поверхностные пленки толщиной менее 2...3 нм, что бы сохранить туннельный эффект в зоне скольжения и не увеличивать переходного сопротивления;
- 7) исключить все факторы, способствующие появлению искрения в первую очередь образование локальных токонепроводящих пленок в зоне скольжения;
- 8) высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в агрессивных средах.

Рассмотрев различные способы упрочнения [2] изделий была выбрана аргоннодуговая наплавка, позволяющая локально упрочнять изделия и неоднократно их реставрировать. Анализ материалов [3] используемых для получения коррозионно- и износостойких покрытий показал, что материалы удовлетворяющие вышеизложенным требованиям отсутствуют.

Для разработки присадочного материала можно использовать принципы, изложенные в работе [4], позволяющие получать износостойкие покрытия наплавкой из проволоки, подвергнутой диффузионному насыщению углеродом, азотом и бором, а также метод расчета

ожидаемого фазового состава структуры и количественного соотношения фаз в зависимости от диаметра проволоки, толщины и химического состава диффузионного слоя. В процессе наплавки диффузионный слой взаимодействует с основой, образуя гетерогенную структуру, которая состоит из твердых частиц карбидов, нитридов и боридов. Анализ значений твердости и удельного электросопротивления данных частиц показал, что наиболее рационально использовать бориды для повышения износостойкости наплавленных покрытий, так как они обладают высокой твердостью (11000-28000 МПа) и низким удельным сопротивлением (например, борид никеля имеет электросопротивление в 5 раз меньше, чем коррозионностойкая сталь).

При разработке наплавочного материала использовалась проволока диаметром 2 мм из коррозионной стали 06X19H9T, которая подвергалась диффузионному насыщению бором и последовательно азотом и бором. Температурно-временные параметры диффузионного насыщения подбирались таким образом, чтобы формировался боридный слой толщиной 70-80 мкм. Полученный наплавочный материал наплавлялся на подложку в два слоя. Исследование микроструктуры наплавленного покрытия показало, что она имеет доэвтектическое строение с соотношением эвтектики и дендридов 1:1. Микротвердость эвтектики составляет 4000-4600 МПа, а дендридов 2000-2400 МПа. Рентгеноструктурный фазовый анализ позволил выявить следующие фазы в наплавленном покрытии: при наплавке борированной проволоки - M_2B , $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$; при наплавке проволоки подвергнутой насыщению азотом и бором - M_2B , $\gamma\text{-Fe}$, TiN .

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Усов, В.В. Металловедение электрических контактов / В.В. Усов. – М.: Госэнергоиздат, 1963. – 203с.
- 2 Борисов, Ю.С. Газотермические покрытия из порошковых материалов: справочник / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко. – Киев: Наукова думка, 1987. – 543 с.
- 3 ГОСТ 10051-75 Электроды покрытые металлические для ручной дуговой наплавки.
- 4 Стефанович, В.А. Исследования возможности получения наплавленных покрытий из борированной проволоки / В.А. Стефанович, С.В. Борисов // Перспективы развития поверхностного и объемного упрочнения сплавов. – Минск, 2004. – С. 56-62.

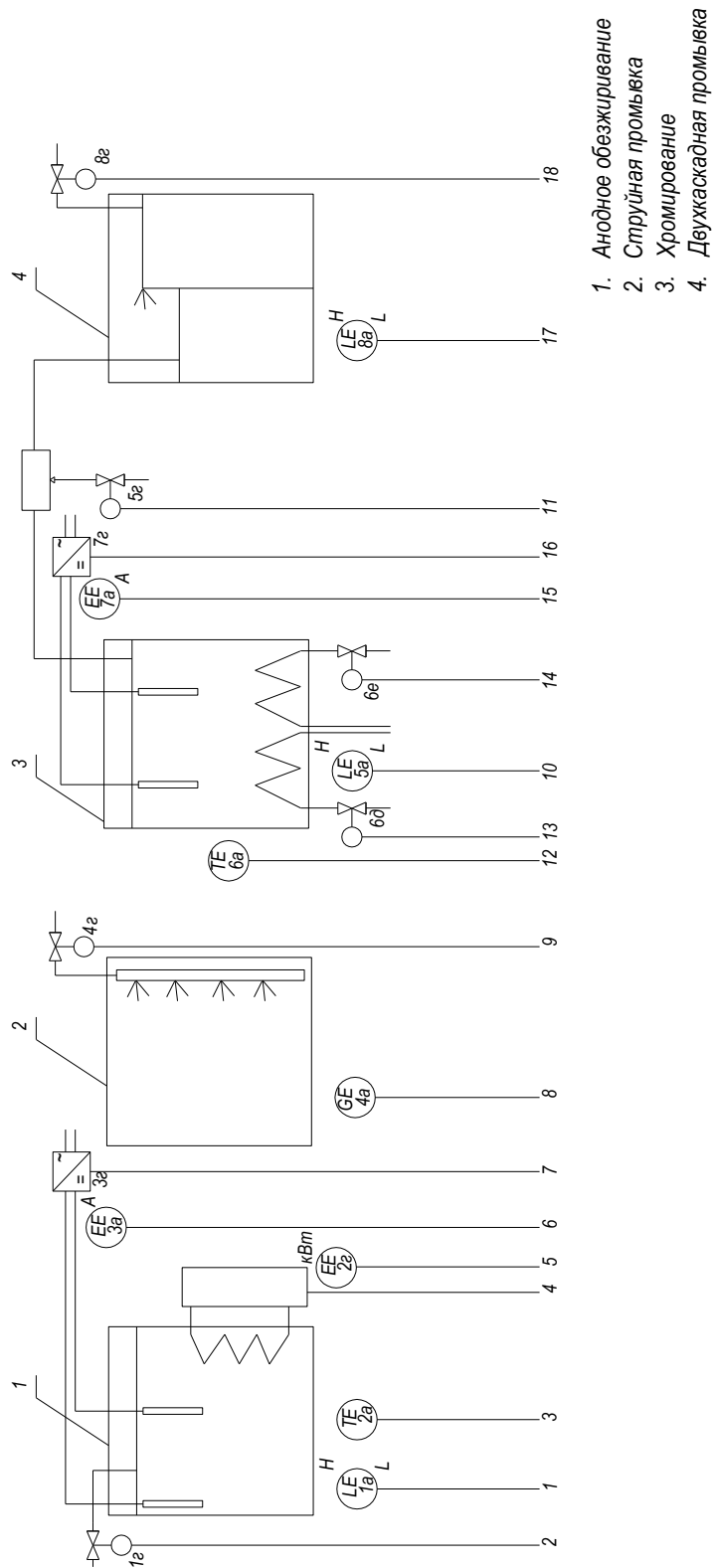
С.Е. Жарский, доц., канд. техн. наук; Н.М. Богослав, ассист.;
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ХРОМИРОВАНИЯ

На сегодняшний день для Республики Беларусь актуальным является решение вопросов повышения энергоэффективности большинства существующих технологических процессов. Под энергоэффективностью подразумевается не только разработка и внедрение новых альтернативных источников энергии, но и снижение потерь ресурсов в рамках существующих технологий. Решение данных вопросов невозможно без введения систем комплексной автоматизации и полного контроля за всеми энергоемкими параметрами технологического процесса с целью их дальнейшей оптимизации.

Постановка задачи автоматизации производства требует быстрого и эффективного управления с полной визуализацией протекания процесса. При таких требованиях к системе она может быть реализована на базе микроконтроллеров. В этом случае, обеспечивается возможность построения более эффективной комплексной системы управления и визуализации на базе Scada систем. Вывод системы управления на такой уровень доступности информации с возможностями архивирования полного комплекса технологических параметров позволяет производить оптимизацию параметров качества и энергопотребления. Дает возможность хранить несколько технологических карт для различного перечня продукции, а, следовательно, производить практически мгновенный переход на разные виды продукции, где самым длительным процессом будет приготовление технологических растворов, а сама перестройка системы автоматики производится переключением на другие рецептуры. Пример построения такой системы приведем на базе технологического процесса хромирования. При этом необходимо отметить, что простота переключения конфигураций и режимов работы системы позволяет даже использовать несколько греющих агентов с переключением между ними (пар – электричество). Такой общий проект системы управления может быть реализован и для систем с электрообогревом, и для систем с обогревом паром. Адаптация такого проекта к конкретному технологическому процессу сведется к использованию тех или иных контуров регулирования и пересчету динамических параметров систем управления, выполняемому в рабочем режиме.

Функциональная схема автоматизации технологического процесса представлена на рисунке 1.



По месту	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	LT 16	NS 18	TX 26	NS 28		EX 36		GT 46	NS 48	LT 56	NS 68	TX 66	NS 68	NS 68	EX 76		LT 86	NS 88
Цитм автоматизации ША																		

Рисунок 1 - Функциональная схема автоматизации процесса хромирования

Технологический процесс хромирования в обязательном порядке содержит следующие стадии со следующими подсистемами управления.

1. Анодное обезжиривание. Система автоматизации анодного обезжиривания состоит из следующих контуров:

- контур регулирования уровня в баке;
- контур регулирования температуры в баке;
- контур регулирования тока (обеспечения необходимой плотности тока);
- контур контроля времени протекания процесса.

2. Струйная промывка. Система автоматизации струйной промывки состоит из следующих контуров:

- контур контроля подачи воды на промывку.

3. Хромирование. Система автоматизации хромирования состоит из следующих контуров:

- контур регулирования уровня в баке;
- контур регулирования температуры в баке;
- контур регулирования тока (обеспечения необходимой плотности тока);
- контур контроля времени протекания процесса.

4. Двухкаскадная промывка. Система автоматизации двухкаскадной промывки состоит из следующих контуров:

- контур регулирования уровня в баке.

При необходимости могут добавляться и другие технологические этапы, что не снижает общности разрабатываемой системы управления.

ЛИТЕРАТУРА

1 Богорат, Л.Я. Хромирование / Л.Я. Богорат. – М.: Машиностроение, 1977. – 53 с.

2 Вейнер, Р. Гальваническое хромирование. Блестящее и твердое / Р. Вейнер; пер. с нем. – М.: Машиностроение, 1964. - 653 с.

3 Сысоев, А.Н. Теория и практика электролитического хромирования / А.Н. Сысоев, Н.Т. Дробавдева. – М.: Книга, 1957. – 161 с.

4 Пьявченко, Т.А. Проектирование АСУТП в SCADA-системе / Т.А. Пьявченко. – Таганрог: Технологический институт ЮФУ, 2007. – 84 с.

5 Елизаров, И.А. Технические средства автоматизации. Программно-технические комплексы и контроллеры / И.А. Елизаров [и др.] – М.: Машиностроение, 2004. – 180 с.

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

Т.Н. Воробьева**, проф., д-р. хим. наук;

Н.П. Яловая*, доц., канд. техн. наук;

С.В. Басов*, доц., канд. техн. наук; А.П. Головач*, доц.

(*БрГТУ, г. Брест; **БГУ, г. Минск)

ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ АЛЮМИНИЙ СОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ В ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В настоящей работе представлены результаты исследования коррозионной стойкости алюминий содержащих сплавов (АМГ и ЦАМ) в пирофосфатном электролите в присутствии ультрадисперсных частиц оксида кремния (IV). Выбор данного электролита обусловлен применением его в ряде случаев электрохимического осаждения меди на различные материалы, а также близостью его среды к нейтральной ($\text{pH} = 7,5 \div 8,9$).

Целью исследования являлось установление наличия или отсутствия влияния ультрадисперсных частиц оксида кремния (IV) на коррозионную стойкость сплавов на основе алюминия в пирофосфатном электролите при температуре электролита 20°C .

Для проведения исследования готовился электролит следующего состава, г/л:

– пирофосфат калия ($\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	– 200
– сульфосалицилат натрия ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{SNa}$)	– 20
– медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	– 40
– оксид кремния (SiO_2)	– 1

Все компоненты электролита растворялись в дистиллированной воде при постоянном перемешивании, после чего последовательно смешивались в указанном порядке. Затем, при постоянном перемешивании, добавлялась дистиллированная вода до необходимого объема. Навеска оксида кремния для обеспечения равномерного распределения частиц в объеме электролита вводилась в смесь при включенной мешалке перед погружением образцов.

Подготовка поверхности образцов алюминий содержащих сплавов включала обезжиривание их поверхности ацетоном с последующим промыванием в дистиллированной воде; взвешивание на весах лабораторных электронных ОНАУС PIONEER PA214С, с погрешностью $\pm 0,0001$ г и травление, необходимое для удаления оксидной пленки, в течение 10 с при температуре 70°C в растворе

следующего состава, г/л:

– гидроксид натрия (NaOH)	– 10
– нитрат натрия (NaNO ₃)	– 5
– карбонат натрия (NaCO ₃)	– 12

После травления образцы тщательно промывали в дистиллированной воде и сразу погружали в электролит.

По окончании заданного времени коррозионного испытания с поверхности образцов удаляли продукты коррозии химическим методом по ГОСТ 9.907 в растворе азотной кислоты (300 см³ HNO₃ ρ = 1,41 г/см³ на 1 дм³ раствора) в течение 10 мин при температуре 18-20°C. Затем образцы промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались.

Поскольку многие металлические изделия, в том числе изготовленные из алюминийсодержащих сплавов, в процессе эксплуатации подвергаются периодическому смачиванию электролитами, то, очевидно, что подобные условия лучше всего имитируются при испытаниях методом переменного погружения в электролит, чем испытания при полном погружении.

В настоящем исследовании для испытаний при переменном погружении использовалась изготовленная авторами на основе часового механизма автоматическая установка типа «коррозионное колесо». При этом одновременно проходили испытания образцов в электролите без SiO₂ и содержащем ультрадисперсные частицы оксида кремния (IV).

Режимы испытаний при переменном погружении в электролит соответствовали принятым в стандартах ГОСТ 9.913-90 и ИСО 11130 [1]: время одного полного цикла испытаний – 60 мин.; время погружения – 10 мин.; время между погружениями – 50 мин.

Количество циклов испытаний для каждого типа образца составляло 90 сут.

Оценку коррозионной стойкости исследованных образцов проводили по изменению их внешнего вида и массы.

Для качественной оценки внешнего вида при дневном свете сравнивали контрольный образец с испытуемым на наличие потускнения поверхности, цвета продуктов коррозии, распределения коррозионных эффектов по поверхности.

Изменение массы (г/м²) по истечении заданной длительности испытаний определяли взвешиванием образца до и после коррозионных испытаний, при этом площадь поверхности образца S определяли до погружения его в электролит. Изменение массы на единицу площади поверхности образца вычисляли по формуле:

$$\Delta m_S = m_2 - m_1 / S,$$

где m_1 – масса образца до испытания, г; m_2 – масса образца после испытания и удаления продуктов коррозии, г; S – площадь поверхности образца, м².

Скорость коррозии (K), г/м²·сут, вычисляли по формуле

$$K = \Delta m_S / \tau,$$

где τ – продолжительность испытаний, сут.

Результаты проведенных коррозионных испытаний, усредненные по пяти сериям параллельных опытов представлены в таблице 1. Визуальный контроль внешнего вида образцов показал наличие равномерного распределения продуктов коррозии белого цвета на всей поверхности.

Таблица 1 – Коррозионная стойкость алюминийсодержащих сплавов

Сплав	АМГ		ЦАМ	
	электролит в присутствии SiO ₂	электролит без SiO ₂	электролит в присутствии SiO ₂	электролит без SiO ₂
Изменение массы Δm_S , г/м ²	320,0	447,7	278,4	420,4
Скорость коррозии K , г/м ² ·сут	3,55	4,97	3,09	4,67

Заключение.

1 В пиррофосфатном электролите алюминийсодержащие сплавы демонстрируют относительно высокую коррозионную активность. Скорость разрушения АМГ несколько выше, чем ЦАМ.

2 Ультрадисперсные частицы оксида кремния (IV) оказывают некоторое стабилизирующее воздействие на коррозионную стойкость сплавов на основе алюминия в пиррофосфатном электролите.

ЛИТЕРАТУРА

1 Фомин, Г.С. Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов / Г.С. Фомин. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 443 с.

2 ГОСТ 9.913-90. Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий, магний и их сплавы. Методы ускоренных коррозионных испытаний

3 Vargel, C. Corrosion of aluminium / C. Vargel. – Amsterdam: Elsevier, 2004. – 626 p.

УДК [628.169:66.087.7]+666.3

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

УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

В настоящее время значительная доля в общем объеме промышленных отходов металлургической и машиностроительной промышленности Республики Беларусь принадлежит осадкам сточных вод гальванических производств. Одним из наиболее рациональных направлений утилизации рассматриваемых отходов является их использование при получении строительной керамики, так как данное производство позволяет реализовывать значительные объемы отходов [1].

В связи с этим, целью настоящей работы явилось комплексное исследование осадков сточных вод, а также установление возможности их использования для получения объемно окрашенного лицевого и рядового керамического кирпича и камней с требуемым комплексом цветовых и физико-технических характеристик [1].

На основании анализа объемов образующихся осадков сточных вод, изучения их химического состава и токсикологических характеристик выбраны осадки следующих предприятий Беларуси: РУП «Гомельский станкостроительный завод им. Кирова» (далее ГСЗ), Гомельское ОАО «Ратон» (Ратон), РУП «Минский тракторный завод» (МТЗ), РУП «Гомельский завод литья и нормалей» (ГЗЛиН) и ЗАО «Атлант» (Атлант).

Указанные осадки образуются при очистке сточных вод гальванических цехов методами электрокоагуляции, нейтрализации, реагентной очистки с использованием ферроферригидрозоля, нейтрализации стоков известковым молоком. В соответствии с проведенными токсикологическими исследованиями все перечисленные осадки сточных вод отнесены к 4 классу опасности, за исключением отхода ЗАО «Атлант», который принадлежит к 3 классу.

Анализ химического состава осадков позволил классифицировать их по содержанию основного компонента на следующие группы:

– с высоким содержанием оксидов железа (60-80*%): осадки МТЗ, ГСЗ, Ратон;

* – здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

– кальцийжелезосодержащие (29,8 % CaO ; 23,7% Fe_2O_3): осадки ГЗЛиН, Атлант.

Все исследуемые осадки являются полидисперсными материалами с различным содержанием частиц размером от 0,2 до 40-60 мкм в зависимости от метода их получения. Характер рентгенограмм шламов свидетельствует об их аморфизированной структуре и небольшом содержании кристаллических фаз в виде оксигидратов железа (FeOOH) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Кроме того, в осадках ГЗЛиН и Атлант идентифицируются сульфаты ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и карбонат кальция (CaCO_3). При нагревании отходов фиксируются экзотермические эффекты, обуславливающие процесс кристаллизации гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), и эндотермические эффекты, связанные с удалением физически связанной воды, дегидратацией гидроксидов и гидроксосолей, разложением карбонатов кальция, а также дегидратацией дигидрата и полугидрата сульфата кальция в осадках ГЗЛиН и Атлант. На ИК-спектрах отходов наблюдаются полосы поглощения, свидетельствующие о колебаниях атомов в связях Fe–O в структуре оксигидратов железа, наличии OH-групп гидроксидов и молекул воды.

Для получения образцов лицевого кирпича использовалась глина месторождения «Заполье» и один из рассмотренных выше осадков, содержание которого варьировали от 0 до 50 %. Опытные образцы изготавливались по технологии полусухого прессования со шликерной подготовкой массы и последующим обжигом в электрической печи в температурном интервале $(950\text{--}1100) \pm 20$ °C. Определено, что оптимальный температурный интервал обжига составляет 1000-1050 °C.

Добавление к глине месторождения «Заполье» одного из рассмотренных выше осадков в количестве от 0 до 50 % способствовало углублению естественного цвета красножгущейся глины и получению образцов от красно-коричневых до коричневых и шоколадно-коричневых цветов с различными оттенками. Доминирующая длина волны материалов находилась в диапазоне 583-892,5 нм, насыщенность тона – 41-60,5 %, яркость – 35-38 %. Установлено, что при увеличении температуры обжига от 1000 до 1050°C и повышении содержания в составах масс осадков наблюдается смещение доминирующей длины волны в более длинноволновую область спектра, увеличение насыщенности тона на 2-10,5 % и закономерное снижение яркости образцов на 0,5-3,0 %.

Керамические материалы, обожженные при оптимальной температуре 1050°C, характеризовались следующими показателями свойств: водопоглощение 13,0-20,9 %, кажущаяся плотность 1840-

1970 кг/м³, открытая пористость 25,6-38,4 %, механическая прочность при изгибе и сжатии 7,4-8,5 МПа и 21,2-33,98 МПа соответственно, морозостокость 50-75 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Минимальные значения водопоглощения, открытой пористости и, соответственно, максимальные значения кажущейся плотности и механической прочности достигаются при введении в составы масс 15-25 % осадков. Это объясняется наличием «железо-щелочного эффекта», заключающегося в образовании при температуре обжига 1050°C и указанном содержании компонентов достаточного количества эвтектического расплава, обеспечивающего максимальное спекание материала [2]. Результаты дифференциально-термического анализа подтвердили, что в керамических массах при введении шламов с высоким содержанием соединений железа процессы, связанные с выгоранием органических примесей, кристаллизацией гематита и разложением карбонатов, смещены в область более низких температур на 10-70°C.

Исследование фазового состава полученных материалов позволило установить, что увеличение количества всех видов осадков сточных вод гальванических производств до 50 % при температуре обжига 1050 °C приводит к уменьшению содержания анортита и более интенсивному снижению количества α -кварца, при этом наблюдается повышение интенсивности дифракционных максимумов железосодержащих фаз, хотя и в неодинаковой степени. Так, при добавлении к глине «Заполье» осадка МТЗ формируются гематит и маггемит, причем последний образуется в небольших количествах. Аналогичные закономерности фазообразования наблюдаются и при использовании в массах осадка Ратон. В образцах лицевого кирпича, содержащих осадок ГСЗ, отмечается кристаллизация гематита и маггемита примерно в равных количествах, при этом содержание магнетита незначительно. Окрашивание образцов, содержащих до 50 % осадка ГЗЛиН и Атлант, в рыже- и светло-коричневые тона объясняется формированием кварца, анортита, волластонита, гематита и маггемита.

Исследование структуры и фазового состава образцов методами рентгенофазового анализа, электронной, оптической микроскопии, а также электронного парамагнитного резонанса позволили выявить закономерности объемного окрашивания при получении лицевого керамического кирпича. Установлено, что различные сочетания железосодержащих фаз гематита, маггемита и магнетита, имеющих определенную окраску, обуславливают объемное окрашивание от красно-коричневых до темно-коричневых и шоколадных тонов. Причем ионы

железа (II, III) одновременно присутствующие в кристаллической и стекловидной фазе, а также в аморфизированной глинистой составляющей преимущественно в шестикординированном состоянии с различной степенью искажения симметрии октаэдрических группировок $[\text{FeO}_6]$, наряду с другими ионами d-элементов (Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} и др.) обуславливают равномерную насыщенную окраску образцов по всему объему [3].

Анализ результатов проведенных исследований позволяет сделать вывод о возможности использования осадков сточных вод гальванических производств в керамической промышленности при производстве экологически безопасных строительных материалов. Так, использование в качестве компонента керамической массы 15–25 % осадков сточных вод гальванических производств с высоким содержанием оксидов железа (осадки МТЗ, ГСЗ и Ратон) наряду с глинистой составляющей позволяют получать объемно окрашенный лицевой керамический кирпич насыщенными красно-коричневыми и шоколадными тонами с высоким уровнем физико-технических свойств (водопоглощение 13,8–14,9 %, механическая прочность при сжатии 28,1–33,9 МПа, морозостойкость более 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания). Керамические массы, содержащие до 25 % осадков Атлант, ГЗЛиН и до 15 % осадков МТЗ, ГСЗ и Ратон, могут рекомендоваться для производства рядового керамического кирпича и камней. При этом изделия характеризуются следующими показателями свойств: водопоглощение 17,8–20,9 %, механическая прочность при сжатии 25,1–25,5 МПа, морозостойкость 50 циклов.

Следует отметить, что использование осадков сточных вод в производстве строительных материалов способствует решению проблем ресурсосбережения, утилизации промышленных отходов и охраны окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1 Кучерова, Э.А. Некоторые направления использования отходов гальванического производства для получения керамических материалов и изделий / Э.А. Кучерова, Л.Н. Тацки, А.Ю. Паничев // Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды: сб. науч. ст. – Л., 1987. – Вып. 10. – С. 24–36.

2 Павлов, В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.

3 Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высшая школа, 1988. – 399 с.

ПИГМЕНТЫ С АНТИКОРРОЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Введение. Как известно, коррозия наносит большой ущерб промышленности, так как требует значительных затрат на восстановление оборудования, изготовленного из металла.

Одним из наиболее распространенных способов защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность защитных лакокрасочных покрытий (ЛКМ). К их преимуществам относятся низкая газо- и паропроницаемость, водоотталкивающие свойства, препятствующие доступу к поверхности металла воды, кислорода и содержащихся в атмосфере агрессивных компонентов.

Лакокрасочные материалы имеют защитную функцию и обеспечивают декоративность изделия. Эти свойства зависят от состава получаемых материалов и способа их получения. Декоративность зависит от состава пигмента, используемого при их производстве. Для придания ЛКМ цветности используют красящие вещества, к числу которых относятся соединения переходных металлов, что обусловлено электронным строением атомов элементов, входящих в их состав.

Противокоррозионное действие пигментов обусловлено их способностью создавать в ЛКМ определенную концентрацию ионов, диффундирующих к металлическому субстрату и образующих на его поверхности пленки, пассивирующие коррозию.

Анализ научно-технической литературы показал, что известные в настоящее время неорганические пигменты в своем большинстве либо содержат растворимые токсичные компоненты, либо обеспечивают весьма скудную цветовую палитру.

Таким образом, разработка альтернативных ЛКМ на основе нетоксичных материалов является важной задачей. Одним из основных направлений ее решения до настоящего времени было использование пигментных фосфатов [1]. Противокоррозионное действие пигментов этого (ингибирующего) типа обусловлено их способностью к комплексообразованию, результатом которого является формирование на поверхности металла пленок, обеспечивающих подавление электрохимической коррозии. К основным требованиям к свойствам пигментов относится их низкая водорастворимость, позволяющая использовать ЛКМ в агрессивных средах.

Цель настоящей работы – синтез пигментов, содержащих оксиды, карбиды и фосфаты переходных элементов, обеспечивающих антикоррозионные свойства ЛКМ, и изучение их свойств.

Экспериментальная часть. Синтезированы пигменты (таблица 1, образцы 2-4), содержащие соединения переходных металлов (карбид вольфрама WC, оксид никеля NiO, оксид хрома (III) Cr₂O₃, оксид цинка ZnO, фосфат никеля Ni₃(PO₄)₂).

Таблица 1 – Состав и физико-химические свойства пигментов

Показатель	Образец		
	2	3	4
Содержание Cr ₂ O ₃ , мас. %	30-40	10-20	40-50
Содержание WC, мас. %	10-20	30-40	–
Содержание Ni ₃ (PO ₄) ₂ , мас. %	–	–	15-25
Маслоемкость I рода, г/100 г	10,9±1,5	11,8±1,2	16,4±3,4
Маслоемкость II рода, г/100 г	42,2±1,0	37,8±1,0	41,7±1,2
pH водной вытяжки	6-7	6-7	6-7
PP	4,4·10 ⁻³¹	2,2·10 ⁻³¹	5,7·10 ⁻³¹

Синтез пигментов осуществляли путем смешения порошкообразных компонентов из реактивов (марки ч.д.а.) или синтезированных нами веществ. Приготовленные смеси измельчали в одностаканной планетарной мельнице фирмы «FRITSCH». Полученные смеси имели размер частиц не более 0,2 мм.

Противокоррозионную эффективность пигментов исследовали электрохимическим методом по анодной и катодной поляризации железа в суспензиях пигментов в 0,5 М растворе хлорида натрия. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом при скорости разверстки потенциала 2 мВ/с, используя программатор IPC-ProM. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Температуру поддерживали с точностью ±10°C, используя термостат марки U2C. Маслоемкость I и II рода и pH водных вытяжек определяли по стандартным методикам (ГОСТ 21119).

Результаты. Определены физико-химические свойства синтезированных композиций, обеспечивающие их антикоррозионные свойства: растворимость в воде, маслоемкость, pH водной вытяжки. Полученные результаты, представленные в таблице 1, позволили установить, что композиции пигментов № 2, 3 и 4 зеленого цвета (от светлого травянисто-зеленого до темного серо-зеленого оттенков) обладают низкими водорастворимостью и маслоемкостью I и II рода.

На рисунке 1 представлены анодные и катодные поляризационные кривые, полученные на железном электроде в суспензиях пигментов в 0,5 М растворе хлорида натрия (кривые 2–4) и в растворе хлорида натрия (кривая 1). Как видно из представленных зависимостей, в растворах, содержащих пигменты, бесточный потенциал смещается в область отрицательных значений, что, по-видимому, является результатом адсорбции пигментов на поверхности корродирующего металла и, как следствие, приводит к изменению физических и химических свойств его поверхности. Присутствие частиц пигмента, адсорбированных на поверхности металла, приводит к изменению кинетики парциальных электрохимических реакций.

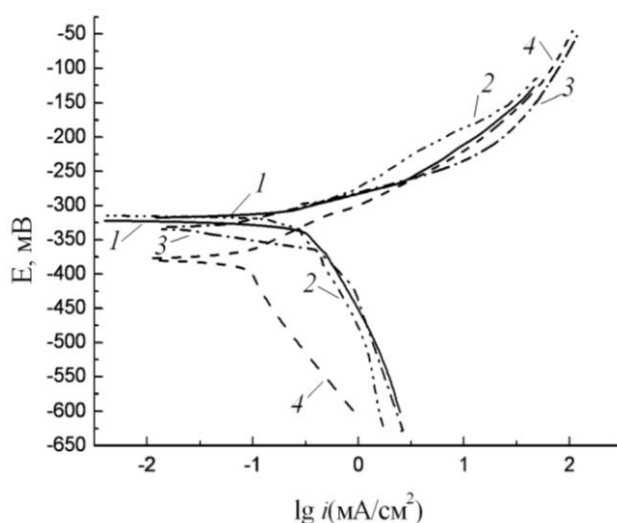


Рисунок 1 – Анодная и катодная поляризационные кривые, снятые в суспензиях пигментов в растворах NaCl – кривые 2–4 и в растворе NaCl – кривая 1

Как видно из приведенной зависимости, введение пигментов в водные растворы NaCl увеличивает поляризуемость катодного парциального процесса, в то время как ход анодных поляризационных кривых практически остается неизменным. Следовательно, ингибирование коррозионного процесса обусловлено не только уменьшением силы коррозионного тока. При введении пигмента в водные растворы происходит сокращение рабочей площади электрода (геометрический фактор) за счет его пассивации, а также уменьшение скорости одной из стадий катодного процесса [2]. Поэтому можно сделать вывод о том, что синтезированные пигменты являются катодными ингибиторами процесса коррозии железа [3]. Анализ полученных квазистационарных анодных и катодных поляризационных кривых показал, что анодные поляризационные кривые железа в исследуемых растворах линейны в широком интервале плотностей тока и в координатах E – $\lg i$ имеют тафелевский наклон около (0,045–0,090) В.

На катодных поляризационных кривых 2, 3 (рисунок 1) можно выделить два участка, соответствующих переходу от одной лимитирующей стадии коррозионного процесса к другой, с различными угловыми коэффициентами (0,045-0,050 и 0,070-0,090 В).

Экстраполяция линейных анодных и катодных тафелевских участков поляризационных кривых на бессточный потенциал позволяет определить плотности тока коррозии и потенциал коррозии железа в среде хлорида натрия (таблица 2). Скорость коррозии (весовой и глубинный показатель) определены по плотности тока коррозии [3]. Для оценки противокоррозионных свойств пигментов в таблице 2 приведены характеристики коррозионного процесса железа в среде раствора хлорида натрия в отсутствие пигмента (образец 1).

Таблица 2 – Противокоррозионные свойства пигментов

Образец	Потенциал коррозии – E, мВ	Плотность тока коррозии, А/м ²	Скорость коррозии		Эффективность защиты от коррозии	
			Весовой показатель, г/(А·ч)	Глубинный показатель, мм/год	Защитный эффект, %	Коэффициент защитного действия
1	318	1,26	1,31	1,46	–	–
2	315	0,79	0,82	0,92	37	1,59
3	333	0,39	0,41	0,46	68	3,16
4	378	0,45	0,46	0,51	64	2,82

Как видно из полученных данных (таблица 2), все синтезированные пигменты обладают противокоррозионными свойствами, так как в 2-3 раза снижают плотность тока коррозии и имеют защитный эффект 37-68 %.

Таким образом, установлено, что все синтезированные пигменты являются катодными ингибиторами коррозии. Пигменты, содержащие карбид вольфрама и фосфат никеля, характеризуются малым током коррозии и высокой эффективностью защиты.

ЛИТЕРАТУРА

1 Кузнецова, О.П. Противокоррозионные свойства пигментного фосфоната кальция / О.П. Кузнецова [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 5. – С. 14-17.

2 Розенфельд, И.Л. Ингибиторы коррозии / И.Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 352 с.

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

В.Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук;
Л.А. Шибека, доц., канд. хим. наук;
А.В. Лихачева, доц., канд. техн. наук;
О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук;
В.И. Романовский, ассист., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ХАРАКТЕРИСТИКА И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ И ОСАДКОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Ежегодно в Республике Беларусь образуется 1,4 тыс. видов отходов производства с широким спектром по составу, морфологическим и химическим свойствам. В общей массе отходов производства (без учета отходов переработки калийных руд) значительную долю составляют отходы минерального происхождения, в том числе отходы гальванического производства.

В 2010 г. на 142 предприятиях Республики Беларусь образовано 6,8 тыс. т отходов гальванических производств (для сравнения в 2009 г. – 5,9 тыс. т на 145 предприятиях). Все отходы гальванического производства относятся к опасным.

В общем количестве образующихся отходов отходы третьего класса опасности составляют 65,4 %. Значительную долю составляют отходы, класс опасности которых не определен. На долю отходов 1 класса опасности (никель- и цинксодержащие шламы) приходится 0,05 % или 3,32 т от общей массы отходов. Ко второму классу опасности относятся только медьсодержащие шламы, которые образовались в количестве 0,28 т, что составило 0,004 % от общего количества. К отходам третьего класса опасности (14 наименований в количестве 4423 т) относятся осадки, образующиеся на локальных очистных сооружениях, а также шламы, содержащие тяжелые металлы. В группу отходов, для которых класс опасности не определен, входит 6 наименований. Эти отходы содержат свинец, никель, кадмий, олово и др. Их количество в 2010 году составило 2338 т (34,6 %).

В соответствии с «Классификатором отходов, образующихся в Республике Беларусь» все отходы гальванического производства представлены гальваническими шламами и осадками сточных вод. В таблице 1 представлена информация о накопленных и образующихся на предприятиях Беларуси отходах.

Таблица 1 – Классификация отходов гальванических производств, накопленных и образующихся в Республике Беларусь

Код отхода	Наименование отхода	Класс опасности	Количество предприятий, на которых образуется или хранится отход
Гальванические шламы			
5110700	никельсодержащие	1	16
5110100	цианидсодержащие	1	3
5110600	кадмийсодержащие	1	1
5110400	медьсодержащие	2	5
5110500	цинксодержащие	3	21
5111702	окисидирования	3	11
5110200	содержащие хром шестивалентный	3	11
5110300	содержащие хром трехвалентный	3	8
5110900	содержащие соли тяжелых металлов	3	7
5111300	содержащие гидроксиды металлов	3	7
5111600	железосодержащие	3	5
5110501	цинксодержащие от процесса цинкования в аммиакатном электролите	3	4
5111200	содержащие олово и медь	3	4
5111500	содержащие гидроксид алюминия	3	4
5112300	смесь гальванических шламов	не определен	17
5111703	ванн обезжиривания	не определен	5
5112900	прочие гальванические шламы	не определен	5
5111400	содержащие гидроксиды свинца, никеля и кадмия	не определен	1
5111100	содержащие свинец и олово	не определен	1
Осадки сточных вод гальванических производств			
5112000	очистных сооружений гальванических производств	3	78
5112100	обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств	3	25
5111900	из отстойников после реагентной обработки	3	15
5111800	из отстойников электрокоагуляционной очистки	3	11
5112101	обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств, перемешанный опилками	не определен	5

Из данных таблицы видно, что большая доля отходов относится к гальваническим шламам – 19 наименований, в то время как к осадкам сточных вод – лишь 5. Чаще других на предприятиях образуются цинксодержащие шламы (на 21 предприятии; 0,03 % от общего количества всех отходов гальванического производства) и осадки очист-

ных сооружений гальванических производств (на 78 предприятиях; 33 % от общего количества отходов).

В наибольшем количестве образуются осадки очистных сооружений гальванических производств – 2213,65 т (48 % от общего количества осадков сточных вод). Значительной является также доля обезвоженного осадка очистных сооружений гальванического производства (1010,31 т или 22 %). Количество образующихся осадков из отстойников после реагентной обработки и осадков отстойников электрокоагуляционной очистки приблизительно равно (по 13 % от общего количества осадков сточных вод) и составляет соответственно 578,64 и 571,01 т. Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производства, перемешанный опилками, составляет лишь 4 %.

Среди гальванических шламов в наибольшем количестве образуется смесь гальванических шламов – 2135,06 т (97 % от общего количества гальваношламов), в наименьшем – шлам, содержащий свинец и олово (0,01 т или менее 1 %).

Уровень использования отходов гальванического производства остается низким, и основная масса отходов хранится на территории предприятий в металлических контейнерах, герметичных емкостях, отстойниках, шламонакопителях, реже – на объектах размещения за пределами предприятий. Хотя объем образования отходов гальванических производств на ряде предприятий не превышает 10 т/год, из-за отсутствия возможности перерабатывать или передавать эти отходы на переработку предприятия вынуждены много лет хранить их на своей территории. На начало 2010 г. на промышленных объектах Республики Беларусь находилось около 5 тыс. т отходов гальванических производств, а на конец 2010 г. – 5,8 тыс. т.

На предприятиях Брестской области имеется 4 объекта (резервуар, емкость, контейнер или площадка) хранения и захоронения собственных отходов производства, в Гомельской – 2, Минской – 5, Могилевской – 1, в городе Минске – 1.

В 2010 г. 57,9 % образовавшихся гальванических отходов использовано, передано или реализовано (таблица 2). Осадок очистных сооружений гальванических производств (код отхода 5112000) и шламы, содержащие олово и медь (5111200) используются, передаются, реализуются в количестве, превышающем их ежегодное образование, что свидетельствует о включении в оборот частично отходов, которые были накоплены за предыдущие годы. Полностью используется, передается, реализуется шлам, содержащий свинец и олово (5111100).

Таблица 2 – Количество использованных отходов

Наименование отхода	Использовано, передано, реализовано	
	т	% от образующегося количества
Осадок из отстойников после реагентной обработки (5111900)	4	0,7
Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств (5112100)	154,26	15,3
Осадок очистных сооружений гальванических производств (5112000)	2271,49	102,6
Осадок из отстойников электрокоагуляционной очистки (5111800)	13,3	2,3
Смесь гальванических шламов (5112300)	1452,41	68,0
Шлам, содержащий свинец и олово (5111100)	0,01	100,0
Шлам цинксодержащий (5110500)	0,16	6,8
Шламы, содержащие олово и медь (5111200)	0,18	163,6
Шламы, содержащие гидроксиды свинца, никеля и кадмия (5111400)	0,54	81,8
Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств, перемешанный опилками (5112101)	20,5	11,1
Шламы медьсодержащие (5110400)	0,19	67,9

Перечень объектов по использованию отходов гальванических производств приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Перечень объектов по использованию отходов гальванических производств

Код отхода	Наименование отхода	Наименование объекта
5111800	Осадки из отстойников электрокоагуляционной очистки	Участок изготовления минеральных добавок, ПЧУП "Катпромстрой", Коханово, Витебская обл.
5111900	Осадки из отстойников после реагентной обработки	
5112000	Осадки очистных сооружений гальванических производств	Цех по производству керамзита, Петриковский керамзитовый завод ОАО "Гомельский ДСК", г.Гомель
		Переработка осадков сточных вод очистных сооружений гальванических производств, РУП "Минский тракторный завод", г.Минск
		Участок изготовления минеральных добавок, ПЧУП "Катпромстрой", Коханово, Витебская обл.
		ЧПУП «Силикатный завод», г. Бобруйск, Могилевская обл.

Код отхода	Наименование отхода	Наименование объекта
5112100	Обезвоженный осадок очистных сооружений гальванических производств	Участок изготовления минеральных добавок, ПЧУП "Катпромстрой", Коханово, Витебская обл.

На указанных объектах гальванические отходы перерабатываются с получением минеральных добавок, керамзита и пр.

Перечень объектов по обезвреживанию отходов гальванических производств приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Перечень объектов по обезвреживанию отходов гальванических производств

Код отхода	Наименование отхода	Наименование объекта
5110200	Шламы гальванические, содержащие хром шестивалентный	СП ОАО "Брестгазоаппарат", г. Брест
5110400	Шламы гальванические медьсодержащие	Очистные сооружения участка гальванопокрытий цеха светотехники, ЗАО "Каскад" г. Лида, Гродненская обл.
5112000	Осадки очистных сооружений гальванических производств	Локальные очистные сооружения, ОАО "Брестский электромеханический завод", г. Брест

Из данных таблиц 3 и 4 видно, что использованием и обезвреживанием отходов гальванического производства занимается незначительная часть предприятий, а с учетом все возрастающего количества ежегодно образующихся и уже накопленных токсичных отходов гальванического производства проблема обращения с гальваношламами и осадками сточных вод требует неотлагательного решения в масштабах всей страны.

Анализ существующей практики обращения с отходами гальванического производства показывает, что отработанные технологические растворы и в некоторых случаях гальваношламы вместе с промывными водами подаются на очистные сооружения. Подача этих отходов на очистку увеличивает эксплуатационные расходы и количество осадков. Образующиеся осадки характеризуются многокомпонентным элементным и фазовым составом. При отсутствии отдельного сбора гальваношламов в наибольшем количестве образуются такие отходы, как смесь гальванических шламов.

Такая схема сбора отходов существенно ограничивает выбор вариантов их использования. Поэтому в настоящее время основные уси-

лия сосредоточены на разработке технологических решений по использованию отходов в производстве бетонов и асфальтобетонов, цемента, керамических изделий (керамического кирпича, черепицы, керамзита и т.п.). При этом отходы гальванического производства являются практически инертным (в лучшем случае малоактивным) наполнителем и потенциально ценные компоненты выводятся из оборота, создавая определенные проблемы с экологической безопасностью полученных изделий и материалов.

Гораздо в меньшем количестве образуются и хранятся на предприятиях отходы, которые по своему составу пригодны для использования при производстве материалов и продуктов, свойства которых определяются компонентами, которые входят в состав отходов. К таким продуктам относятся пигменты и красящие добавки, катализаторы, сорбенты, легирующие компоненты в сталеплавильном производстве.

Можно констатировать, что существующая система обращения с отходами гальванического производства создает условия, при которых предприятию невыгодно обеспечивать отдельный сбор гальваношламов, обрабатывать отработанные технологические растворы с целью подготовки к использованию.

Учитывая то, металлы, входящие в состав отходов гальванического производства, представляют собой ценные вторичные материальные ресурсы, необходимо разработать и реализовать программу (план действий), направленную на максимальное вовлечение их в хозяйственный оборот. Решение этой задачи возможно в том случае, если будут соблюдены определенные требования к составу и агрегатному состоянию, дисперсному составу, однородности.

Для решения проблемы отходов гальванического производства в Беларуси необходимо выполнить комплекс мероприятий по следующим направлениям.

- 1 Классифицировать осадки и гальваношламы по содержанию ценных компонентов и направлениям переработки.

- 2 Провести инвентаризацию отходов гальванического производства для условий отдельного сбора с определением потенциального количества вторичного сырья по направлениям использования.

- 3 Разработать серию технических условий, содержащих требования к осадкам и шламам, используемым в качестве вторичного сырья, по отдельным направлениям (производство керамического кирпича, черепицы, керамзита, глазурных покрытий, пигментов, металлических концентратов и микроэлементов и др.).

4 Разработать типовые технологические регламенты подготовки гальваношламов к использованию и хранению.

5 Разработать типовые процессы обработки отработанных технологических растворов с целью концентрирования и подготовки к использованию.

6 Разработать инструкцию по отдельному сбору и хранению отходов гальванического производства, исключить сброс гальваношламов и отработанных гальванических растворов на очистку совместно с промывными водами.

7 Рассматривать отходы гальванического производства, отвечающие установленным требованиям, как ценное вторичное сырье, для которого применяется нулевая ставка налога за хранение.

8 Определить порядок учета отходов гальванического производства. Определить объекты (предприятия), которые будут производить прием отходов для хранения и подготовки к использованию.

ЛИТЕРАТУРА

1 www.minpriroda.by. Официальный сайт. Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь

2 Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь 08.11.2007 № 85 в редакции постановления Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь 30.06.2009 № 48.

УДК 539.16

Л.С. Ещенко, проф., д-р техн. наук; Е.В. Махрова, магистрант
(БГТУ, г. Минск)

О КРИТЕРИЯХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПИГМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

Проблема утилизации осадков (шламов), образующихся в процессе очистки промстоков гальванических производств, приобретает особую актуальность. Неорганизованное складирование данных отходов приводит к повсеместному загрязнению гидросферы и земельных ресурсов токсичными веществами-ионами тяжелых металлов. Гальваношламы сильно отличаются, по содержанию соединений металлов, таких как Fe, Cu, Cr, Zn, Ti, Na, K, Ni, Co, Cd вследствие различных методов гальванотехники, очистки сточных вод, количества и типа нейтрализующих агентов (известковое молоко, кальцинированная,

каустическая сода, ферриферрогидрозоль), что осложняет их целенаправленную переработку на продукты технического назначения.

Одним из направлений утилизации гальваношламов является их термическая переработка на пигментные материалы, в первую очередь, для строительной промышленности. Известно, что на основе гальваношламов могут быть получены следующие пигменты: коричневые, красно-коричневые с техническими характеристиками на уровне характеристик природного пигмента – железного сурика, синтетического красного – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, зеленые, зелено-коричневые, антикоррозионные пигментные материалы в виде фосфатных и ферритных соединений. Обобщение и анализ результатов исследований в области переработки гальваношламов на пигментные материалы показывает, что, несмотря на их многочисленность, не существует единого подхода к решению проблемы утилизации гальваношламов, к получению на их основе пигментных материалов с комплексом требуемых физико-химических и эксплуатационных свойств.

В данной работе предпринята попытка определить основные критерии, определяющие состав и свойства пигментных материалов, получаемых термической обработкой осадков, образующихся при различных методах и условиях очистки сточных вод гальванических производств. На основании ряда экспериментальных данных выделены следующие критерии:

- химическое соответствие, определяемое содержанием в осадке железа, в пересчете на Fe_2O_3 , и мольным соотношением компонентов: $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CaO}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3:(\text{MeO}+\text{Me}_2\text{O}_3)$, где Me – двух- или трехвалентный металл; $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{ZnO}) : \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{A}$ – анион SO_4^{2-} , CO_3^{2-} в исходных осадках гальваношламов.

- фазовое соответствие, которое характеризует фазовый состав продуктов термообработки гальваношламов, зависящий от мольного соотношения в нем $\text{H}_2\text{O}:(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Me}_2\text{O}_3)$ и определяет их пигментные свойства

- текстурное соответствие, определяемое пористостью, размером и формой частиц продуктов термообработки и обуславливающее малярно-технические характеристики пигментного материала.

Химическое соответствие. Данное соответствие характеризуется рядом критериев и служит основой для выбора направления переработки шламов на пигментные материалы различного целевого назначения, в частности железосодержащие коричневые, красно-коричневые пигменты, пигменты-наполнители, антикоррозионные пигменты (таблица 1). Для переработки шламов на коричневые и красно-коричневые пигменты, содержание Fe_2O_3 в сухом шламе

должно быть не менее 50 мас. %. при этом соотношение оксидов железа к другим компонентам находится в пределах, указанных в таблице 1.

Таблица 1 – Тип пигментных материалов в зависимости от состава гальваношламов

Получаемый продукт	Мольное соотношение компонентов в шламе					Шлам, соответствующий указанным соотношениям
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$	$(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}) : \text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : (\text{MeO} + \text{Me}_2\text{O}_3)$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : (\text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$	
1 Коричневый и красно-коричневый железосодержащие пигменты	1:(0,1-0,2)	1:(0,3-0,4)	1:(0,1-0,3)	1:(0,1-0,2)	1:(0,2-0,3)	Гетеро- и электрокоагуляционный
2 Желто-коричневые, светло-коричневые, оранжево-красные и красно-коричневые пигменты-наполнители	1:(4,0-6,0)	1:(0,3-0,7)	1:(1,5-2,0)	1:(3,5-5,5)	1:(0,2-0,6)	Железо-кальцевый
3 Антикоррозионный железцинкфосфатный пигмент	1:(0,5-0,8)	1:(0,7-0,9)	1:(0,1-0,2)	1:(0-0,2)	1:(1,5-2,0)	Железо-цинкфосфатный

Существенное влияние на цвет получаемых железосодержащих пигментов оказывает содержание в его составе соединений: хрома, никеля, меди, являющихся сильными хромофорами. В связи с этим, увеличение в шламе соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 : (\text{MeO} + \text{Me}_2\text{O}_3)$ свыше 25 приводит к образованию продуктов темно-коричневого цвета. Исходя из химического состава, для получения коричневого и красно-коричневого пигментов, обладающих чистотой и яркостью цвета, могут служить осадки, образующиеся при гетеро- и электрокоагуляционной очистке сточных вод, в которых мольное соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : (\text{MeO} + \text{Me}_2\text{O}_3)$, как правило, соответствует 1:(0,1-0,3).

Пигменты-наполнители характеризуются относительно низким содержанием хромофоров, в частности железа, и, следовательно, менее интенсивной окраской. Для железосодержащих пигментов-наполнителей, содержание Fe_2O_3 в их составе должно быть в пределах 15-25 мас. %. При этом основным фактором, определяющим целесо-

образность переработки шлама на пигменты-наполнители, является мольное соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{A}$. С увеличением в составе шлама соединений кальция продукты его термообработки характеризуются более низкой яркостью цвета. В таблице 1 указаны соотношения, при которых возможно получение пигментов-наполнителей с требуемыми техническими характеристиками. Данные требования соответствуют железокальциевому шламу, образующемуся при реагентной очистке сточных вод известковым молоком. Пигмент-наполнитель на основе железокальциевого шлама может быть использован в качестве наполнителя с одновременным окрашиванием изделий и материалов различного назначения, бумаги, резино-технических изделий, строительных материалов. Пигмент-наполнитель, содержащий железокальций сульфат соединения, преимущественно может применяться в производстве изделий, контакт которых с водой ограничен или отсутствует.

Шлам с высоким содержанием P_2O_5 может служить основой для получения фосфатного антикоррозионного пигмента. При этом определяющим критерием является соотношение $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{ZnO}):\text{P}_2\text{O}_5$ в шламе. Из представленных в таблице 1 данных следует, что получение антикоррозионного пигмента может быть осуществлено на основе железоцинкфосфатного шлама, образующегося при очистке растворов фосфатирования.

Фазовое соответствие служит основой для создания на основе гальваношламов пигментных материалов заданной цветовой гаммы. Известно, что соединения с одинаковым химическим составом могут различаться по цвету, показателю преломления, плотности и т.д. Например, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет насыщенный коричневый цвет, а $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – красный. Многие фазовые переходы оксидов металлов происходят в результате полного или частичного отщепления структурных ОН-групп, координированных катионом. Так, например, переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляется только при соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 0$. Поэтому критерием, характеризующим наличие той или иной фазы фазовый состав, может быть соотношение $\text{H}_2\text{O}:(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Me}_2\text{O}_3)$. Так, пигмент-наполнитель на основе железокальциевого шлама, полученный при 200°C имеет желто-коричневый цвет и содержит в своем составе до 6 моль H_2O на 1 моль Fe_2O_3 , при этом соединения железа в составе продукта находятся в рентгеноаморфном состоянии. При соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3=0,1-0,5$ продукт приобретает коричневый цвет, за счет наличия магемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в составе которого имеются гидроксильные группы. При полном их отщеплении кристаллизуется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и продукты приобретают красный оттенок.

Текстурное соответствие имеет особенно важное значение для пигментов, используемых в лакокрасочной промышленности, поскольку одним из критериев оценки малярно-технических показателей (укрывистость, маслосъемность) является характер пористой структуры, размер и форма частиц, удельная поверхность. Широко применяемые пигменты и пигменты-наполнители являются, как правило, полидисперсными материалами, при этом у большинства из них, средний размер частиц лежит в пределах 0,2-10,0 мкм, величина удельной поверхности составляет 60-200 м²/г. Частицы пигментных материалов могут иметь сферическую, игольчатую, пластинчатую и другие формы. Для продуктов термообработки, получаемых на основе гальваношламов, образующихся при очистке сточных вод электрокоагуляционным методом или с помощью ферриферрогидрозоля, средний размер частиц не превышает 7 мкм, при этом содержание фракции 0-10 мкм составляет более 90 %. Частицы имеют, как правило, шарообразную форму, при этом фактор формы находится в пределах 0,7-0,9. С уменьшением среднего размера частиц увеличивается насыщенность и яркость цвета пигментных материалов и их кроющая способность.

Таким образом, критерии химического, фазового, текстурного соответствия позволяют осуществлять предварительный анализ и оценка направлений переработки гальваношламов на технические материалы; при этом использование названных критериев дает возможность определить тип пигментного материала, получаемого на основе шлама и условия его переработки с целью получения продукта с комплексом требуемых эксплуатационных свойства.

УДК 666.291.5

И.В. Пищ, проф., д-р техн. наук;
Гвоздева Н.А., доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Технический прогресс неразрывно связан с возрастающим действием техногенных веществ на окружающую среду, в результате чего происходит усиление коррозионной активности атмосферы, водной среды, почвы. Поэтому защита сооружений, техники, изделий из металлов является актуальной задачей. Одним из наиболее надежных и относительно дешевых способов антикоррозионной защиты является

нанесение лакокрасочных покрытий. При окрашивании металлических изделий основную противокоррозионную функцию выполняет грунтовочный слой, защитное действие которого определяется природой компонентов лакокрасочного материала (ЛКМ), который представляет собой многокомпонентные композиции, содержащие пленкообразователи, растворители, пигменты, наполнители и другие добавки, используемые для получения покрытий [1].

Эффективность защитного действия грунтовок определяется их адгезионно-когезионными, диффузионными и электрохимическими свойствами, на которые оказывают влияние все компоненты ЛКМ, в том числе и пигменты, важными характеристиками которых являются укрывистость, коррозионная стойкость, реакция водной вытяжки (рН).

В настоящее время для окраски лакокрасочных материалов используются цинковые белила, диоксид титана, оксид железа (III) (железная слюдка) и др. Однако перечисленные пигменты не обладают высокой химической стойкостью и водоустойчивостью.

Неорганические фосфатные пигменты позволяют обеспечивать лакокрасочным покрытиям высокую химическую и коррозионную стойкость, благодаря диссоциации фосфатов под действием воды, проникающей в покрытие с образованием комплексной кислоты, которая реагирует с ионами железа на анодных участках. При этом на стальной поверхности образуются стабильные, прочно удерживаемые комплексные ингибиторы коррозии [2].

Принципиальным отличием предлагаемых фосфорсодержащих пигментов является их структура, полученная на основе твердофазных реакций. Кристаллическая структура таких пигментов представлена не только окрашенными фосфатами, но и другими химически стойкими фазами.

В качестве кристаллических решеток-акцепторов при синтезе пигментов используются шпинель первого и второго типа, гранат и др. При включении в решетку указанных минералов ионов переходных металлов (Cr, Fe, Ni, Co, Mn и др.) они приобретают характерную окраску, которая обусловлена поглощением света, либо за счет d-d-переходов электронов, либо за счет переноса заряда. Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах (1100-1300°C) в присутствии минерализаторов (H_3BO_3 , NaF, CaF_2).

Целью данной работы является разработка способов направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования для синтеза пигментов структуры граната $3\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ при замене SiO_2 на P_2O_5 , которые позволят повысить коэффициент отражения света,

термическую и химическую стойкостью и установить взаимосвязь температурно-временных параметров синтеза, содержания вводимого минерализатора с количеством формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих насыщенную окраску и широкую цветовую гамму пигментов.

Минерализаторы оказывают существенное влияние, как на кристаллическую решетку синтезируемого материала, так и цвет пигментов. Действие минерализаторов направлено на формирование жидкой фазы, которая расшатывает кристаллическую решетку, приводя ее в активное состояние. Известно [3], что реакционная способность расплава резко возрастает при введении легкополяризуемых ионов вводимых различными компонентами. Формирующаяся при этом стекловидная фаза, становится более подвижной и способствует раннему завершению процессов не только фазообразования, но и получения новых цветонесущих фаз. Установлено, что при введении в состав масс минерализаторов в количестве 2,5-5 мас.% температура синтеза пигментов снижается на 50-100°C.

Синтез пигментов осуществлялся в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (SiO_2) на основе технического глинозема (Al_2O_3) и оксида магния, с использованием 65%-ной ортофосфорной кислоты. Дополнительно в состав масс вводили следующие компоненты: минерализатор (H_3BO_3), оксиды-хромофоры (CoO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3). Порошки исходных компонентов подвергались тщательному совместному измельчению и перемешиванию. Подготовленные образцы обжигали в электрической печи при температурах 1100 – 1150-1200°C с выдержкой температуре 1 ч.

В ходе эксперимента производили эквимолекулярное замещение оксидов MgO и Al_2O_3 на оксиды-хромофоры, а также частичное и полное замещение SiO_2 на P_2O_5 .

В результате проведения эксперимента были получены пигменты широкой цветовой гаммы: светло-зеленого, зеленого, желтого, коричневого, серого, голубого и синего, коричнево-красного цветов. Синтезированные керамические пигменты характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской. Выявлено, что оптимальная температура синтеза 1100°C, при которой получены пигменты с яркой и насыщенной окраской. Для оптимальных составов были определены координаты цветности, доминирующая длина волны и насыщенность цвета пигментов (таблица 1).

В зависимости от вида используемого хромофора пигменты имели окраску различных цветов. Синий и голубой цвет полученных кобальтсодержащих пигментов обусловлен присутствием ионов ко-

бальта, находящихся в тетраэдрическом поле ионов кислорода и наличием образовавшейся цветонесущей фазы пирофосфата кобальта.

Таблица 1 – Цветовая характеристика пигментов оптимальных составов

Ион-хромофор	Координаты цветности			Длина волны, нм	Насыщенность цвета, %	Цвет пигмента
	X	Y	Z			
Co ²⁺	0,32	0,31	0,36	485	32	синий
Ni ²⁺	0,38	0,36	0,24	580	18	желтый
Cr ³⁺	0,35	0,41	0,23	543	56	зеленый
Fe ³⁺	0,34	0,39	0,26	590	28	бледно-красный

Окраска синтезированных желтых никельсодержащих пигментов, вероятно, обусловлена тетраэдрической координацией иона никеля (II). Кроме NiO, в образцах синтезированных пигментов присутствует ортофосфат никеля, который окрашивает пигмент в желтый цвет. Пигменты, окрашенные оксидом железа (III), характеризуются коричневым цветом. Окраска, вызываемая Fe₂O₃, зависит не только от концентрации, но и от равновесия между комплексами железа, имеющими различную координацию, также от температуры синтеза, т.к. при синтезе фосфорсодержащих пигментов с хромофорами NiO и Fe₂O₃ при увеличении температуры синтеза в некоторых составах происходит обесцвечивание пигмента, вследствие образования фосфатов переходных металлов, которые при более высокой температуре обесцвечиваются.

По данным рентгенофазового анализа, кристаллическая фаза синтезированных пигментов представлена шпинелью состава CoAl₂O₄, NiAl₂O₄, MgAl₂O₄, также присутствуют оксиды кобальта, никеля и хрома. Также на рентгенограммах присутствуют ортофосфаты магния и алюминия, а также ортофосфаты и пирофосфаты переходных металлов, количество которых повышается при увеличении температуры синтеза. По мере увеличения температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов шпинели и снижение интенсивности пиков, принадлежащих оксидам переходных металлов, что связано с протеканием процессов фазообразования.

Установлено положительное влияние минерализатора H₃BO₃ на цветовые характеристики синтезированных пигментов. При введении минерализатора в состав пигментной массы происходит усиление насыщенности окраски пигментов на 10-12 %, что подтверждается увеличением значений интенсивности отражения пигментов снижении температуры их синтеза на 80-100 °С.

Установлено, что пигменты, синтезированные на основе указанной системы, обладают высокой химической стойкостью к растворам 20 %-ного NaOH 97,6 – 97,9 % и к 98%-ной H₂SO₄ 98,1-98,4 %.

Значения pH водных вытяжек оптимальных составов пигментов составляют 8,1-11.

Из выше изложенного можно сделать вывод, что полученные пигменты могут быть испытаны в лакокрасочных материалах при приготовлении грунтовок и эмалей, позволяющих улучшить антикоррозионные свойства покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1 Карякина, М.И. Технология полимерных покрытий / М.И. Карякина, В.Н. Попцов. – М.: Химия, 1983. – 336 с.

2 Дринберг, А.С. Антикоррозионные грунтовки / А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко, Т.В. Калининская. – СПб.: НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006. – 168 с.

3 Пищ, И.В. Керамические пигменты / И.В. Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.

УДК 621.35

В.В. Поплавский, В.Г. Матыс, Т.С. Стельмах
(БГТУ, г. Минск)

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время одной из важнейших задач в сфере промышленного производства является создание экологически чистых технологий. Гальванические технологии нанесения функциональных и декоративных покрытий из таких металлов, как хром, кадмий, никель являются одними из наиболее экологически грязных. В качестве альтернативы предлагаются так называемые «сухие» методы нанесения покрытий, в частности вакуумное осаждение металлов [1]. Однако исследований и разработок в этом направлении мало.

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

подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Получаемые покрытия отличаются повышенной адгезией к подложке по сравнению с покрытиями, полученными вакуумным осаждением металлов [2, 3].

В качестве подложек выбраны следующие материалы: углеродистая сталь Ст 3, нержавеющая сталь 1Х18Н9Т, алюминий марки А7 и алюминиевый сплав марки Д16 (дюраль). Образцы представляли собой прямоугольные пластинки размером примерно 25×5 мм толщиной 0,25 мм (для алюминия), 0,5 мм (для сплава марки Д16), 1,5 мм (для стали Ст3), 0,8 мм (для нержавеющей стали). В качестве осаждаемых металлов использовались цинк, цирконий, хром и молибден.

Предварительная подготовка образцов включала механическую полировку подложек с использованием абразивной полировальной пасты «Полихим-ЭКО-ГОИ» ППМК-ЛР, промывку и обезжиривание в этаноле.

Формирование покрытий осуществлялось при ускорении ассилирующих ионов металлов напряжением 10 кВ с частотой следования импульсов 50 Гц. В рабочей камере поддерживался вакуум 10^{-2} Па. Содержание осажденных металлов в покрытиях составляет $\sim 1\cdot 3\cdot 10^{16}$ см⁻², толщина легированного слоя ~ 100 нм.

Испытания на коррозионную устойчивость проводились электрохимическим методом поляризационных кривых в стандартной трехэлектродной ячейке. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, а противозлектродом – платиновая проволока. В качестве коррозионной среды использовался 3%-ый раствор NaCl. Перед снятием поляризационных кривых образцы выдерживались в растворе без поляризации в течение 10-20 мин. При этом фиксировалась зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени. Начальное значение потенциала поляризации выбиралось на 300 мВ катоднее потенциала разомкнутой цепи. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 0,2 мВ/с. Поляризация электродов прекращалась после достижения анодной плотности тока ~ 40 мА/см².

Алюминий и его сплавы, а также нержавеющая сталь в растворе NaCl подвергаются питтинговой коррозии (рисунок 1), тогда как углеродистая сталь Ст3 – сплошной коррозии. После осаждения металлических покрытий на данные подложки характер коррозионных поражений не изменился.

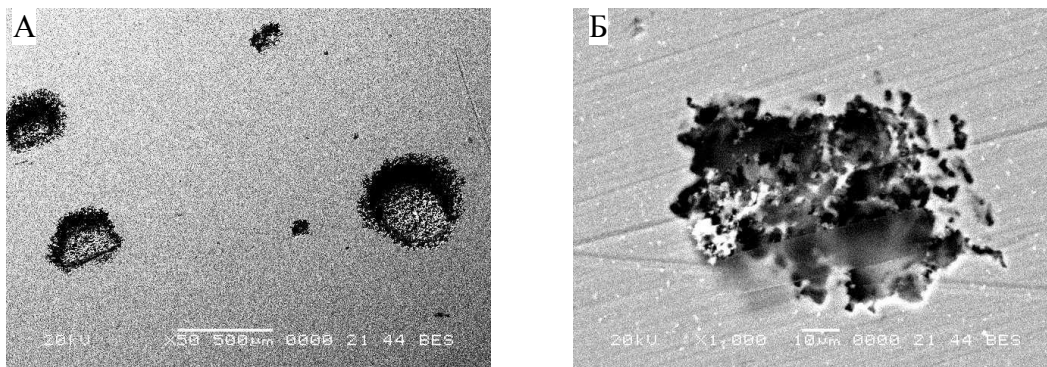
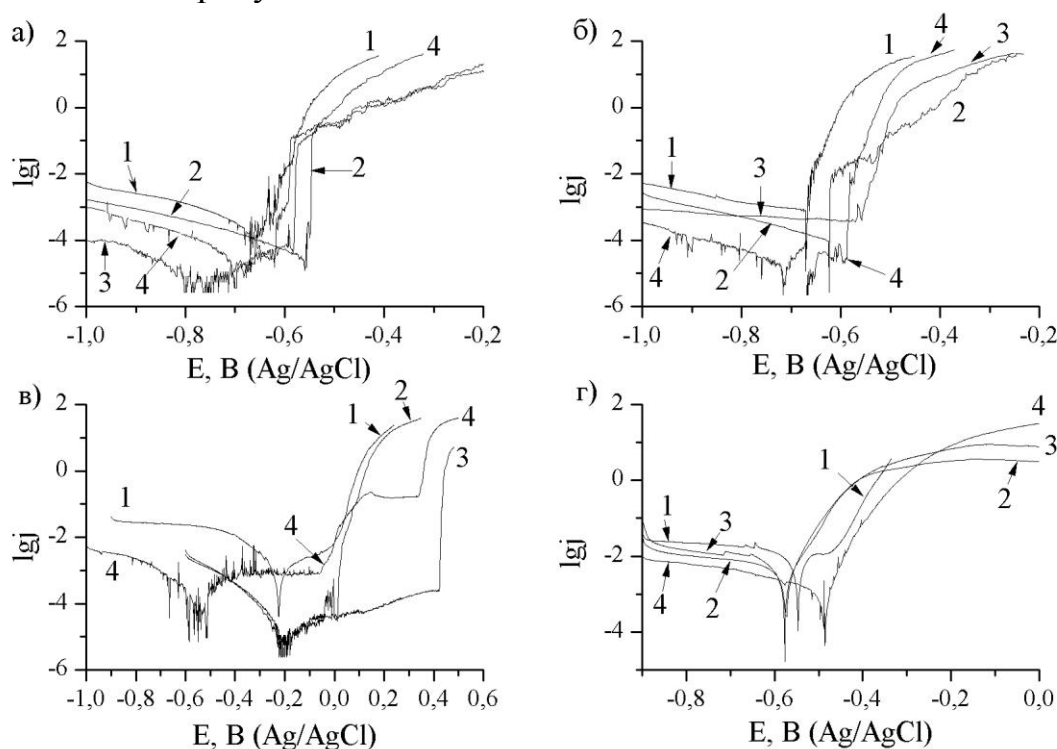


Рисунок 1 - СЭМ-изображения поверхности Al после коррозионных испытаний

Поляризационные кривые для исследованных образцов представлены на рисунке 2.



1 – немодифицированная подложка; 2 – Cr; 3 – Mo; 4 – Zn.

Рисунок 2 - Поляризационные кривые в 3%-ом растворе NaCl при скорости развертки потенциала 0,2 мВ/с для подложек из Al (а), алюминиевого сплава Д16 (б), нержавеющей стали 1Х18Р9Т (в) и углеродистой стали Ст3 (г)

Для всех образцов, содержащих осажденные металлы, токи на катодных участках поляризационных кривых соответствующих реакции выделения водорода меньше чем на исходных немодифицированных образцах. Осаждение Cr, Mo, Zn и Zr приводит к подавлению катодного процесса восстановления водорода и к снижению коррозион-

ного тока по сравнению с немодифицированными образцами (таблица). Наибольший эффект в снижении коррозионного тока для подложки из Al наблюдалось в случае осаждения Mo, для Д16 – Zn, для нержавеющей стали – Cr, для стали Ст3 – Zn. Основной причиной снижения коррозионного тока после осаждения металла следует считать физические процессы взаимодействия осаждаемых ионов металлов с поверхностью приводящие к аморфизации поверхности и подавлению катодной реакции выделения водорода.

Таблица - Коррозионные потенциалы и токи, а также потенциалы питтингообразования для исследованных образцов

№ образца	Образец	$E_{\text{corr}}, \text{В}$	$j_{\text{corr}}, \text{мА/см}^2$	$E_{\text{пт}}, \text{В}$
1	Al	-0,65	$1,6 \cdot 10^{-4}$	-0,65
2	Cr\Al	-0,56	$6,3 \cdot 10^{-5}$	-0,55
3	Mo\Al	-0,75	$4,0 \cdot 10^{-6}$	-0,59
4	Zn\Al	-0,69	$2,0 \cdot 10^{-5}$	-0,58
5	Zr\Al	-0,71	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-0,7
6	Д16	-0,67	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-0,67
7	Cr\Д16	-0,62	$1,12 \cdot 10^{-4}$	-0,62
8	Mo\Д16	-0,56	$3,5 \cdot 10^{-4}$	-0,56
9	Zn\Д16	-0,72	$1,6 \cdot 10^{-5}$	-0,59
10	Zr\Д16	-0,54	$6,3 \cdot 10^{-4}$	-0,54
11	1Х18Н9Т	-0,21	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,05
12	Cr\1Х18Н9Т	-0,22	$5,97 \cdot 10^{-6}$	0,02
13	Mo\1Х18Н9Т	-0,19	$7,8 \cdot 10^{-6}$	0,43
14	Zn\1Х18Н9Т	-0,55	$3,2 \cdot 10^{-5}$	-0,05 и 0,34
15	Ст3	-0,55	$1,0 \cdot 10^{-2}$	
16	Cr\Ст3	-0,57	$5,6 \cdot 10^{-3}$	
17	Mo\Ст3	-0,56	$6,3 \cdot 10^{-3}$	
18	Zn\Ст3	-0,47	$2,5 \cdot 10^{-3}$	
19	Zr\Ст3	-0,61	$5,0 \cdot 10^{-3}$	

Для большинства образцов на основе Al и сплава Д16 потенциал питтингообразования совпадает с коррозионным потенциалом (таблица). Осаждение Mo, Cr и Zn на алюминий и сплав Д16 приводит к смещению потенциала питтингообразования в анодную область на 50-100 мВ (рисунок 2, таблица).

Поляризационные кривые для образцов на основе нержавеющей стали имеют четко выраженные области пассивации, причем для образца модифицированного Zn (кривая 4 на рисунке 2, в), имеется две области пассивации. Потенциал питтингообразования для образцов на основе нержавеющей стали лежит либо в области потенциалов ~0–0,1 В, либо 0,3–0,4 В (рисунок 2, в).

Анализируя влияние осажденных металлов на потенциал питтингообразования можно отметить, что осаждения Mo и Zn часто смещает потенциал питтингообразования в анодную область.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ion-beam-assisted deposition of aluminium and aluminium alloy coatings for corrosion protection / B.Enders [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 1995. – Vol. 74–75, № 1-3. – P. 959–965.

2 Adhesive and corrosion-resistant zirconium oxide coatings on stainless steel prepared by ion beam assisted deposition / H. Hasuyama [et al.] // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. – 1997. – Vol. 127–128. – P. 827–831.

3 Navinsek B., Panjan P., Milosev I. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes // Surface and Coatings Technology, 1999, Vol. 116-119, P. 476-487.

УДК 669.58

В.М. Константинов, И.А. Булойчик, Д.В. Гегеня
(БНТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧИСТОТЫ НАСЫЩАЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ДИФФУЗИОННО ОЦИНКОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Важную роль в решении задачи по повышению срока службы металлопродукции играют защитные покрытия, использование которых позволяет увеличить стойкость и долговечность стальных изделий и является одним из эффективных путей снижения потерь металла от коррозии. Из металлических покрытий в мировой практике наиболее широко применяют цинковые. В настоящее время на предприятиях Республики Беларусь широко применяются гальванический метод цинкования, а также цинкование в расплавленном цинке, хотя их нельзя признать самыми эффективными и экологически безопасными [1]. В связи с возрастанием значения экологического фактора используемых процессов, полная или частичная замена данных методов цинкования другими является важной и актуальной задачей. Следует заметить, что каждый метод цинкования, в связи с определенным комплексом свойств получаемых покрытий, а также с конфигурацией обрабатываемых изделий имеет свою область применения.

Наименее экологичным этапом нанесения защитных цинковых покрытий является подготовка поверхности изделий к цинкованию

(обезжиривание, промывка, травление, флюсование) [2]. Так же подготовка поверхности существенно влияет на конечную стоимость оцинкованных изделий.

Решением данной проблемы является способ диффузионного цинкования в динамической среде с восстановительной атмосферой.

При данном способе диффузионного цинкования допускается:

а) наличие продуктов коррозии основного металла до 30% поверхности детали, с условием равномерного их распределения и малой толщины;

б) наличие на поверхности детали тонкого видимого слоя смазки или эмульсии после механической обработки;

в) наличие пыли на сухих деталях.

Не допускается наличие продуктов коррозии на резьбовых соединениях и в мелких пазах.

На рисунке 1 представлена зависимость коррозионной стойкости диффузионно оцинкованных образцов от количества продуктов коррозии на поверхности обрабатываемых изделий.

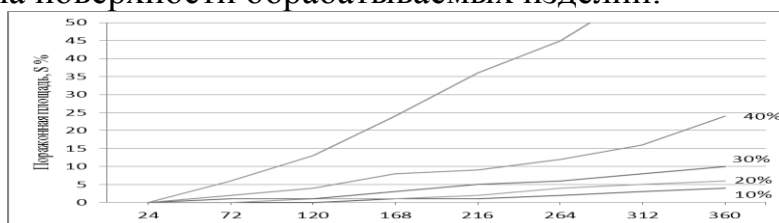


Рисунок 1 – Коррозионная стойкость образцов в условиях периодического погружения в раствор NaCl после 360 ч. испытаний, в зависимости от содержания продуктов коррозии на поверхности обрабатываемых образцов.

Коррозионная стойкость при наличии продуктов коррозии основного металла 10% поверхности детали не отличается от коррозионной стойкости очищенной детали. Из рисунка 1 видно, что получение равномерного диффузионного слоя без предварительной очистки возможно при наличии продуктов коррозии основного металла до 30% поверхности детали. При наличии на поверхности детали тонкого видимого слоя смазки или эмульсии наблюдается неравномерная расцветка цинкового покрытия (рисунок 2). Различий в толщине и коррозионной стойкости между темными и светлыми пятнами диффузионного слоя не выявлено. При последующей покраске деталей или при отсутствии необходимости получения определенных декоративных свойств полученная пятнистость не является отрицательным свойством данного вида покрытий.



Рисунок 2 – Пятнистость на детали подвергнутой диффузионному цинкованию без предварительной очистки тонкого видимого слоя смазки после механической обработки

Цинкование проводили во вращающемся контейнере при температуре 420 °С и различном количестве продуктов коррозии на насыщаемой поверхности. Время выдержки 60 мин, т.к. при увеличении времени ХТО, свыше 60 мин процесс цинкования шел неустойчиво и наблюдалось спекание насыщающей смеси. Толщина диффузионного слоя на всех образцах составляла 15 ± 1 мкм.

Микротвердость полученных диффузионных слоев находилась в пределах 3900-4170 МПа, что позволяет судить о присутствии δ -фазы по всей толщине диффузионного слоя [2].

Следует отметить, что указанные значения толщины и микротвердоси диффузионного слоя относится к образцам с видимыми следами смазки и предварительной загрязнённостью продуктами коррозии до 30 %. Таким образом предлагаемая технология термодиффузионного цинкования с использованием восстановительных атмосфер позволяет существенно снизить затраты на предварительную обработку изделий, что существенно сократит общее время ХТО. Полученные данные будут полезны при разработке альтернативных процессов цинкования, а так же понизят требования к качеству насыщаемых поверхностей при процессе термодиффузионного цинкования.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ворошнин, Л.Г. Теория и технология химико-термической обработки/ Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин. – Минск: Новое знание, 2010. – 304 с.
- 2 Проскуркин, Е.В. Диффузионные цинковые покрытия/ Е.В. Проскуркин, Н.С. Горбунов. – Москва: Металлургия 1972. – 248 с.

УДК 629.621.432.691.9.048.4

Н.М. Чигринова, д-р техн. наук, проф.; В.Е. Чигринов (БНТУ, г. Минск)
А.А. Радченко, канд. техн. наук, С.И. Ловыгин, Г.С. Курилина
(ОХП ИСЗП ГНУ «Институт порошковой металлургии», г. Минск)

ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ДЕКОРАТИВНО-ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

В данной работе представлены результаты исследования влияния технологических параметров процесса АМДО, в частности, состава и электрохимической активности электролита на интенсивность цветовой гаммы декоративно-износостойких покрытий, формируемых на поверхности алюминиевых сплавов, предназначенных для изготовления деталей из литейных и деформируемых алюминиевых сплавов, работающих в условиях интенсивного износа и термоциклирования.

Введение и постановка проблемы

Разработка новых экологически чистых технологий нанесения высокоэффективных и надежных покрытий для защиты и упрочнения металлических изделий является одной из самых актуальных задач современной науки и техники в связи с ужесточением условий эксплуатации и соответственным повышением требований к конструкционным материалам.

Ряд деталей ответственного назначения, в частности автомобильные антиблокировочные системы (АБС), представляющие собой комплекс механических и электронных устройств, предназначенных для предотвращения блокировки колес транспортного средства при торможении, размещенные в алюминиевом кожухе и расположенные в тормозной системе автомобиля, при эксплуатации подвергаются воздействию химических реагентов, соли, нанесенных на полотно дороги в зимнее время, пыли и грязи, повышенных температур, влажности, обуславливающих появление на рабочих и контактных поверхностях зон интенсивного абразивно-механического и коррозионного износа и нуждаются в применении надежных покрытий, в том числе и различной цветовой гаммы, для предупреждения и минимизации механического износа, появления сколов, царапин и других повреждений, неизбежно возникающих в процессе эксплуатации.

Сегодня известно и успешно эксплуатируется множество различных технологий создания защитных покрытий – газопламенные, плазменные, ионно-плазменные методы, лазерная обработка, воздействие на поверхность сильнотоковыми электронными пучками, механическое легирование, твердого хромирования.

Каждый из перечисленных методов имеет свои преимущества и недостатки, определяющие ареал их применимости и свойства создаваемых покрытий.

Так, известно, что с помощью современных, обычно стационарных, высокопроизводительных, но весьма дорогостоящих и энергоемких, требующих создания специальной инфраструктуры, но процессов поверхностного упрочнения – газопламенных, плазменных, ионно-плазменных методов, лазерной обработки, воздействия на поверхность сильнотоковыми электронными пучками и др. [1-3] невозможно непосредственно в процессе упрочнения обеспечить создание покрытий с толщинами и шероховатостью, вписываемыми в диапазон принятых допусков. В большинстве случаев необходима последующая механическая доработка упрочненных или восстановленных данными методами изделий, сопровождаемая дополнительными материальными затратами и часто при этом – опасностью скалывания созданного и, как правило, высоконапряженного покрытия.

При создании гальванических покрытий на обрабатываемой поверхности образуются металлические пленки толщиной от долей мкм до десятых долей мм, наносимой на поверхность путем электролитического осаждения металлов. Рабочий процесс основан на разложении электролита при прохождении через него тока в специальных ваннах — электролизерах. Среди производственных операций особенно вредными являются цинкование, кадмирование, меднение, хромирование, никелирование.

Например, при осуществлении метода хромирования, еще достаточно широко применяемого в ряде промышленных производств, связанных с применением комплексных щелочных растворов металлов и цианистых соединений, в воздух рабочей зоны выделяются пары цианистого водорода и аммиака, а при травлении в кислотах — пары хромового ангидрида, окислов азота, хлористого водорода и серной кислоты. При недостаточной механизации технологического процесса, когда создаются условия непосредственного контакта с вредными веществами, могут наблюдаться поражения кожи (экземы, дерматозы, язвы) и изъязвления слизистой оболочки носа, иногда с прободением хрящевой части перегородки. Токсическое действие оказывают бензин, хлорированные углеводороды и керосин, применяемые для обезжиривания изделий. При механических способах подготовки изделий возможно вредное воздействие пыли. Кроме того, применение электролитического хромирования для восстановления изношенных деталей машин ограничивается глубиной износа. В случаях, когда величина износа достигает 0,7-1,0 мм хромирование становится нерациональным, так

как при большой толщине слоя покрытия продолжительность процесса осаждения велика, а осажденный металл имеет склонность к скалыванию.

Еще одним существенным недостатком таких технологий является сложность подготовки изделий для хромирования: обязательная механическая обработка поверхности (шлифование или полирование); промывка органическими растворителями для удаления жировых загрязнений и протирка тканью; заделка отверстий и изоляция участков поверхности детали, не подлежащих хромированию; необходимость обезжиривания и промывки в воде [4].

При этом в подавляющем большинстве случаев при использовании любого из перечисленных методов существует серьезная проблема непосредственно в процессе упрочнения создать покрытие с толщинами и шероховатостью, вписываемыми в диапазон обозначенных в конструкторской документации допусков. Обычно для этого необходима последующая механическая доработка упрочненных изделий, сопровождаемая дополнительными материальными затратами и, часто при этом, опасностью скалывания созданного и, как правило, высоконапряженного покрытия.

Решение указанных проблем может быть достигнуто за счет применения микроплазмоискровых методов, в частности, анодного микродугового оксидирования (АМДО) с созданием керамикоподобных покрытий. Процесс отличается возможностью низкотемпературного ($t < 80^\circ\text{C}$) упрочнения металлических материалов. К основным преимуществам метода АМДО по сравнению с вышеперечисленными, можно отнести: отсутствие необходимости предварительной подготовки поверхности (электрический разряд производит очистку обрабатываемой поверхности); экологичность и неагрессивность электролитов на основе водных растворов слабых щелочей; возможность получения толстых – до 400 мкм покрытий без применения сложного и экологически вредного холодильного оборудования; высокие микротвердость (до 2500 кг/мм^2) и, соответственно износостойкость покрытий; прочность сцепления с основой; низкая пористость (до 2-3%) получаемых на поверхности алюминиевых сплавов МДО-покрытий, более низкие плотности тока и меньшая продолжительность процесса нанесения покрытий.

К преимуществам данного метода следует отнести также отсутствие необходимости в создании и содержании очистных сооружений для фильтрации кислотно-щелочных и хромсодержащих сточных вод после операций промывки. После нанесения покрытия методом АМДО деталь промывают проточной водой. Не требуется также и при-

менение специальных элементов систем вентиляции, обязательных на гальваническом производстве, например, – вытяжных шкафов, отсасывающих решеток.

Кроме того, выполненными расчетами экономической эффективности при сравнении метода АМДО и применяемого на ОАО «Экран» метода нанесения анодноокисного покрытия с наполнением в хромпике, установлено несомненное преимущество процесса анодного микродугового оксидирования. Так, отсутствуют нормы:

- расхода нерастворимых электродов, т.к. нерастворимым электродом является корпус ванны;

- сменяемость ванн на планируемый период, т.к. электролит, при осуществлении процесса нанесения оксидо-керамических покрытий не требует замены, а лишь регенерируется при выходе показаний pH из диапазона 9,2-9,8 посредством добавления необходимых ингридиентов в количествах, не превышающих 2,5-5 г/л.

Результаты исследования.

Исследовались особенности влияния технологических параметров процесса АМДО на качество и свойства формируемых декоративно-износостойких покрытий на поверхности литейных алюминиевых сплавов, используемых в автомобилестроении.

Микродуговое оксидирование алюминиевых сплавов, осуществляется на серийных установках МДО-2 УВИЕ 440.329.005, содержащих трехфазный источник питания, формирующий импульсы выпрямленного напряжения частотой 150 Гц и амплитудой до 540 В, повышающий трансформатор и силовой блок. Процесс АМДО проводится в электролитической ванне из нержавеющей стали, стенки и дно которой, являются катодом.

Технологические параметры метода АМДО определяют состав, качество и свойства создаваемых декоративно-износостойких покрытий. Наиболее заметное влияние на указанные характеристики оказывает состав электролита.

При выборе состава электролита учитывалось, что в водно-щелочном электролите, в котором осуществляется разработанный нами процесс АМДО, с уменьшением плотности тока в значительной степени повышается пористость внутреннего, износостойкого слоя покрытия, приводя к снижению его защитных функций. Это связано с тем, что при низких плотностях тока, границы образовавшихся кристаллов оксида алюминия не проплавляются.

Однако пористость покрытия практически не зависит от плотности анодного тока, если в электролите имеется жидкое стекло. При наличии в электролите более 5 г/л силиката натрия пористость внут-

ренного слоя резко уменьшается. Этими соображениями и объясняется выбор силикатно-щелочной основы электролита для АМДО алюминиевых сплавов, на поверхности которых требуется создавать функционально-адаптированные к условиям воздействия внешней среды и механического износа покрытия.

Для осуществления направленного микроплазменного синтеза пленок заданного химического состава и кристаллической структуры на аноде при микродуговом окислении обычно используются различные способы управления процессом МДО [5], в частности, химическая интенсификация электролита. Назначение химической интенсификации – свести к возможному минимуму время на формирование покрытий работоспособной толщины (не менее 30 мкм), обеспечив тем самым снижение себестоимости обработки и покрытия.

С этой целью в базовый электролит введены:

- 1) растворимые соли натрия, снижающие вязкость раствора и облегчающие протекание электрохимических процессов в микродуговой фазе [5];
- 2) присадки разнозаряженных полирадикальных частиц в ультрадисперсном состоянии [5];
- 3) индикаторы, оксиды переходных металлов.

Введение в стандартный электролит некоторых растворимых солей металлов приводит к образованию новых химических соединений, которые в комбинации со щелочью способствуют более интенсивному приросту толщины покрытия и повышению его износостойкости

Добавки в раствор полирадикалов с высоким уровнем поверхностной энергии и подвижности, структурируют электролит, приводят к появлению фракталов основных фаз что, в конечном итоге, препятствует взаимодействию кремния с кислородом и исключают процесс желирования (повышения вязкости) электролита. Причем, по мере возрастания продолжительности процесса, возникающие метастабильные образования с высоким уровнем энергии, соединяясь и разрушаясь, мигрируют в растворе и взаимодействуют с другими компонентами, создавая химические соединения с минимальным энергетическим запасом. Кроме того, участвуя в процессах электронного переноса, радикалы ускоряют процессы металлизации, улучшают качество покрытий (мелкокристалличность, прочность, адгезия), изменяют уровень энергетического воздействия на окисляемый объект без принудительного наращивания величин токов и напряжений, обеспечивая тем самым меньшую энергоемкость процесса АМДО.

В качестве разнополярных полирадикалов в работе использовались водные суспензии алмазосодержащей шихты, полученные детонационным синтезом, маркированные как UD-HP, UD-SO и UD-M [6].

Присутствие в растворе индикаторов, оксидов переходных металлов должно обеспечить изменения типового цвета оксидной керамики, формируемой в указанном стандартном растворе.

Для проведения запланированных исследований разработан и опробован ряд различных составов электролитов. Основа электролита – водные растворы слабых щелочей.

Таблица 1 - Электролиты для получения покрытий различной цветовой гаммы

Вещества, добавленные в базовый раствор	Диапазон концентраций, г/ дм ³	Ожидаемая цветовая гамма
CuSO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄	20–40	Белый матовый
KMnO ₄	3-8	Красный
Желтая кровяная соль	10–15	Коричнево-черный с блестками
Кислотный хром сине-черный	0,1–0,5	Матовый
Аммоний молибденовокислый	10–15	Оливково-коричневый
Аммоний молибденовокислый + пятиокись ванадия	2–4	Шоколадный
Метилоранжевый индикатор	0,1–0,5	Равномерно оливковый
ПАН 1- (пиридил -2)-азо-нафтол-2	0,1–0,5	Равномерно серый
Эриохром черный Т	0,1–0,5	Матово-серый
Хромовый темносиний	1–3	Матово-серый
Фенолфталеин	0,1–0,5	Матово-серый
Диметилглиоксим	0,1–0,6	Матово-серый
Оксид хрома (III)	10–12	Матово-серый
Раствор № 3 + оксалат аммония	12–17	Голубой

Декоративные свойства созданных в перечисленных электролитах покрытий оценивали согласно ГОСТ 9.302-88 "Единая система защиты от коррозии и старения (раздел 2)", путем выявления дефектов поверхности внешним осмотром.

Дефектами покрытия считали неравномерность и неоднородность цвета, разрушение покрытия по концам образцов, высокую шероховатость полученных анодно-оксидных покрытий.

В ходе эксперимента было установлено, что цвет анодно-оксидных покрытий зависит от концентрации вводимых в электролит соединений переходных металлов. С увеличением концентрации оттенки покрытий приобретают более темные насыщенные цвета. Например, при увеличении концентрации калия марганцовокислого в растворе электролита от 1 до 10 г/дм³ цвет покрытий изменяется от

светло-бежевого через коричневый до темно-коричневого. Подобная тенденция наблюдается и при увеличении концентрации в растворе электролита других соединений переходных металлов. Как видно из таблиц 2-4, такая зависимость изменения цвета покрытия связана с увеличением содержания соединений марганца, железа и кобальта в составе покрытий, так как эти соединения обеспечивают цвет образующихся оксидных покрытий.

Таблица 2 - Влияние концентрации $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в электролите на интенсивность цвета образованного анодно-оксидного покрытия

С Со г/дм ³	Со, мас. %	Цвет
1	3,24	Светло-голубой
2	4,4	Голубой
3	6,31	Темно-голубой

Таблица 3 - Влияние концентрации KMnO_4 в электролите на интенсивность цвета образованного анодно-оксидного покрытия

С KMnO_4 , г/ дм ³	Mn, мас. %	Цвет
1	13,78	Светло-бежевый
2	25,82	Бежевый
3	33,06	Светло-коричневый
4	39,69	Темнеет
5	51,6	Коричневый
7	44,28	Светлее предыдущего
10	53,27	Тёмно-коричневый

Таблица 4 - Влияние концентрации $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в электролите на интенсивность цвета образованного анодно-оксидного покрытия

С $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, г/ дм ³	Fe, мас. %	Цвет
2	4,94	Светло-голубой
3	7,67	Темнеет
4	8,72	Темнеет
5	10,28	Голубой с зеленым оттенком
6	13,72	Более зеленый
9	24,96	Зеленый с коричневым оттенком

Таким образом, изменяя концентрацию соединений переходных в базовом растворе, возможно получение методом АМДО широкой гаммы коричневых, голубых, синих и зеленых оттенков керамикоподобных покрытий.

Проведенными полигонными испытаниями, а также выдержкой в течение нескольких месяцев в условиях солевой коррозии, при про-

ведении экспериментов изделий с такими покрытиями в морской воде установлена их высокая стойкость к коррозионному и механическому разрушениям.

Заключение

Проведенный анализ существующих методов создания декоративно-износостойких покрытий на поверхности длинномерных изделий из алюминиевых сплавов показал, что наиболее эффективным и экономически целесообразным решением обозначенной проблемы является применение технологии анодного микродугового оксидирования (амдо). Разработанный в данном исследовании метод позволяет формировать на рабочих поверхностях изделий из алюминиевых сплавов покрытия с требуемыми декоративными свойствами, заменяя устаревшие, экологически опасные и энергоемкие технологии.

Сделан вывод о целесообразности варьирования состава раствора за счет добавок и изменения концентрации соединений переходных металлов, а также повышения электрохимической активности электролита посредством присадок разнозаряженных полирадикалов для интенсификации прироста толщины покрытия и изменения цветовой гаммы формируемых указанным методом декоративно-износостойких керамикоподобных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1 Чигринова, Н.М. Физическая модель энергетической активации процесса анодного микродугового оксидирования / Н.М. Чигринова, А.А. Кулешов, В.В. Нелаев // Инженерно-физический журнал. – НАН Беларуси, 2009. – Вып. 5. – С. 1004–1013.

2 Чигринова, Н.М. Механизм управления технологией анодного микродугового оксидирования для получения покрытий заданной толщины и качества / Н.М. Чигринова // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка. – Минск, 2009. – С.115-117.

3 Чигринова, Н.М. Применение микроплазмоискровых технологий для увеличения стабильности эксплуатационных свойств деталей ответственного назначения / Н.М. Чигринова, В.Е. Чигринов, В.В. Чигринов // Сварка и родственные технологии. – 2004. – № 6. – С. 65-69.

4 Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. Москва “Машиностроение” 1985г.

5 Чигринова, Н.М. Интенсификация процессов микроплазмоискрового упрочнения и восстановления металлических изделий повышенной точности электромеханическим воздействием: автореф. дис. ... д-ра техн. наук/ Н.М. Чигринова. – Минск, 2010. – 576 с.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНА И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Титан и его сплавы широко используются в качестве материалов при изготовлении зубных и ортопедических имплантатов, что объясняется их высокой механической прочностью, химической устойчивостью и биосовместимостью. Биосовместимость титана тесно связана со свойствами поверхностного оксидного слоя, его морфологией и составом. С целью увеличения биосовместимости имплантатов применяются различные методы, способствующие модификации пленки оксида титана на поверхности, а также увеличению шероховатости поверхности [1, 2].

Одним из методов нанесения оксидных покрытий является микродуговое оксидирование (МДО). Сущность процесса МДО заключается в следующем. При наложении положительного потенциала на образец из титана, на поверхности образуется пленка диоксида титана TiO_2 . Когда подаваемое напряжение возрастает до некоторого критического значения, возникает пробой диэлектрического слоя TiO_2 и образуется микродуга. В момент пробоя диэлектрической пленки происходит взаимодействие титана с электролитом и образуется новый слой TiO_2 . Этот новообразованный слой является пористым и крепко сцепленным с основой, что, несомненно, повышает биосовместимость.

Для выполнения исследований процесса МДО в стабильном режиме разработан и изготовлен специальный источник питания, параметры которого обеспечивают возможность подбора режимов обработки для оксидирования различных сплавов титана.

В разработанном источнике питания применен гальваностатический анодно-катодный режим с участием бестоковой паузы в жестком режиме. Жесткость разряда (через время чисто электрохимического и микродугового воздействия на материал, а также через действующие значения токов, которые определяют температуру в разряде) влияет на такие конечные характеристики МДО-покрытий, как твердость, пористость, пробойное напряжение и т.д. Эти режимы определяются выходными параметрами источников питания для МДО, влияющими на начало и окончание микродугового разряда в каждом полупериоде. При жестком режиме начальная разность потенциалов,

заведомо больше критической, что обеспечивает принудительное начало пробоя.

Источник выполнен в виде двух последовательно включенных однофазных полууправляемых выпрямительных мостов на диодах и тиристорах с цифровой системой управления (рисунок 1). Такая схема позволяет получить биполярные импульсы технологического напряжения с регулируемой длительностью в диапазоне 1-10 мс и амплитудой до 520 В положительной и отрицательной полярности.

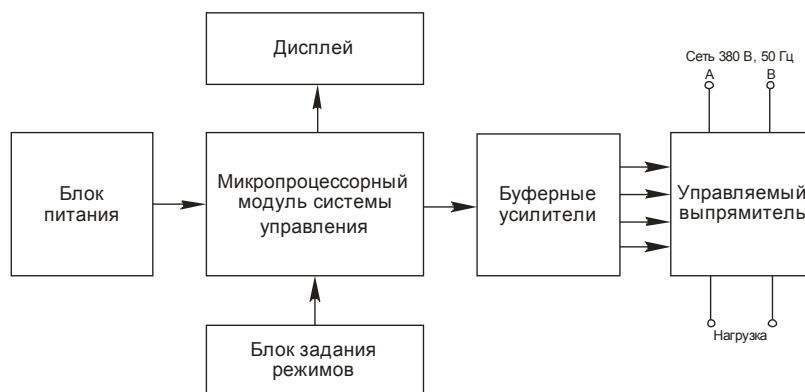


Рисунок 1 - Блок-схема источника питания для МДО

Микропроцессорный модуль управления, выполненный на процессоре Atmel Atmega 16, формирует импульсы для управления тиристорами моста, а также формирует стробирующий импульс в момент перехода фазного напряжения фазы через ноль.

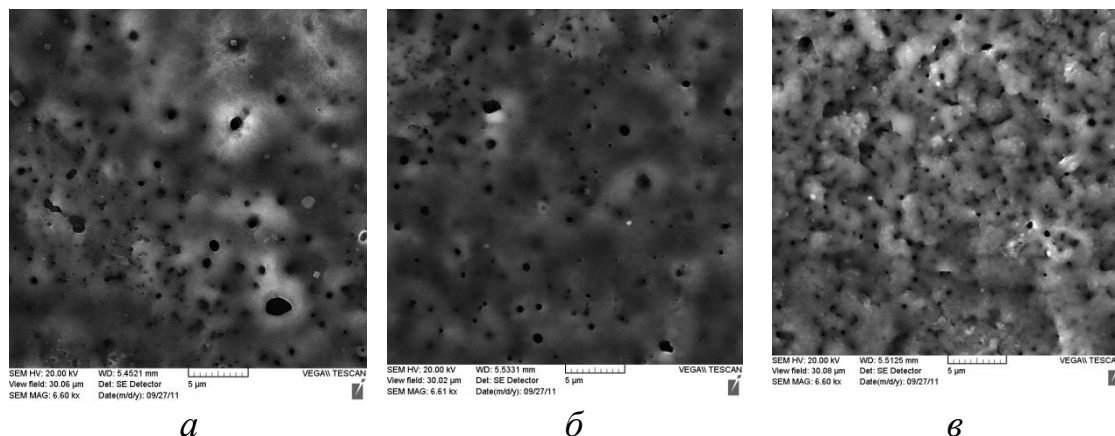
С помощью разработанного источника питания подготовлены образцы для исследования влияния режимов МДО на микроструктуру, пористость и коррозионный потенциал сформированных оксидных слоёв. В качестве образцов для исследований использовали пластины из титана ВТ1-0. Образцы перед МДО предварительно зачищали шлифовальной бумагой зернистостью Р800, обезжиривали и промывали дистиллированной водой. Режимы МДО образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы МДО образцов

№ обр.	Электролит	Время МДО, мин	Температура электролита, °С	Длительность анодного импульса τ_a , мс	Длительность катодного импульса τ_k , мс
1	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1%)	2	50	6,0	1,0
2	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1%)	4	65	5,5	1,0
3	H_3PO_4 (1%)	3	55	6,0	1,0

Все указанные режимы МДО обеспечили ровное протекание процесса без резких повышений рабочего тока. Плотность тока при обработке образцов составляла, $0,2...0,4 \text{ А/см}^2$. Визуально полученные покрытия имели гладкую однотонную структуру.

На рисунке 2 представлены фотографии поверхности образцов после МДО, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.



а *б* *в*
а - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (2 мин), *б* - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (4 мин), *в* - H_3PO_4 (3 мин)

Рисунок 2 - Фотографии оксидных покрытий, полученных в результате МДО титана BT1-0

Оксидные слои, полученные в электролите на основе пиррофосфата натрия (образцы 1 и 2) имеют гладкую структуру с большой плотностью пор. Средний размер пор на образце 1 (продолжительность обработки 2 мин) составляет $1,0...1,5 \text{ мкм}$. Поверхность, покрытая порами, составляет около 10 % от общей поверхности. Увеличение продолжительности МДО до 4 мин (образец 2) приводит к снижению среднего размера пор до $0,5...1,0 \text{ мкм}$. При этом пористость снижается до 5 %.

Покрывание, полученное в электролите на основе фосфорной кислоты (образец 3) имеет развитую губчатую структуру со средним размером пор около $0,5...1,0 \text{ мкм}$. Пористость покрытия составляет 10%. Покрытия такого типа целесообразно наносить на костные имплантаты, с целью надежной остеоинтеграции.

Измерение коррозионных потенциалов полученных оксидных покрытий проводили с использованием двухэлектродной ячейки в растворе 0,9% NaCl. Для сравнения измеряли также коррозионный потенциал чистого титана BT1-0. В качестве электрода сравнения использовался хлор-серебряный электрод. На основании полученных

данных построены кривые изменения коррозионного потенциала от времени (рисунок 3).

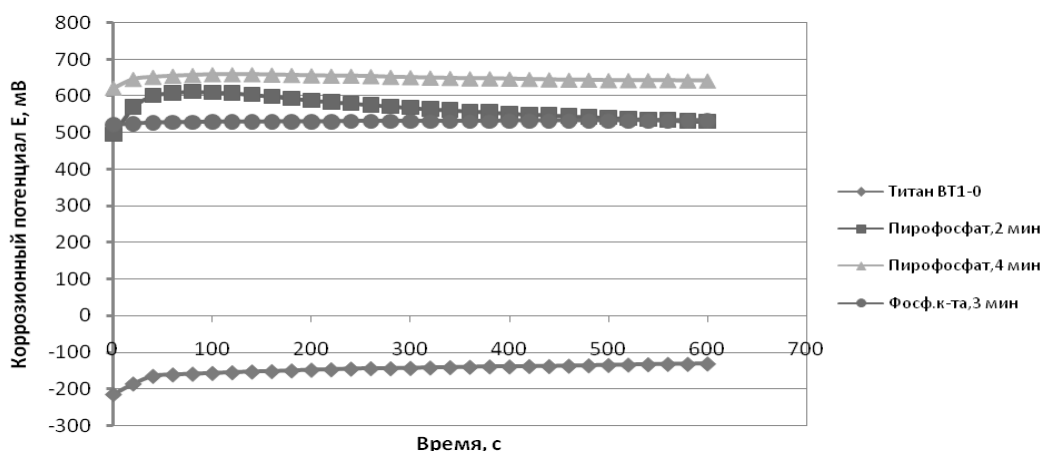


Рисунок 3 - Изменение коррозионного потенциала

Коррозионные потенциалы всех оксидированных образцов значительно выше коррозионного потенциала титана BT1-0. Наилучшими коррозионными свойствами обладает образец, оксидированный в электролите на основе пирофосфата натрия в течение 4 мин (образец 2). Образцы 1 и 3 по своим коррозионным свойствам примерно одинаковы. Повышенный коррозионный потенциал покрытия на образце 2 можно объяснить его низкой пористостью.

Заключение

В результате выполнения работы разработано оборудование и технология МДО титана и титановых сплавов. Проведенные исследования полученных оксидных покрытий позволили установить влияние режимов обработки на микроструктуру, пористость и коррозионный потенциал сформированных оксидных слоёв.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Вересов, А.Г. Достижения в области керамических биоматериалов / А.Г. Вересов, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков // Рос. хим. журн. – 2000. – Т. 94, № 6, ч. 2. – С. 32-44
- 2 Boyan, B.D. Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response./ B.D. Boyan, T.W. Hammert, D.D. Dean, Z. Schwartz //Biomaterials. 1996. – 17. – P. 137-146.

АКРИЛОВОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Защита стальных конструкций от коррозии является важнейшей практической задачей. Имеется большое количество различных состояний поверхности металла, которые требуют защиты от коррозии. Расположение объекта, его возраст, степень разрушения металла, качество поверхности, тип агрессивных воздействий, количество дефектов, свойства старого покрытия – это факторы, которые оказывают влияние на подготовку поверхности и выбора системы защиты металла от коррозии.

В настоящее время разработаны и внедрены в производство многочисленные способы защиты от коррозии: гальванические покрытия, ингибиторы защитные смазки, металлизация, электрохимическая катодная защита и разнообразные лакокрасочные покрытия.

На лакокрасочные покрытия ложится главная ответственность за защиту от коррозии, так как ими защищают более 80% поверхностей всех металлических изделий, начиная от детских игрушек и кончая огромными океанскими лайнерами.

Эффективность применения лакокрасочных покрытий целесообразна при условии долговечности эксплуатации не более 10 лет и скорости коррозии металла до 0,05 мм/год. Если требуется повышение долговечности или скорость коррозии металла составляет 0,5–1,0 мм/год, то следует применять комбинированные покрытия.

Защита металла от коррозии заключается в создании на поверхности металлического изделия сплошной пленки, которая препятствует агрессивному воздействию окружающей среды и предохраняет металл от разрушения. Краски должны обладать низкой газо- и паропроницаемостью, водонепроницаемостью. Покрытие поверхности металла лакокрасочным слоем не исключает коррозию, а служит для нее лишь преградой, а значит, лишь тормозит процесс коррозии. Именно поэтому важное значение имеет качество покрытия – толщина слоя, пористость, равномерность, проницаемость, способность набухать в воде, прочность сцепления (адгезия).

Качество покрытия зависит от тщательности подготовки поверхности и способа нанесения защитного слоя. Окалина и ржавчина должны быть удалены с поверхности покрываемого металла. В противном случае они будут препятствовать хорошей адгезии покрытия с

поверхностью металла. Низкое качество покрытия нередко связано с повышенной пористостью. Часто оно возникает в процессе формирования защитного слоя в результате испарения растворителя и удаления продуктов отверждения и деструкции (при старении пленки). Поэтому обычно наносят не один толстый слой, а несколько тонких слоев покрытия. Во многих случаях увеличение толщины покрытия приводит к ослаблению адгезии защитного слоя с металлом. Большой вред наносят воздушные полости, пузыри. Они образуются при низком качестве выполнения операции нанесения покрытия [1].

В зависимости от состава пигментов и пленкообразующей основы лакокрасочные покрытия могут выполнять функции барьера, пассиватора или протектора. Барьерная защита - это механическая изоляция поверхности. Нарушение целостности покрытия даже на уровне появления микротрещин предопределяет проникновение агрессивной среды к основанию и возникновение подпленочной коррозии. Пассивация поверхности металла с помощью ЛКМ достигается при химическом взаимодействии металла и компонентов покрытия. К этой группе относят грунты и эмали, содержащие фосфорную кислоту (фосфатирующие), а также составы с ингибирующими пигментами, замедляющими или предотвращающими процесс коррозии. Протекторная защита металла достигается добавлением в материал покрытия порошковых металлов, создающих с защищаемым металлом донорские электронные пары. Для стали таковыми являются цинк, магний, алюминий. Под действием агрессивной среды происходит постепенное растворение порошка добавки, а основной материал коррозии не подвергается [2].

Интерес представляла разработка краски и грунтовки на основе акриловых сополимеров белого и чёрного цветов, так как эти цвета чаще всего используют на производстве. Система «краска – грунтовка» предназначена для антикоррозионной и защитно-декоративной отделки стальных поверхностей, подвергающихся атмосферному воздействию в зонах умеренного, умеренно-холодного и холодного климатов. Покрытие формируется при естественных условиях и обеспечивает эффективную барьерную защиту металла. Краска применяется в комплексе с грунтовкой в качестве окончательного покрытия. Грунтовка содержит наполнители и функциональные добавки, ингибирующие коррозионные процессы, обеспечивает хорошую межслойную адгезию. Требуется тщательная подготовка поверхности. Рецептуры красок и грунтовок приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Рецептуры красок и грунтовок

Наименование компонента	Массовая доля, %			
	краска		грунтовка	
	белая	чёрная	белая	чёрная
Сополимер акриловый (Tc=65°C, Mw=60000, Mw/MN=1,7)	28,0	28,0	18,0	18,0
Органический растворитель (сольвент + толуол нефтяной)	36,0	36,0	26,0	26,0
Регулятор качества поверхности	0,3	0,3	-	-
Пластификатор (три(октил/децил)-меллитат)	3,0	3,0	2,0	2,0
Функциональная добавка: смесь ортофосфата и оксида цинка	-	-	14,0	14,0
Диспергатор	0,5	0,5	0,7	0,7
Смола эпоксидная	-	-	2,0	2,0
Микротальк	5,0	5,0	6,0	6,0
Диоксид титана рутильной формы	15,0	-	9,0	-
Пигмент чёрный железооксидный	-	10,0	-	7,0
Микрораморный наполнитель (d=1,5 мкм)	6,9	11,9	7,1	9,1
Диоксид кремния мелкодисперсный	0,3	0,3	-	-
Слюда	5,0	5,0	-	-
Сульфат бария	-	-	15,0	15,0
Глина монтмориллонитовая или бентонитовая	-	-	0,2	0,2
Σ	100	100	100	100

В качестве пассивирующего агента в состав рецептуры грунтовки входит композиция, состоящая из ортофосфата и оксида цинка. Кроме того, краски и грунтовка содержат инертные пигменты: диоксид титана рутильной формы и пигмент чёрный железооксидный, а также мелкодисперсные наполнители (микротальк и слюда) для повышения укрывистости и сплошности. Основной компонент – плёнообразующее – сополимер бутилакрилата и метилметакрилата – создаёт беспористую эластичную твёрдую плёнку [3]. Основные показатели краски и грунтовки приведены в таблице 2. Исследования проводили известными методами [4]. Разработанное покрытие устойчиво к статическому воздействию воды, 3%-ного водного раствора хлорида натрия, бензина и индустриального масла при (20±2)°C более 72 ч, а также к действию переменных температур.

Таблица 2 – Основные показатели краски и грунтовки

Наименование показателя	Величина показателя	
	краска	грунтовка
Условная вязкость по ВЗ-246 (d= 4 мм) при (20±0,5)°C, с	40-160	40-160
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	30	30
Время высыхания до степени 3 при (20±2)°C, ч, не более	24	24
Плотность, г/ см ³ , не менее	1,3	1,2

Укрывистость высушенного покрытия, г/м ² , не более	100	-
Блеск, %, не менее	10	-
Коэффициент диффузного отражения (белизна) покрытия для белого цвета, %	76-78	
Степень перетира, мкм	15-20	15-20
Прочность покрытия («грунт-эмаль») при ударе по прибору типа У-1, см, не менее	25	
Твердость покрытия по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,2	
Эластичность покрытия при изгибе, мм	8-10	8-10
Адгезия к стали, баллы, не более	1	1
Условная светостойкость покрытия (изменение коэффициента диффузного отражения), %	0,8-1,2	
Сопротивление паропроницанию (система «грунт-эмаль») покрытия, м ² ·ч·Па/мг	2,0-2,4	

Удельное объёмное электрическое сопротивление системы «грунт-эмаль», определённое кулонометрическим методом [4] находится в пределах $0,8 - 1,5 \times 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см} = 0,8 - 1,5 \times 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Это соответствует эксплуатации в условиях умеренного климата в течение 8-10 лет.

ЛИТЕРАТУРА

1 Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке; пер. с англ.; под ред. Л.Н. Машляковского. – М.: Пэйнт-Медиа, 2004. – 548 с.

2 Стойе, Д. Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг; пер. с англ.: под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 3 Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев. – Л.: Химия, 1981. – 352 с.

4 Карякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.

УДК 544.654.2

Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук; Ю.В. Нечепуренко, канд. хим. наук;

Т.В. Гаевская, канд. хим. наук, доц. (НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

ЗАЩИТНЫЕ, ДЕКОРАТИВНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

С учетом мировых тенденций развития гальванических производств проведен комплексный анализ технологий получения защитных, декоративных и функциональных покрытий, используемых на предприятиях Республики Беларусь, а также обобщен опыт практического использования технологий получения электрохимически и хи-

мически осаждаемых из растворов покрытий, разработанных в НИИ физико-химических проблем БГУ.

В целях осуществления мониторинга гальванических производств на предприятиях Республики Беларусь совместно с кафедрой химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники БГТУ разработана анкета, которая разослана на двести предприятий Министерства промышленности, Госкомвоенпрома и концерна «Белнефтехим». Установлено, что в настоящее время около ста из них имеют гальванические производства, при этом наблюдается устойчивая тенденция закрытия и консервации отдельных участков.

Параллельно с использованием международных поисковых систем и баз данных ведущих патентных ведомств мира проведены патентные исследования в отношении Республики Беларусь, Российской Федерации, Украины, ФРГ, Франции, США, Японии, Кореи, Китая и Чехии для определения технического уровня технологий нанесения покрытий, выявления основных тенденций развития отрасли, поиска новых перспективных альтернативных технологий нанесения покрытий, а также установления наличия патентной чистоты используемых и рекомендуемых технологий на территории Республики Беларусь.

Анализ имеющихся технологических процессов на производствах показал, что можно выделить два основных направления, используемых для нанесения покрытий: защита от коррозионного разрушения (цинкование, оксидирование, фосфатирование и др.) и придание поверхности материала определенных функциональных свойств (никелирование, меднение, хромирование, золочение, серебрение, нанесение сплава олово-висмут, олово-свинец и др.).

В общем объеме гальванических производств более 80 % занимает цинкование как наиболее дешевый и надежный способ защиты от коррозионного разрушения металлических конструкций (материалом подложки является преимущественно железо и сплавы на его основе). Широко используются как кислые ванны цинкования, так и щелочные, каждая из которых имеет свои преимущества и недостатки. Применение цианистых ванн цинкования ни на одном из предприятий не выявлено.

Процесс цинкования осуществляется при комнатной температуре, что не требует дополнительных энергозатрат на подогрев ванн, при этом скорость осаждения покрытия достигает 20-30 мкм/ч. Одним из основных преимуществ данного процесса является низкая токсичность цинка по сравнению со всеми другими металлами, используемыми для нанесения покрытий, однако существуют трудности с переработкой и утилизацией Zn-содержащих отходов.

В то же время в технологическом процессе цинкования в целях обеспечения эффективной коррозионной защиты обязательной операцией является хроматирование покрытия – создание на его поверхности бесцветной, голубой или радужной пленки из хромат ионов (более эффективную защиту от коррозии обеспечивают хроматные пленки на основе Cr (VI), хотя в последние годы предпринимаются попытки перехода на пленки на основе Cr (III)).

Установлено, что подавляющее большинство предприятий, занимающихся цинкованием, используют в своем техпроцессе операцию «хроматирования», в то время как общемировой тенденцией является исключение Cr (VI) из техпроцессов, а также замена хроматных пленок на другие вследствие токсичности соединений хрома.

Выявлено, что на ряде предприятий (ОАО «Могилевский завод «Электродвигатель» и др.) для защиты металлоконструкций от коррозии используется очень вредный процесс кадмирования, который, подобно цианистым ваннам цинкования, запрещен к использованию в странах Евросоюза и должен быть исключен из технологического процесса на предприятиях республики.

Как показал анализ, достаточно широко используются для защиты от коррозионного разрушения металлов операции химического оксидирования и фосфатирования – для железа, и анодирование – для алюминия.

Установлено, что около 20 % предприятий, представивших анкеты и имеющих гальваническое производство, используют в производстве ванны хромирования – самое экологически вредное и энергоемкое производство. К сожалению, предпринимавшиеся в последнее время попытки полностью заменить электрохимически осажденное хромовое покрытие на другие виды покрытий, пока не привели к положительному результату. Одним из перспективных направлений для частичной замены хромовых покрытий является разработка технологических процессов получения композиционных покрытий на основе никеля и его сплавов с металлоидами (бор, фосфор).

Проведенные исследования показали, что доля предприятий, использующих гальванические процессы для нанесения функциональных покрытий, составляет примерно одну треть от всех обследованных предприятий. Все они сосредоточены в крупных городах – Минске, Могилеве, Витебске, Гомеле, Молодечно и др.

Эти процессы, как правило, требуют более высокой культуры производства, строгого соблюдения технологического процесса и квалификации персонала. Именно они стали базой для освоения разработанных в НИИ физико-химических проблем БГУ новых технологических процессов получения одно- и многослойных функциональных

покрытий из металлов и сплавов с использованием электрохимических и химических методов осаждения твердой фазы из водных растворов.

На протяжении последних лет разработаны и освоены в производстве однослойные электрохимически осажденные покрытия никель-бор вместо золота и серебра при изготовлении печатных плат, контактов, изделий спецтехники (ОАО «Минский часовой завод», РУП завод «Могилевлифтмаш», ОАО «Экран» (г. Борисов), ЧУП «ЭНВА» ООО БелТИЗ (г. Молодечно), РУП «Молодечненский радио-завод «Спутник», РУП ДП «Зенит» (г. Могилев), ОАО «Минский электромеханический завод» и др.); двухслойное электрохимически осажденное покрытие никель-железо/никель-бор-алмаз (РАУП «Гомельское ПО «Кристалл»); двухслойное покрытие никель-бор/золото (ОДО «Диатроник»); трехслойное электрохимически осажденное покрытие никель-бор/медь/никель-бор (ОАО «БелОМО «Минский механический завод им. С.И.Вавилова»); композиционное покрытие никель-алмаз-ультрадисперсный алмаз (ОАО «Планар», УП «КБТЭМСО»); декоративные покрытия на стальной фурнитуре и легких литейных сплавах (ОАО «Минский экспериментальный фурнитурный завод»); химически осажденное покрытие никель-фосфор с его последующим оксидированием (ОАО «БелОМО ЧУП «ЛЭМТ»); химически осажденные покрытия из золота (ОАО «Коралл» завод «Модуль»); технология получения голографических матриц (ЗАО «Голографическая индустрия») и др.

На основании проведенного анализа в целях энерго- и ресурсосбережения, а также обеспечения экологической безопасности при создании новых и реконструкции действующих гальванических производств для белорусских предприятий и научных организаций целесообразно выполнить комплекс мер, который включает:

- Для организации обслуживания малых и средних предприятий создание в г. Минске и других областных центрах гальванических участков коллективного пользования для нанесения покрытий, имеющих, прежде всего, ванны цинкования, оксидирования, никелирования.

- Более широкое использование для защиты от коррозионного разрушения металлических конструкций технологии горячего цинкования (погружение деталей в расплав цинка при 450 °С), что позволит с высокой скоростью наносить покрытие большой толщины (80-100 мкм) без проведения дополнительной операции хромирования и обеспечит более высокую защиту от коррозии (30 лет и более). К недостаткам этого метода следует отнести специальные требования к конструкции деталей, а также к маркам применяемой стали. Экономич-

чески обосновано создание таких производств только при непрерывном режиме их эксплуатации (организация 3-х сменной работы, без выходных и праздничных дней).

- Проведение опытно-технологических работ по разработке экологически безопасных технологических процессов электрохимического осаждения многослойных покрытий, сплавов с тугоплавкими металлами (Ni-W, Ni-Mo и др.), аморфных покрытий металл-металлоид с целью замены процесса хромирования.

- Проведение комплекса работ по исключению операции хромирования с высокотоксичным компонентом Cr(VI) при обработке деталей после цинкования, замене растворов с Cr(VI) на менее токсичные растворы с Cr (III) или на операции контактного осаждения фосфатных, силикатных и других защитных пленок.

- Для получения функциональных покрытий различного назначения проведение работ по электрохимическому осаждению композиционных покрытий с различными наноуглеродными материалами, аморфных сплавов металл-металлоид, двойных и тройных сплавов металлов и т. п.

- Проведение комплекса работ по разработке новых ресурсосберегающих технологий переработки и утилизации отходов гальванических производств, в т.ч. экологически вредных.

**МЕТОД МОМЕНТОВ В МОДЕЛИРОВАНИИ
ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ**

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

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

в котором ω - приведенная концентрация сорбтива; ξ и τ - соответственно обезразмеренные координата и время [1]. По закону больших чисел вероятность проникновения молекул примеси на глубину ξ фактически не отличается от относительной частоты этого события $\omega(\xi, \tau)$. Соответственно $1 - \omega(\xi, \tau)$ - вероятность поглощения молекулы таким слоем сорбента, а

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

- упомянутая плотность вероятности.

Вид $f(\xi, \tau)$ может быть установлен вариационно (без уравнения (1)) из независимых соображений, основанных на экстремальности энтропии S . Так в начальный момент ($\tau = 0$), когда патрон не загрязнен и нет оснований какой-либо его участок предпочесть остальным, экстремальность S на полубесконечном интервале обеспечивается экспоненциальным законом [1]. Что и подтверждается непосредственным расчетом (см.(1), (2))

$$f(\xi, 0) = e^{-\xi}. \quad (3)$$

Чтобы выяснить, во что эволюционирует (3) установим зависимость от времени начальных моментов

$$\nu_n(\tau) = \int_0^\infty \xi^n f(\xi, \tau) d\xi \quad (4)$$

Выполнив в (4) интегрирование по частям (см.(2)), получим

$$\nu_n(\tau) = \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left[\xi^n \cdot \omega(\xi, \tau) + n \cdot J_{n-1}(\tau) \right], \quad (5)$$

$$J_k(\tau) = \int_0^\infty \xi^k \cdot \omega(\xi, \tau) d\xi. \quad (6)$$

Для вычисления $J_k(\tau)$ кроме вытекающего из общезначимого смысла соотношения (2) потребуется еще одна (учитывающая специфику модели) связь между $f(\xi, \tau)$ и $\omega(\xi, \tau)$. Подставив (2) в (1) и выполнив дифференцирование по τ , получим

$$\omega'_\tau(\xi, \tau) = f(\xi, \tau) + f'_\tau(\xi, \tau). \quad (7)$$

Далее с учетом (7)

$$J'_k(\tau) = \int_0^\infty \xi^k \omega'_\tau(\xi, \tau) d\xi = \int_0^\infty \xi^k [f(\xi, \tau) + f'_\tau(\xi, \tau)] d\xi = \nu_k(\tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} \nu_k(\tau). \quad (8)$$

Проинтегрировав (8) с начальным условием

$$J_k(0) = \int_0^\infty \xi^k \cdot e^{-\xi} d\xi = k!, \quad (9)$$

найдем
$$J_k(\tau) = \int_0^\tau \nu_k(\tau) d\tau + \nu_k(\tau) - \nu_k(0) + k!, \quad (10)$$

т.е. несобственный интеграл (6) сходится. Это значит, что $\omega(\xi, \tau)$ при больших ξ убывает быстрее, чем ξ^{-n} и предел в (5) равен нулю. Таким образом, (см. (5), (9)) имеет место рекуррентное соотношение

$$\nu_n(\tau) = n \cdot \left[\nu_{n-1}(\tau) + \int_0^\tau \nu_{n-1}(\tau) d\tau \right]. \quad (11)$$

Вместе с условием нормировки

$$\nu_0(\tau) = \int_0^\infty f(\xi, \tau) d\xi = 1 \quad (12)$$

соотношение (11) позволяет последовательно определить все $\nu_n(\tau)$ до любого номера и заметить общую закономерность

$$\nu_n(\tau) = n! \sum_{k=0}^n (-1)^k \tau^k \frac{1}{k!} \sum_{l=0}^k C_{n+1}^l (-1)^l. \quad (13)$$

Зная $\nu_n(\tau)$, нетрудно найти все центральные моменты

$$\mu_n(\tau) = \int_0^\infty (\xi - \nu_1(\tau))^n f(\xi, \tau) d\xi. \quad (14)$$

Выполнив под знаком интеграла в (14) биномиальное разложение, получим после интегрирования по ξ

$$\mu_n(\tau) = \sum_{i=0}^n (-1)^i C_n^{n-i} \cdot \nu_{n-i}(\tau) \cdot \nu_1^i(\tau). \quad (15)$$

В частности из (15), (13) следует

$$\nu_1(\tau) = 1 + \tau = m(\tau), \quad (16)$$

$$\mu_2(\tau) = 1 + 2\tau = \sigma^2(\tau), \quad (17)$$

где $m(\tau)$ и $\sigma(\tau)$ - математическое ожидание и среднеквадратическое отклонение координаты ξ элементарного акта сорбции.

Согласно (16), (17) при $\tau=0$ среднеквадратическое отклонение совпадает с матожиданием, как это и должно быть при экспоненциальном распределении случайной величины. Далее σ растет. Это означает, что график $f(\xi, \tau)$ не смещается как целое, по мере отработки слоев продукта. Иными словами, меняется сам вид функции распределения. Критическим при этом является условие

$$3\sigma(\tau) \leq m(\tau), \quad (18)$$

по достижении которого патрон из полубесконечного превращается как бы в бесконечный, ибо левее точки $\xi = m(\tau) - 3\sigma(\tau)$ функция $f(\xi, \tau)$ практически не отличается от нуля, в соответствии с правилом 3σ . Выполнение (18) приводит к новому качеству, так как экстремальность энтропии S на всей числовой оси обеспечивается уже не экспоненциальным, а нормальным распределением случайной величины [1]

$$f_N(\xi, \tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(\tau)} e^{-\frac{(\xi - m(\tau))^2}{2\sigma^2(\tau)}}. \quad (19)$$

В справедливости последних рассуждений можно убедиться и непосредственно, вычислив с помощью (15), (17) асимметрию и эксцесс функции распределения

$$A(\tau) = \frac{\mu_3(\tau)}{\sigma^3(\tau)} = \frac{6\tau + 2}{(\tau + 1)^{3/2}} = \frac{3}{\sigma(\tau)} - \frac{1}{\sigma^3(\tau)}, \quad (20)$$

$$E(\tau) = \frac{\mu_4(\tau)}{\sigma^4(\tau)} - 3 = \frac{9 + 36\tau + 12\tau^2}{(\tau + 1)^2} - 3 = \frac{24\tau + 6}{(\tau + 1)^2} = \frac{12}{\sigma^2(\tau)} - \frac{6}{\sigma^4(\tau)}. \quad (21)$$

Видно, что асимметрия и эксцесс являются бесконечно малыми при $\tau \rightarrow \infty$ как это и должно быть в случае нормального распределения.

Для логического завершения работы осталось определить отклонение асимптотического выражения (19) от дифференциальной функции распределения при конечных временах

$$f(\xi, \tau) = f_N(\xi, \tau) \cdot \varphi(\xi, \tau), \quad (22)$$

где $\varphi(\xi, \tau)$ - поправка, связанная с учетом девиации центральных моментов третьего, четвертого и более высоких порядков. В соответствии с (20), (21) ее следует искать в виде

$$\varphi(\xi, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varphi_n(\xi)}{\sigma^n(\tau)}, \quad (23)$$

Коэффициенты фигурирующих в (23) полиномов $\varphi_n(x)$ могут быть определены непосредственной подстановкой (22), (23) в (1), (2) [1].

Однако в рамках развиваемого подхода последовательнее использовать явные выражения (13), (15) для моментов распределения, ибо знание последних, как известно, эквивалентно знанию плотности вероятности. Исходя из этого, потребуем выполнения тождеств

$$\frac{\mu_i(\tau)}{\sigma(\tau)^i} \equiv \int_0^\infty \left(\frac{\xi - m(\tau)}{\sigma(\tau)} \right)^i f(\xi, \tau) d\xi, \quad (i = 0, 1, 2, \dots), \quad (24)$$

в левой части которых, фигурируют найденные ранее центральные моменты ξ . Подставив (19), (22), (23) в (24), введем координату, связанную с работающим слоем сорбента:

$$\frac{\mu_i(\tau)}{\sigma(\tau)^i} \equiv \int_{-\frac{m(\tau)}{\sigma(\tau)}}^{\infty} x^i \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varphi_n(x)}{\sigma^n(\tau)} \right) dx, \quad (25)$$

$$x = x(\xi, \tau) = (\xi - m(\tau)) / \sigma(\tau). \quad (26)$$

Тождество (25) должно выполняться в любой, в том числе и в бесконечно удаленный момент времени, удобный для вычисления фигурирующих в (25) несобственных интегралов. При этом на нижнем пределе возникает $-\infty$, так как математическое ожидание $m(\tau)$ координаты элементарного акта сорбции растет со временем быстрее ее среднеквадратического отклонения $\sigma(\tau)$ (16), (17). С учетом этого обстоятельства полиномы $\varphi_{2n+1}(x)$ содержат только нечетные степени x и дают вклад в асимметрию. В противном случае они бы давали вклад и в эксцесс, который, однако, не содержит нечетных степеней σ^{-1} (21). Аналогично $\varphi_{2n}(x)$ — являются четными функциями x и обеспечивают эксцесс $f(\xi, \tau)$. Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях $\sigma(\tau)$ в левой и правой частях будем для четных i получать по одному уравнению относительно всех $\varphi_n(x)$ с четными номерами, а при нечетных i — по одному уравнению относительно всех $\varphi_n(x)$ с нечетными номерами. Меняя i можно для любой $\varphi_n(x)$ записать нужное количество уравнений, достаточное для определения ее коэффициентов.

Таким образом, развит теоретико-вероятностный подход к математическому моделированию динамической сорбционной активности. Получен вид асимптотики проскока при больших временах. Оценена погрешность при замене точного решения его асимптотическим выражением. Получены ответы на концептуальные вопросы, связанные с формированием и продвижением работающего слоя сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ехилевский, С.Г. Вклад высших моментов случайной величины в асимптотику функции распределения / С.Г. Ехилевский, Д.В. Пяткин // Вестник Полоцкого госуниверситета. — 2009. — № 3. С. 100.

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Современное машиностроение и приборостроение невозможно представить без гальванических покрытий

Гальванические покрытия продолжают оставаться одним из приоритетных способов достижения особых и специальных свойств поверхности металлических и неметаллических деталей. Они позволяют решать вопросы повышения коррозионной стойкости, декоративных и потребительских свойств изделий, износоустойчивости и повышенной твердости поверхности, регулирования электрических и оптических параметров, придания антифрикционных свойств, жаростойкости, формирования подслоев под другие типы и виды покрытий, специального формообразования, восстановления поверхностей износа. Практически незаменимыми являются гальвано-химические процессы для деталей сложной формы.

Гальванические цеха и участки на предприятиях являются одними из основных потребителей тепло и электроэнергии, воды, а также ряда реактивов и чистых цветных металлов. Однако на большинстве предприятий финансирование и модернизация этих важных участков производства велась по остаточному принципу или вовсе не проводилась. Большинство оборудования гальванических производств выработало свой материальный и моральный ресурс, поскольку монтировалось 20 и более лет назад.

Как показал мониторинг гальванических производств 72,4% гальванических линий можно считать морально и физически устаревшими по скольку находятся в эксплуатации 16 и более лет, оборудованием среднего возраста можно считать 17,24% и только 10,35% - новым оборудованием эксплуатирующимся менее 10 лет.

Учитывая достаточно высокий объем производства гальванических покрытий в Республике Беларусь, техническое перевооружение этого производства является актуальной задачей. Всего в республике ежегодно наносится около 9,2 млн. м² различных видов гальванических покрытий, а учитывая Белорусский металлургический завод, объем покрытий составляет почти 70 млн. м².

При этом следует указать, что мощности Белорусского металлургического завода задействованы на нанесение цинковых и медных покрытий на непрерывную проволоку.

По объему производства распространены следующие виды покрытий:

- цинковые – 4,2 млн. м²;
- никелевые – 1,19 млн. м²;
- фосфатные – 1,37 млн. м²;
- химически оксидированные – 0,442 млн. м².
- хромовые – 0,12 млн. м².

Эти виды покрытий являются и самыми распространенными на предприятиях Республики Беларусь.

В таблице представлены предприятия Республики Беларусь (без учета БМЗ), производящие почти 74% всех гальванических покрытий в республике.

Таблица

Предприятие	млн.м ² /год	<u>% от общего производства (без БМЗ)</u>
ЗАО «Атлант»	2,7	29,06
ОАО «Минский автомобильный завод»	0,9	9,69
РУП «Минский тракторный завод»	0,7	7,53
РУП «Гомельский завод литья и нормалей»	0,68	7,32
РУП «Барановичский автоагрегатный завод»	0,48	5,17
ОАО «БАТЭ»	0,33	3,55
РУП «Могилевлифтмаш»	0,28	3,01
РУП «Речицкий метизный завод»	0,27	2,91
РУП «Брестмаш»	0,27	2,91
РУП «БелМАЗ»	0,26	2,8

Анализ отрасли позволяет определить основные задачи по совершенствованию и развитию технологии гальванических производств:

- 1 внедрение низкотемпературных технологических процессов;
- 2 оптимизацию систем нагрева горячих ванн, в том числе автоматический контроль и регулирование общего водопотребления;
- 3 совершенствование процесса промывки, организация локальных систем очистки, регенерации электролитов и промывных вод;
- 4 замещение монопокрытий на сплавы, композиционные покрытия, обладающие рядом улучшенных свойств.

УДК (621.793)[546.74+546.56]

Т. Н. Воробьева*, проф., д-р хим. наук,
А. В. Кобец*; О.В. Рева**, доц., к-т хим. наук;
О.Н. Врублевская*, доц., к-т хим. наук
(*НИИ ФХП БГУ, **КИИ МЧС РБ, г. Минск)

ОСАЖДЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ НА ПОЛУПРОВОДНИКИ И ДИЭЛЕКТРИКИ С ГЛАДКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Нанесение пленок металлов на подложки с гладкой поверхностью востребовано в производстве изделий электронной техники, оптики и оптоэлектроники (волноводов, дисплеев ЖК-индикаторов, электроконтактов в корпусах интегральных схем и соединительных элементов полупроводниковых приборов, солнечных батарей и др.) и является трудной задачей, поскольку трудно обеспечить хорошую адгезию пленок, их равномерность и нанозернистую плотную микроструктуру. Задача осложняется еще и тем, что функциональные металлические покрытия в этих изделиях, как правило, являются многослойными, поскольку каждый из слоев выполняет свои функции (например, проводники электрического тока, барьерные слои, защита от коррозии, пайка и др.). Для получения проводящих металлических покрытий на подложках с гладкой поверхностью традиционно используют вакуумные и плазменные технологии. Их недостаток – высокие энергозатраты, использование дорогостоящего оборудования и особо чистых металлов. Значительно более экономично осаждение металлов из растворов, однако получаемые пленки отличаются довольно низкой адгезией, для увеличения которой необходимо либо увеличивать площадь контакта металл–субстрат, либо обеспечивать химическое взаимодействие подложки с осаждаемым металлом.

Одним из самых простых и распространенных способов достижения высокой адгезии является создание большой площади механического контакта пленки металла с подложкой. Обычно для этого увеличивают шероховатость поверхности субстрата. Такой прием недопустим в современной электронной технике из-за необходимости сохранения гладкой поверхности подложки и формирования пленок металлов с нанозернистой структурой для создания миниатюрных элементов. Другим способом повышения адгезии металла является использование органических адгезивов, что также недопустимо в случае полупроводниковых устройств, электрофизические параметры которых зависят от температуры, давления и состава окружающей среды, а рабочие температуры превышают температуры разложения или испарения используемых веществ.

Цель исследования заключалась в разработке методов подготовки поверхности неметаллических подложек с гладкой поверхностью типа силикатного стекла, монокристаллов кремния, кварца, стеклокерамики и др. для химического осаждения пленок металла из растворов и последующего химического или электрохимического осаждения на них металлических функциональных покрытий.

Рабочей гипотезой для разработки было предположение о возможности создания с использованием золь-гель технологий неорганических адгезивов на основе оксосоединений металлов, которые способны обеспечить химическое связывание осаждаемого из раствора металла с подложкой без увеличения шероховатости поверхности.

Последовательные стадии обработки подложек (пластины кремния, силикатного стекла, кварца, ситалла, поликора, поликарбоната, пленки полиимида и др.), проводившейся в данной работе, указаны на рисунке 1. На нем же приведены фотографии поверхности кремниевых пластин на разных стадиях их металлизации, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

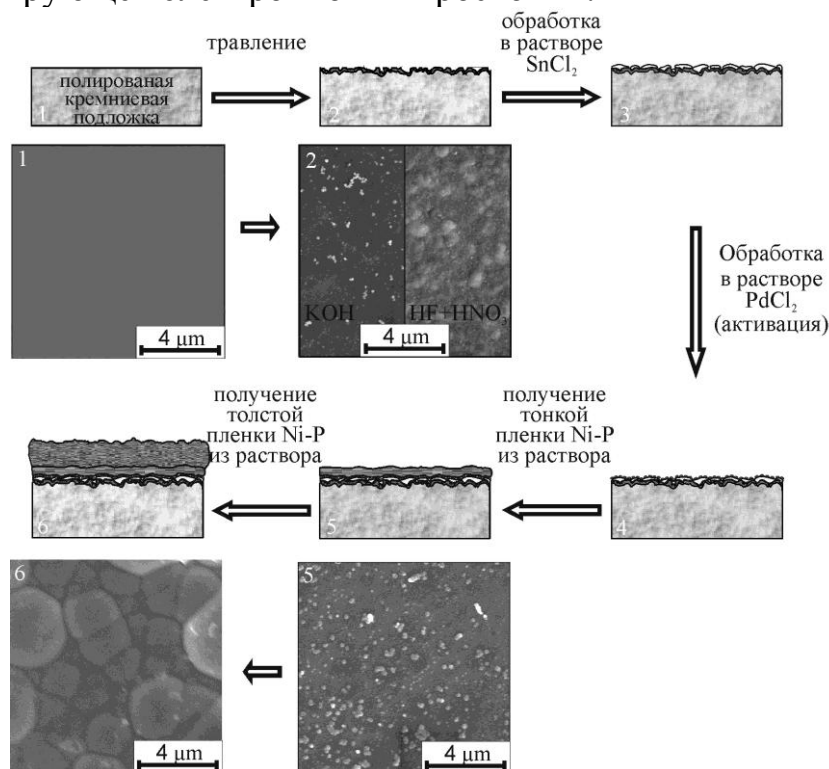


Рисунок 1 – Стадии обработки поверхности кремниевых пластин при осаждении на них пленок никеля и морфология поверхности образцов на соответствующих стадиях обработки (СЭМ)

Необходимые для адгезионного взаимодействия функциональные группы на поверхности подложек создавали [1-3]: 1) обработкой кремния горячими концентрированными растворами щелочей, в ре-

зультате которой, как известно из литературы, образуются силанольные группы Si—ОН; 2) нанесением на поверхность стекла коллоидного раствора поликремниевых кислот, полученного гидролизом силиката натрия в присутствии стабилизатора; 3) нанесением на поверхность стекла органозоля, полученного контролируемым гидролизом SnCl_2 в изопропанол в присутствии следовых количеств воды. Осаждение пленок никеля проводили из специально подобранных гипофосфитных растворов. Морфологию поверхности образцов на разных стадиях обработки изучали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии. Состав продуктов, образующихся на поверхности образцов, изучали методами микрорентгеноспектрального анализа, оже-электронной спектроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Толщину пленок металлов определяли гравиметрически. Адгезионную прочность измеряли методами отслаивания и отрыва.

Установлено, что образующиеся при обработке поверхности кремния в щелочных растворах функциональные силанольные группы, отвечающие за адгезионное взаимодействие в системе кремний–металл, необходимо сохранять как при формировании палладиевого катализатора, так и при осаждении затравочного слоя никеля. Для этого использовали обработку в разбавленном растворе SnCl_2 без его подкисления; химическое осаждение затравочного слоя Ni—P толщиной ~0,1 мкм проводили из слабокислого (pH 6,2) гипофосфитного раствора с добавкой, снижающей внутренние напряжения и обеспечивающей получение плотной мелкозернистой.

Определено, что для последующего осаждения на подслои никеля пленок металлов и сплавов нужен прогрев системы Si—Ni (~280 °C) и подбор растворов химического или электрохимического осаждения металлов и сплавов (Ni, Pd, Pd—Ni, Au, Cu—Sn), чтобы получать плотные мелкозернистые покрытия без внутренних напряжений.

Установлен факт формирования при многослойной металлизации в подобранных условиях переходных зон, содержащих атомы вещества подложки (кремния) и образующихся пленок (рисунок 2). Толщина таких зон составляет от 1 до 3 мкм. Взаимное проникновение слоев друг в друга происходит не только при термической обработке системы кремний–никель, но и при их хранении или непосредственно в процессе восстановления металлов из растворов.

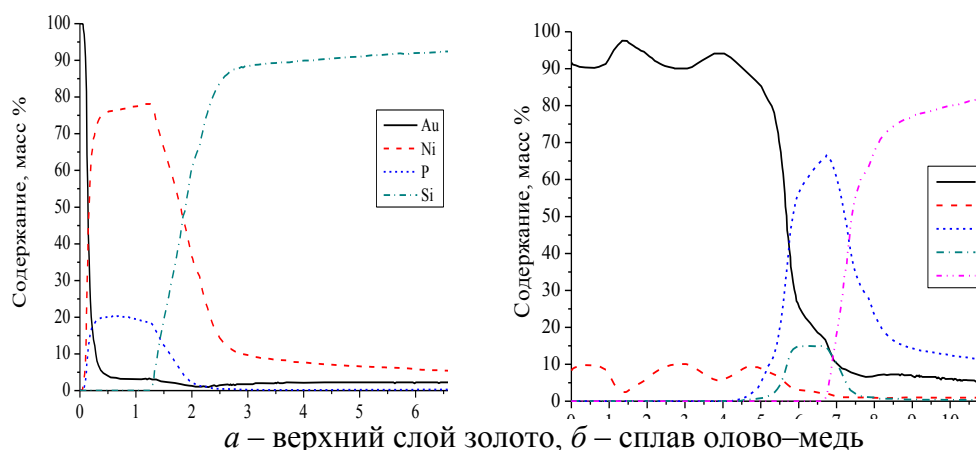


Рисунок 2 - Профиль распределения элементов в многослойных покрытиях на кремнии с никелевым подслоем

Найдено, что поверхность осаждаемых пленок металлов имеет зернистую структуру (микронные и субмикронные размеры элементов), декорирующую морфологию подложки после ее травления, однако пленки в своем объеме очень плотные, наноструктурные, практически беспористые, что важно для изделий электронной техники.

Для подготовки к осаждению никеля (меди) на поверхность стекла наносили подслой поликремниевых кислот, используя для этого золь с концентрацией $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 0.60-0.75 моль/л, получаемый гидролизом силиката натрия в присутствии гидроксида тетраметиламмония. При этом создавалась однородная наноструктурированная поверхность, на которой образовывались равномерные пленки гидроксосоединений Sn(II) с высокой кроющей способностью в отличие от неравномерных островковых пленок, формирующихся в отсутствие подслоя $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В результате обеспечивалось формирование высоких концентраций палладиевых частиц, в 10 раз и более превышающих концентрацию этих частиц в отсутствие подслоя, ускоренное осаждение из растворов пленок никеля с повышенной адгезией. Методом РФЭС было установлено формирование связей Sn–O–Si, которые отвечают за адгезионное взаимодействие в системе стекло–подслой поликремниевых кислот–пленка гидроксосоединений олова. Установлена возможность и найдены методы осаждения из растворов на стекло многослойных пленочных структур толщиной до 5–9 мкм.

Установлено, что универсальным методом подготовки гидрофобных диэлектриков с гладкой поверхностью к осаждению металлов из раствора является нанесение золь-гель методом подслоя соединений Sn(II) из коллоидного раствора в изопропанол. Установлена повышенная стабильность этих золь и формируемых из них пленок к окислению Sn(II) кислородом воздуха, что важно для технологических

процессов. Методами РФЭС и ИК-спектроскопии установлено, что в состав золь и получаемых из них пленок входят химические соединения типа $C_3H_7SnCl_3$, содержащие связи Sn–C, а также гидроксисоединения Sn(II) (рисунок 3).

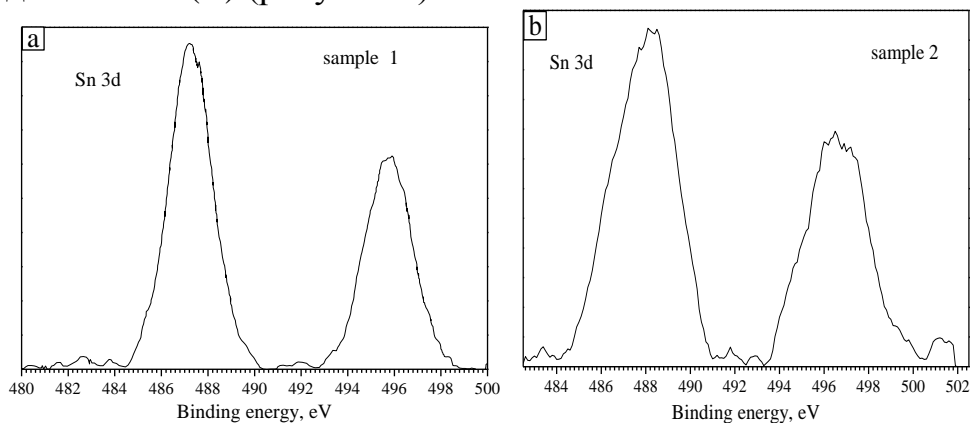


Рисунок 3 - Sn 3d РФЭС спектры пленок, полученных на поверхности стекла из водного раствора $SnCl_2$ (a) и из органозоля (b)

Показано, что пленки обладают высокой восстановительной способностью по отношению к Pd(II) и обеспечивают формирование наночастиц палладия размером 3–7 нм и концентрацией 4500–5000 мкм⁻². Отметим, что при использовании водных растворов хлорида олова частицы палладия имеют размеры 5–11 нм и концентрацию 1700–2300 мкм⁻². В результате использования подслоя, сформированного из органозоля, в 4–6 раз увеличивается скорость осаждения никеля из раствора и повышается с 0,4 мкм до 3,3 мкм толщина пленок никеля, которые можно осадить на стекле в одну стадию. Такие пленки можно доращивать, осаждая последующие слои меди, никеля, олова, золота и сплавов на основе этих металлов.

Отметим, что пленки органозоля Sn(II) можно наносить на поверхность различных материалов (полимеров, керамики, полупроводников), причем происходит выравнивание поверхности и обеспечивается высокая восстановительная способность по отношению к палладии и эффективность формирующегося на подложке палладиевого катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Kobets A. V.; Vorobyova T. N.; Vrublevskaya O. N.; Reva O. V., Kuznetsov B. V. // J. Adhes. Sci. Technol. 2011. Vol. 25. P. 1277–1287.
- 2 Воробьева Т. Н., Кобец А. В., Рева О. В., Врублевская О. Н. // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2011. Вып. 7. С. 34–43.
- 3 Кобец А. В., Воробьева Т. Н., Шумский Д. В. // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 204–214.

СОДЕРЖАНИЕ

1	<i>Витязь П.А., Шипко А.А.</i> Подпрограмма «Гальванические технологии и оборудование» – инструмент научного обеспечения технического переоснащения и модернизации гальванических производств страны.....	5
2	<i>Кистень М.Н.</i> Выпрямитель с промежуточным инвертором для гальванических технологий.....	9
3	<i>Хмыль А.А., Дежкунов Н.В., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И., Богуш Н.В.</i> Закономерности зародышеобразования электрохимических покрытий при воздействии ультразвука.....	11
4	<i>Кобец А.В., Воробьева Т.Н.</i> Химическое осаждение никеля из растворов на стекле для получения многослойных металлических покрытий.....	15
5	<i>Кузей А.М., Филимонов В.А., Якубовская С.В., Бабаскина С.Ю.</i> Электрохимические покрытия никель-бор-азот.....	19
6	<i>Бекиш Ю.Н., Цыбульская Л.С., Кукареко В.А., Позняк С.К., Гаевская Т.В.</i> Электрохимическое осаждение тройных сплавов Ni–Co–В.....	23
7	<i>Цыбульская Л.С., Перевозников С.С. Кукареко В.А., Кононов А.Г., Ганавати Б.</i> Влияние содержания фосфора и термообработки на структуру и свойства электрохимически осажденных покрытий Ni-P.....	27
8	<i>Якубовская С.В., Бабаскина С.Ю.; Корбит А.А., Филимонов В.А.</i> Электролиты никелирования на основе расплава карбамида.....	31
9	<i>Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М.</i> Электрохимическое осаждение никелевых покрытий при пониженной температуре.....	35
10	<i>Кузнецов Б.В., Воробьева Т.Н.</i> Вольтамперометрическое исследование процесса активации цинковых сплавов перед нанесением гальванических покрытий.....	40
11	<i>Венгура А.В., Кравцов А.А.</i> Основные направления совершенствования процесса получения латунного покрытия на РУП «Белорусский металлургический завод».....	43
12	<i>Перевозников С.С., Позняк С.К., Цыбульская Л.С., Пуровская О.Г.</i> Формирование ультрачерных поверхностей на электроосажденных сплавах никель-фосфор.....	46
13	<i>Богомазова Н.В., Голодушко Н.М., Жарский И.М.</i> Низкотемпературное осаждение микромонтажных никелевых покрытий из сульфатно-малатно-хлоридных электролитов.....	51
14	<i>Смоляк В.В., Селиванькова А.В.</i> Получение композиционных покрытий на синтетических алмазных порошках методом химического восстановления меди.....	55
15	<i>Котухов А.В., Колтович В.А., Дежкунов Н.В., Кушнер Л.К.</i> Активность кавитации в ультразвуковом поле на границе электрод-электролит.....	60
16	<i>Хмыль А.А., Кузьмар И.И., Богуш Н.В., Дежкунов Н.В., Бранцевич В.К.</i> Влияние ультразвука на процесс формирования сплава олово-висмут.....	64
17	<i>Курило И.И., Черник А.А., Жарский И.М., Харитонов Д.С.</i> Интенсификация процесса меднения печатных плат.....	67
18	<i>Михедова Е.В., Черник А.А., Жарский И.М.</i> Сравнительная характеристика электролитов меднения.....	72
19	<i>Гурченко П.С., Сидоренко А.Г., Смирнова Т.Н., Гуринович А.С., Анисович Т.М.</i> Опыт переоснащения гальванического производства ОАО «МАЗ» и исследования коррозионной стойкости	

	цинковых покрытий на деталях автомобиля.....	76
20	<i>Насонова Д.И., Капариха А.В., Воробьева Т.Н.</i> Влияние наночастиц оксида олова (IV) на скорость электрохимического осаждения, микроструктуру и свойства медных покрытий на алюминии.....	80
21	<i>Рева О.В., Михалюк С.А.</i> Износо- и коррозионностойкие медные гальванопокрытия, модифицированные оксидом ванадия.....	83
22	<i>Гиро А.М., Глушков А.А., Яцкевич С.А.</i> Лабораторный программно-управляемый источник импульсного тока.....	88
23	<i>Стефанович В.А., Борисов С.В., Стефанович А.В.</i> Обоснование выбора материалов для повышения стойкости скользящих контактов при гальваническом осаждении металлов.....	92
24	<i>Жарский С.Е., Богослав Н.М., Черник А.А.</i> Модернизация системы управления технологическим процессом хромирования.....	95
25	<i>Строкач П.П., Воробьева Т.Н., Яловая Н.П. Басов С.В., Головач А.П.</i> Оценка коррозионной стойкости алюминийсодержащих сплавов в пирофосфатных электролитах.....	98
26	<i>Левицкий И.А., Павлюкевич Ю.Г., Богдан Е.О., Кичкайло О.В.</i> Утилизация осадков сточных вод гальванических производств при получении строительной керамики.....	101
27	<i>Орехова С.Е., Ашуйко В.А., Салыщ О.И., Оскирко О.В.</i> Пигменты с антикоррозионными свойствами.....	105
28	<i>Марцуль В.Н., Шибека Л.А., Лихачёва А.В., Залыгина О.С., Романовский В.И.</i> Характеристика и основные направления использования гальваношламов и осадков очистных сооружений, образующихся на предприятиях Республики Беларусь.....	109
29	<i>Ещенко Л.С., Махрова Е.В.</i> О критериях, определяющих состав и свойства пигментных материалов на основе гальваношламов.....	115
30	<i>Пицц И.В., Гвоздева Н.А.</i> Синтез химически стойких фосфорсодержащих керамических пигментов.....	119
31	<i>Поплавский В.В., Матыс В.Г., Стельмах Т.С.</i> Коррозионные свойства покрытий, формируемых ионно-ассистированным осаждением металлов.....	123
32	<i>Константинов В.М., Булойчик И.А., Гегеня Д.В.</i> Исследование влияния чистоты насыщаемой поверхности на коррозионную стойкость диффузионно оцинкованных изделий.....	127
33	<i>Чигринова Н.М., Чигринов В.Е., Радченко А.А., Ловыгин С.И., Курилина Г.С.</i> Технологии создания декоративно-износостойких покрытий.....	130
34	<i>Алексеев Ю.Г., Нисс В.С., Слепнёв Г.Е., Паршута А.Э., Королёв А.Ю.</i> Разработка и исследование технологии микродугового оксидирования титана и титановых сплавов.....	138
35	<i>Тур Э.А., Халецкий В.А., Антонюк Е.К.</i> Акриловое покрытие для антикоррозионной защиты стальных конструкций.....	142
36	<i>Цыбульская Л.С., Нечепуренко Ю.В., Гаевская Т.В.</i> Защитные, декоративные и функциональные покрытия, получаемые гальваническими и химическими методами.....	146
37	<i>Ехилевский С.Г., Пяткин Д.В.</i> Метод моментов в моделировании динамической сорбционной активности.....	150
38	<i>Жарский И.М., Черник А.А.</i> Анализ состояния и перспективы развития гальванического производства в Республике Беларусь.....	154
39	<i>Воробьева Т. Н., Кобец А.В., Рева О.В., Врублевская О.Н.</i> Осаждение из растворов многослойных пленок металлов на полупроводники и диэлектрики с гладкой поверхностью.....	156

ОРГКОМИТЕТ СЕМИНАРА

Председатель

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

Члены оргкомитета

ВИТЯЗЬ П.А. – Первый заместитель Председателя Президиума НАН Беларуси, академик НАН Беларуси, д-р техн. наук

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

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

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

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

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

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

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

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

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

КИСТЕНЬ М.Н. – директор ОАО «УПНР»

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

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

ГУРЧЕНКО П.С. – профессор кафедры Материалы в машиностроении БНТУ, д-р техн. наук

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

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

ФИЛОСОФ Л.В. – зав. сектором НИЧ

Научное издание

**МАТЕРИАЛЫ РЕСПУБЛИКАНСКОГО
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО СЕМИНАРА
«СОЗДАНИЕ НОВЫХ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДЕЙСТ-
ВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ НАНЕСЕНИЯ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ И ИХ ЗАМЕЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ»**

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *Л.В. Философ*
Компьютерная верстка *Е.О. Черник*

Подписано в печать 01.12.2011. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 0,6. Уч.-изд. л. 0,6.
Тираж 100 экз. Заказ 492.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ №02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.