3. Сальманов, И. Д. Остаточные напряжения и деформации при сварке / И. Д. Сальманов, М. Ю. Барановский, В. А. Тарасов // Строительство уникальных зданий и сооружений. – 2014. – № 12. –С. 64–75.

4. Савицкий, А.М. Влияние скорости сварки и длительности периодического охлаждения на формирование структуры сварных соединений закаливающихся сталей при дуговой сварке с термоциклированием / А. М. Савицкий, М. М. Савицкий, Д. П. Новикова // Автоматическая сварка. – 2004. – № 8. –С. 41–45.

5. Разработка конструктивно-технологической схемы установки для получения сварных соединений с использованием струйного воздействия охлаждающей среды на сварной шов и зону термического влияния / С. Д. Лещик [и др.] // Актуальные проблемы науки и техники: материалы I Международной научно-технической конференции, Сарапул, 20–22 мая 2021 г.: СПИ (филиал) ФГБОУ ВО «ИжГТУ имени М. Т. Калашникова»; под общ ред. Г. В. Миловзорова. – Ижевск : Изд-во УИР ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, 2021. – С. 135–138.

УДК 621.357+537.528

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ДОБАВКОЙ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лещик С. Д., Калугин Ю. К., Лещик М. С.

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы Гродно, Республика Беларусь

Введение

Стандартные электролиты хромирования на основе шестивалентных соединений хрома в настоящее время хорошо изучены и широко применяются. Однако процесс хромирования и электролиты хромирования имеют ряд существенных недостатков: низкий выход хрома по току; небольшая скорость отложения осадков; большая энергоемкость процесса; высокая катодная плотность тока; высокая агрессивность электролита; большое количество ядовитых выделений, образующихся при электролизе; низкая кроющая способность электролита; низкая рассеивающая способность электролита, выражающаяся в низкой степени равномерности распределения выделяемого на катоде металла по его поверхности. В связи с этим модификация электролитов, направленная на уменьшение указанных недостатков, весьма актуальна. Так, например, повышение рассеивающей способности электролита позволяет получать более равномерные покрытия по толщине, что дает возможность наносить меньший слой хрома перед окончательной шлифовкой поверхности. Выгода очевидна: снижение затрат на энергоемкий процесс хромирования (требуемая толщина хрома меньше) и снижение затрат на шлифование весьма твердого покрытия (припуск на шлифование меньше). Одним из способов решения задачи по улучшению характеристик электролитов, процесса хромирования и самих покрытий из гальванического хрома является добавление ультрадисперсных добавок непосредственно в электролит, т. е. применение наноэлектролитов [1, 2]. Однако, имеющиеся данные по влиянию нанодобавок на характеристики электролитов нельзя признать всеобъемлющими и полностью систематизированными. Это обусловлено следующим. Во-первых, в настоящее время расширяются возможности синтеза наночастиц, которые ранее синтезированы не были. Вовторых, производители и исследователи зачастую не раскрывают состав, особенности синтеза и некоторые характеристики используемых частиц. В-третьих, подробной информации о внедрении наноэлектролитов в производственный процесс мало. В связи с этим представляется актуальным накопление и анализ экспериментальных данных о наномодификаторах гальванических электролитов, их влиянии на процесс хромирования и свойства электролитов.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния наноразмерных частиц, синтезированных при электроэрозионном диспергировании алюминия и графита, на характеристики электролита хромирования.

Материалы и методика эксперимента

Экспериментальные исследования проводили для стандартного и наиболее широко применяемого электролита хромирования следующего состава: ангидрид хромовый – 250 г/л, кислота серная 2,5 г/л, остальное – вода.

Выход металла по току рассчитывали по стандартной методике. Для этого определяли массу покрытия путем взвешивания образцов до и после металлизации.

Контрольные образцы были получены осаждением из электролита, указанного выше состава. Модифицированные образцы получали из электролитов, в которые были приготовлены на основе воды, в которой производили электроэрозионное диспергирование алюминиевого и графитового образцов. Для синтеза ультрадисперсных частиц использовали две установки, в которых реализован принцип электроискровой эрозии по двум различным схемам: с колеблющимся и вращающимся электродом.

На рисунке 1 приведена электрическая схема экспериментальной установки получения наноструктур методом электроэрозионного диспергирования твердофазных электропроводящих образцов в жидкости с колеблющимся электродом [3], на основе которой рассмотрим принцип ее работы, а также принцип получения наночастиц. В качестве источника питания используется трансформатор мощностью 170 Вт со ступенчатой регулировкой напряжения на вторичных обмотках в диапазоне 6–30 В.



Рисунок 1 – Электрическая схема установки с колеблющимся электродом

Со вторичных обмоток трансформатора Tr1 переключателем П напряжение поступает через Соленоид на электрод Э. Сердечник Соленоида механически связан с электродом пружиной. При замыкании цепи – соприкосновении электрода Э с Деталью – возникает искровой разряд. Сердечник соленоида совершает колебания с частотой переменного тока на электроде периодически замыкая и размыкая цепь. Соленоид выполняет двоякую роль в этой схеме: дросселя ограничения тока в цепи и электромагнита управления колебаниями рабочего тела электрода. Электрод и деталь являются материалами, которые подвергаются электроимпульсному разрушению. Они погружены в жидкость, в которую конденсируются наночастицы из плазмы электроискрового разряда, возникающего между электродом и деталью.

При реализации схемы электроэрозионного синтеза наночастиц по второй схеме применяли вращающийся цилиндрический или дисковый электрод и неподвижный электрод в форме пластины. В качестве материала твердофазного полуфабриката для электроэрозионного разрушения использовали графит или алюминий, из которых изготавливали неподвижный и вращающийся электроды. В качестве жидкости, в которой производили электроэрозионное разрушение твердофазных полуфабрикатов, использовали воду. Суть процесса в следующем. Вершины неровностей на поверхности плоского электрода отделены от диска (вращающийся электрод) очень небольшим промежутком, через который легко проскакивает разряд, и подвергаются электрической эрозии. В точке электрического разряда материал плавится и испаряется. Окружающая жидкость также испаряется. В результате вращения электрода и развивающихся в канале разряда и продуктах распада рабочей жидкости значительных динамических сил, продукты электроэрозионного разрушения материала выбрасываются за пределы зоны разряда в рабочую жидкость, где происходит конденсация и формирование частиц. Электроэрозионный синтез частиц по схеме с вращающимся электродом проводили при следующих параметрах. Использовали генератор импульсов, который подключали к неподвижному и вращающемуся электродам, погруженным в жидкость (вода). Рабочая частота генератора импульсов составляла 180 кГц. Диапазон регулирования выходного напряжения 1.2-22 В. Пульсации выходного напряжения (эффективное значение) не более 150 мВ. Выходной ток (максимум) 12 А. Емкость накопительных конденсаторов 2200–11000 мкФ. Энергия в искровом разряде составляла 1,6 мДж – 2,2 Дж.

Размер частиц оценивали методом атомно-силовой микроскопии.

Результаты и их обсуждение

Перед использованием частиц, синтезированных при электроэрозионном диспергировании алюминия и графита, в составе гальванических электролитов, была произведена оценка их размеров. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что более 70 % синтезированных частиц имеют размер до 100 нм.

Результаты экспериментальных исследований по определению выхода металла по току при хромировании из электролитов содержащих продукты электроэрозионного разрушения алюминия и графита, приведены в таблице 1. Как можно видеть из представленных данных, на выход хрома по току, независимо от концентрации в электролите продуктов электроэрозионного диспергирования алюминия и графита, влияние оказывает изменение катодной плотности тока и температуры. Добавка ультрадисперсных частиц, полученных при электроэрозии алюминия, в количестве до 15 г/л существенного влияния на выход металла по току при хромировании не оказывает, т. к. незначительное увеличение исследуемого параметра лежит в пределах погрешности измерений. При использовании наноразмерных продуктов электроэрозионного диспергирования графита выход хрома по току возрастает не более, чем в 1,15 раза, имея максимум при концентрации наночастиц в электролите хромирования, равный 10 г/л.

Таблица 1 – Значения величины в	выхода хрома по току в зав	исимости от со-
става электролита и технологических	режимов металлизации	

				•				
	Выход хрома по току (%) при концентрации частиц							
Плотность тока / температура	в электролите (г/л)							
	0,0	0,1	1,0	5,0	10,0	15,0		
Электролит хромирования с добавкой наночастиц, полученных								
при электроискровой эрозии алюминия по схеме с вращающимся электродом								
40 А/дм ² / 45 °C	18,1	18,1	18,2	18,3	18,5	18,3		
40 А/дм ² / 55 °С	16,8	16,8	16,9	17,3	17,5	17,1		
50 А/дм ² / 45 °С	18,8	18,8	18,9	19,1	19,3	18,9		
50 А/дм ² / 55 °С	17,4	17,4	17,5	17,7	17,8	17,7		
Электролит хромирования с добавкой наночастиц, полученных								
при электроискровой эрозии алюминия по схеме с колеблющимся электродом								
40 А/дм ² / 45 °С	18,1	18,1	18,2	18,3	18,4	18,3		
40 А/дм ² / 55 °С	16,8	16,8	16,9	17,2	17,4	16,9		
50 А/дм ² / 45 °С	18,8	18,8	18,9	19,1	19,4	19,2		
50 А/дм ² / 55 °С	17,4	17,4	17,5	17,7	17,7	17,6		
Электролит хромирования с добавкой наночастиц, полученных								
при электроискровой эрозии графита по схеме с вращающимся электродом								
40 А/дм ² / 45 °C	18,1	18,1	18,5	19,3	19,8	19,3		
40 А/дм ² / 55 °С	16,8	16,8	17,2	17,8	19,2	18,7		
50 А/дм ² / 45 °С	18,8	18,9	19,2	19,5	20,4	19,8		
50 А/дм ² / 55 °С	17,4	17,4	16,2	18,8	19,7	19,7		
Электролит хромирования с добавкой наночастиц, полученных								
при электроискровой эрозии графита по схеме с колеблющимся электродом								
40 A/дм ² / 45 °С	18,1	18,2	18,6	19,3	20,3	19,8		
40 А/дм ² / 55 °С	16,8	16,9	17,6	17,8	19,3	18,9		
50 А/дм ² / 45 °С	18,8	18,9	19,2	19,6	20,5	19,9		
<u>50 А/дм² / 55 °C</u>	17.4	17.5	16.1	18.8	19.7	19.7		

Полученные результаты позволяют утверждать, что применение наноразмерных частиц, синтезированных при электроэрозионном диспергировании алюминия, не потребуют существенной корректировки технологических режимов процесса хромирования. Использованные нами частицы могут представлять интерес как модификаторы самих покрытий. Это обусловлено тем, что различные ультадисперсные добавки к электролитам в целом зарекомендовали себя с положительной стороны в плане формирования композиционных покрытий с улучшенными эксплуатационными характеристиками [4, 5]. Так, например, измерение микротвердости показало, что из наноэлектролитов формируются хромовые покрытия, имеющие микротвердость большую не менее чем на 7 % по сравнению с покрытиями, полученными из электролитов без наночастиц при прочих равных условиях. Влияние же частиц, синтезированных при электроэрозионном диспергировании алюминия и графита, на другие характеристики покрытий требует дальнейшего изучения.

На рисунке 3 представлены диаграммы, характеризующие распределение гальванических хромовых покрытий по толщине на поверхности катода для образцов, полученных из стандартного электролита и наноэлектролитов, содержащих наночастицы, синтезированные методом электроэрозионного диспергирования алюминия и графита в водной среде.



Рисунок 3 – Распределение электроосажденного хрома по толщине на поверхности образцов, полученных при нанесении покрытий из стандартного электролита (a), электролита с добавлением продуктов электроэрозионного диспергирования алюминия в концентрации 10 г/дм³ (б) и электролита с добавлением продуктов электроэрозионного диспергирования графита в концентрации 10 г/дм³ (в)

Установлено, что наличие в электролите наночастиц, полученных при электроэрозионном диспергировании, как алюминиевого, так и графитового полуфабриката в жидкости, приводит к снижению неравномерности хромового покрытия по толщине на хромируемой поверхности. Оценка расчетного параметра неравномерности осажденных покрытий, вычисленного на основе экспериментальных измерений их толщин по стандартной методике [1], показала, что хромирование стальной поверхности в наноэлектролите позволяет получать покрытия с параметром неравномерности меньшим в 2 раза, чем у стандартных покрытий. Это может свидетельствовать об увеличении рассеивающей способности электролита хромировании при добавлении в его состав наночастиц. Существенных различий по толщине покрытий для образцов, полученных из электролитов с частицами электроэрозионного синтеза по схеме с колеблющимся электродом от образцов, полученных из электролитов с частицами электроэрозионного синтеза по схеме с вращающимся электродом, выявлено не было. Из электролитов, содержащих графитовые наночастицы, осаждается более равномерное по толщине покрытие, чем из электролитов, содержащих продукты электроэрозионного разрушения алюминия.

Заключение

Таким образом, впервые получены данные о влиянии наночастиц, полученных при электроэрозионном диспергировании графита и алюминия, на характеристики электролита хромирования. Проведенные исследования показали, что одним из перспективных путей совершенствования процесса хромирования является применение наноэлектролитов, что позволяет, не меняя технологических режимов, получать более равномерные покрытия при большем выходе хрома по току.

Работа выполнена в рамках задания 2.04.3 Государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» Республики Беларусь.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Наномодифицированные хромовые гальванические покрытия / Ю. В. Литовка [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – № 19 (4). – С. 29–33.

2. Лещик, С. Д. Структура электролитического хрома, модифицированного дисперсными порошками / С. Д. Лещик // Материалы, технологии, инструменты. – 2000. – Т. 5, № 2. – С. 52–55.

3. Тарасевич, С. Т. Исследование влияния наночастиц в составе электролитов на катодный выход металла по току при хромировании и цинковании деталей автотранспортной техники / С. Т. Тарасевич, А. М. Плоцкая, М. С. Лещик // Инженерное и экономическое обеспечение деятельности транспорта и машиностроения: сб. материалов VI Междунар. науч. конф. молодых ученых, Гродно, 2 июня 2022 г. / ГрГУ им. Янки Купалы; редкол.: А. С. Воронцов (отв. ред.) [и др.]. – Гродно : ГрГУ им. Янки Купалы, 2022. – С. 317–321.

4. Сайфуллин, Р. С. Композиционные покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин // – М. : "Химия", 1977. – 272 с.

5. Лещик, С. Д. Электроосаждение хрома из наноэлектролитов, полученных с использованием технологий лазерной абляции твердофазных материалов в водной среде / С. Д. Лещик, П. И. Шупан, А. Г. Лежава // Весн. ГрДУ імя Я. Купалы. Сер. 6, Тэхніка. – 2015. – № 1 (198). – С. 13–19.