

УДК 669. 268: 548.7

На правах рукописи

КАРИМОВА ИРАДА САЛИЖАНОВНА

**Разработка технологии
получения нанокomпозиционных
электролитических покрытий на основе хрома**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов
05.16.01 – Metallоведение и термическая обработка металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Республика Казахстан
Алматы, 2010

Работа выполнена в АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения».

Научный руководитель:

доктор физико-математических
наук, профессор

Яр-Мухамедова Г.Ш.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Бобров В.М.

кандидат технических наук

Аубакирова Р.К.

Ведущая организация: Институт ядерной физики Национального ядерного
Центра Республики Казахстан (г. Алматы)

Защита состоится « 26 » марта 2010 г. в 10 часов на заседании диссертационного Совета Д 53.17.01 при АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» по адресу: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко 29/133, (уг. ул. Валиханова),
e-mail: ao.cnzmo@rambler.ru,
факс 8(727) 291-46-60

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения».

Автореферат разослан « ___ » _____ 2010 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук

Агапова Л.Я.

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. В диссертационной работе представлены результаты исследования получения нанокomпозиционных электролитических покрытий (нано-КЭП) на основе хрома, где в качестве дисперсной фазы использованы Казахстанский шунгит Коксуского месторождения, содержащий углерод, диоксид кремния и оксиды различных металлов, изучено влияние условий формирования покрытий на их структуру и свойства.

Актуальность темы. Особый интерес к композиционным материалам и покрытиям появился в последние десятилетия в связи с резким ростом требований к уровню эксплуатационных свойств материалов, работающих в условиях агрессивных сред, трения и износа. В связи с этим разработана эффективных и экономичных способов получения нано-КЭП, изучение процессов электроосаждения, а также исследование влияния микроструктуры на свойства электролитических покрытий является одной из актуальных проблем современной электрометаллургии водных растворов и металловедения.

Работа выполнена в соответствии с государственной программой «Развитие нанонауки и нанотехнологий в Республике Казахстан на 2007-2009 годы», и программой фундаментальных исследований 3.4 «Физико-химические основы создания принципиально новых сплавов и функциональных материалов на основе металлов, производимых в Казахстане».

Целью диссертационной работы является разработка технологии получения нано-КЭП на основе хрома, исследование процессов электрометаллургии водных растворов с использованием наноразмерных частиц и установление закономерностей влияния структуры КЭП на их коррозионные и механические свойства.

Научная новизна. Впервые:

- разработаны технология и составы новых электролитов для получения нано-КЭП Cr-шунгит и Cr-C. Экспериментально обосновано, что в интервале температур электроосаждения 293 – 343К и плотностей тока 2–7 кА/м² возможно получение нано-КЭП высокого качества с выходом по току до 32%, что почти в 3 раза превышает выход по току из универсального электролита хромирования.
- предложен критерий прогнозирования образования КЭП на основе квантово-механических представлений об электроотрицательности, ионизационных потенциалах и электронных конфигурациях валентных состояний атомов.
- научно обоснована роль степени дисперсности второй фазы в проблеме электролитического осаждения покрытий. Установлено, что нано-КЭП является промежуточным звеном между традиционными КЭП и наноматериалами, свойства которых объясняются законами классической физики и квантовой механики соответственно.
- на примере различных электрохимических реакций на катоде при pH=1 обоснована причина полихромности КЭП, которая связана с различием потенциа-

лов выделения φ : при $\varphi = + 0,236В$ выделяется $Cr(OH)_3$ серо-синего цвета; при $\varphi = - 1,319В$ выделяется CrO_2 коричневого цвета; при $\varphi = - 0,713В$ выделяется CrO красного цвета.

- выявлены нехарактерные для структуры металлов глобулярные, волокнистые, лепесткообразные, вихреобразные микроструктуры, обеспечивающие высокие коррозионные и механические свойства нано-КЭП хром-шунгит и нано-КЭП хром-углерод.

- установлен эффект «залечивания» микропористости и микротрещиноватости электролитического хрома при осаждении нано-КЭП, приводящий к значительному увеличению коррозионной (до 50 раз) и износо- (до 27 раз) стойкостей.

Положения, выносимые на защиту.

- комплекс физико-химических исследований теоретических предпосылок, предназначенных для разработки рациональной технологии электролитического нанесения композиционных покрытий на основе хрома, в том числе:

- результаты исследования выхода по току, температуры, режимов ультразвукового воздействия на процесс осаждения нано-КЭП Cr-шунгит, Cr-C и Cr-SiO₂;

- рациональную схему технологии получения нано-КЭП, включающую седиментационный отбор наноразмерных частиц шунгита и предварительную УЗ обработку катода и суспензии электролита;

- обоснование возможного механизма и закономерностей образования КЭП и нано-КЭП;

- результаты изучения микроструктуры полученных нано-КЭП Cr-шунгит, Cr-C и Cr-SiO₂;

- результаты исследования основных эксплуатационных свойств (адгезии, микротвердости, износо- и коррозионной стойкости) нано-КЭП, нанесенных на образцы из различных марок сталей, алюминия и его сплавов.

Апробация практических результатов. Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на: X Международной конференции «Conference on the structure of non-crystalline materials» (Prague, Czech Republic, 2006); VIII Международной конференции «Problems of corrosion and corrosion protection» (Lviv, 2006, 2008); II Международной научно-практической конференции «Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы» (Алматы, 2006); Международной конференции «Металлургия XXI века - состояние и стратегия развития» (Алматы, 2006); V Международном Беремжановском съезде по химии (Алматы, 2006); 59 научной конференции студентов и молодых ученых (Алматы, 2005).

Практическая ценность диссертации заключается в том, что разработанная ультразвуковая установка и технология получения КЭП, включающая седиментационный отбор наноразмерных частиц шунгита (менее 100 нм), с последующим их заращиванием электроосаждаемым металлом, позволяет увеличить коррозионную стойкость различных марок сталей в растворах NaCl; обеспечить экономию за счет замены дорогих марок стали на более дешевые и недефицитные с нано-КЭП; увеличить ресурс работы и долговечность различного вида золотников дискового фильтра. На составы электролитов и способы осаждения КЭП получены 4 предпатента РК.

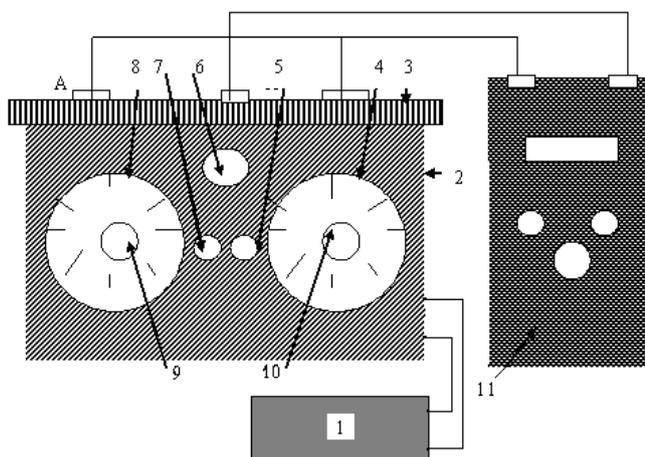
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Современное состояние проблемы формирования КЭП и перспективы его дальнейшего развития

В первом разделе на основе анализа литературных источников обосновано почти полное отсутствие исследований в аспекте влияния степени дисперсности используемых для осаждения КЭП частиц на свойства получаемых композитов, сформулированы задачи диссертационной работы.

2 Объекты исследования, методы эксперимента

В качестве матричного материала для формирования КЭП был выбран хром, т.к. среди всех электроосаждаемых металлов он обладает самой высокой твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. В качестве второй фазы (добавочного компонента) был выбран Казахская шунгитовая порода Коксуского месторождения (для краткости в дальнейшем именуемая шунгит), представляющая собой поливещество, в состав которой входят углерод и оксиды различных металлов. За основу установки для



1 - УЗГ; 2 - корпус ванны; 3 - крышка ванны; А и К – клеммы; 4 - шкала температуры; 5 - индикатор термостата; 6 - кнопка таймера; 7 - индикатор таймера; 8 - шкала таймера; 9,10 - ручка шкал термостата и таймера; 11 – выпрямитель

Рисунок 1 – Электролитическая установка для осаждения nano-КЭП хром - шунгит

3 Проблема выбора дисперсных фаз

До настоящего времени проблема возможности получения КЭП с теми или иными дисперсными фазами базируется на бесперспективном и трудоемком методе «проб и ошибок». Поэтому нами разработан критерий прогнозирования возможности образования КЭП, основанный на электроотрицательности (ЭО), ионизационных потенциалах (ИП) и электронной конфигурации валентных состояний (ЭКВС) атомов матрицы и дисперсной частицы.

Известно, что одной из главных предпосылок для образования КЭП является возникновение адсорбции между матрицей и дисперсной частицей. Сравним, в качестве примера, ЭКВС хрома и дисперсных частиц углерода или кремния

получения КЭП на основе хрома была использована ультразвуковая ванна (УЗВ) – 2,8 ЗАО «ПКФ Сапфир» (рисунок 1), которая была дополнена рядом усовершенствований, позволивших использовать ее в новом назначении, а именно, в целях исследования возможности получения КЭП. В качестве методов исследования полученных КЭП были использованы: металлографический, рентгенографический, атомно-силовой микроскопический, электронно-микроскопический, ИК- спектрометрический, а также испытания полученных КЭП на микротвердость, адгезию, износо- и коррозионную стойкость.

(таблица 1). Очевидно, что между хромом и углеродом, хромом и кремнием может возникнуть адсорбция за счет обобществления с электрона хрома. В результате этого ЭКВС хрома примет вид $3d^5 4s^0$ и приобретет макси-

Таблица 1 – Значения ЭО, ИП и ЭКВС атомов элементов

Элемент	Электроотрицательность	Исходное ЭКВС	Ионизационный потенциал, эВ	Трансформированное ЭКВС
Хром	-2,2	$3d^5 4s^1$	6,77($4s^1$);16,49;31,0;73,0;90,6; 14,3 ($3d^5$).	$3d^5 4s^0$
Углерод	-2,55	$2s^2 2p^2$	11,264;24,38 ($2s^2$);48,86; 64,48 ($2p^2$).	$2s^2 2p^3$
Кремний	-1,8	$3s^2 3p^2$	8,15;16,34 ($3s^2$);33,46; 45,13 ($3p^2$).	$3s^2 3p^3$
Медь	-2,0	$3d^{10} 4s^1$	7,73($4s^1$)20,29; 36,83 ($3d^2$)	
Цинк	-1,5	$3d^{10} 4s^2$	7,96; 9,39 ($4s^2$); 39,70($3d^1$)	

мально возможное устойчивое состояние, так как в ряду s и d состояний s^0 и d^5 – состояния, являются одними из устойчивых. Что касается атомов углерода и кремния, то они за счет обобществления с электрона хрома, примут вид $s^2 p^3$ и тоже приобретут максимально устойчивое состояние, поскольку в ряду s и p-состояний s^2 и p^3 – состояния являются устойчивыми. Этому способствуют сравнительно низкая ЭО и малое значение ИП хрома. В итоге возникают благоприятные условия для образования адсорбции, что является основной предпосылкой для образования КЭП. Аналогичными рассуждениями можно обосновать маловероятность образования КЭП хром-медь. Отсюда вытекает критерий возможности образования КЭП, основанный на ЭКВС, ЭО и ИП.

4 Физико-химические основы получения КЭП хром-шунгит

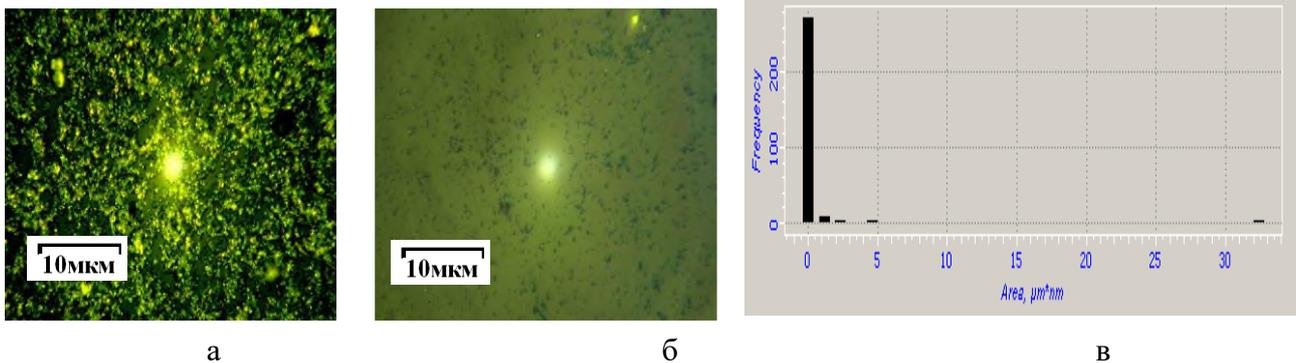
В четвертом разделе представлены физико-химические основы получения КЭП хром-шунгит, в электролитах трех составов: A_0 , A_1 , A_2 (таблица 2).

Таблица 2 - Составы электролитов, (г/дм³)

A_0	A_1	A_2
CrO ₃ - 200; Ni SO ₄ - 25; CaCO ₃ - 55; шунгит -25.	CrO ₃ – 250; H ₂ SO ₄ – 2,5; шунгит – 25	CrO ₃ –250; SrSO ₄ - 7; С -25.

Описывается седиментационный метод подготовки шунгитового концентрата для осаждения нано-КЭП хром – шунгит, заключающийся в проведении многократного двухчасового седиментационного отстоя взмученной суспензии шунгита, сифонном отборе верхней части с последующим выпариванием суспензии до получения сухого концентрата.

На рисунке 2 а, б приведены микрофотографии суспензии шунгита, полученных после двух разных опытов: 2-кратного и 14-кратного взмучивания с последующим 2-часовым отстоем и седиментацией. Из гистограммы АСМ (рисунок 2 в), отражающей результаты исследований фракционного состава, полученной отстоем в течение 2-х часов следует, что подавляющее количество частиц (260 из 284) имеют размеры до 20 нм, т.е. после 2-часового отстоя в составе суспензии шунгита 90% частиц, не превышающих 100 нм.



а – 2-кратный отстой; б – 14 –кратный отстой, в – гистограмма АСМ площадей дисперсных частиц шунгитовой породы, полученной седиментационным отстоем в течение 2-х часов
Рисунок 2 - Оптические микрофотографии и гистограмма седиментированных частиц

На рисунке 3 приведена зависимость выхода по току от температуры электроосаждения КЭП из электролита A_0 в условиях постоянного и переменного УЗ воздействия при плотности тока 5 кА/м^2 . Из полученных данных следует, что электролит A_0 удовлетворительно начинает работать с температуры 303К с наибольшим выходом по току в среднем $9,4\%$.

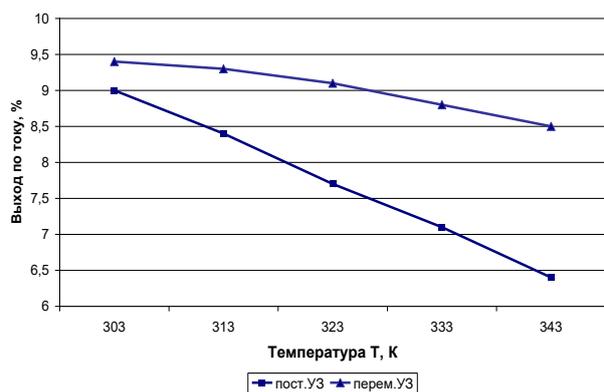
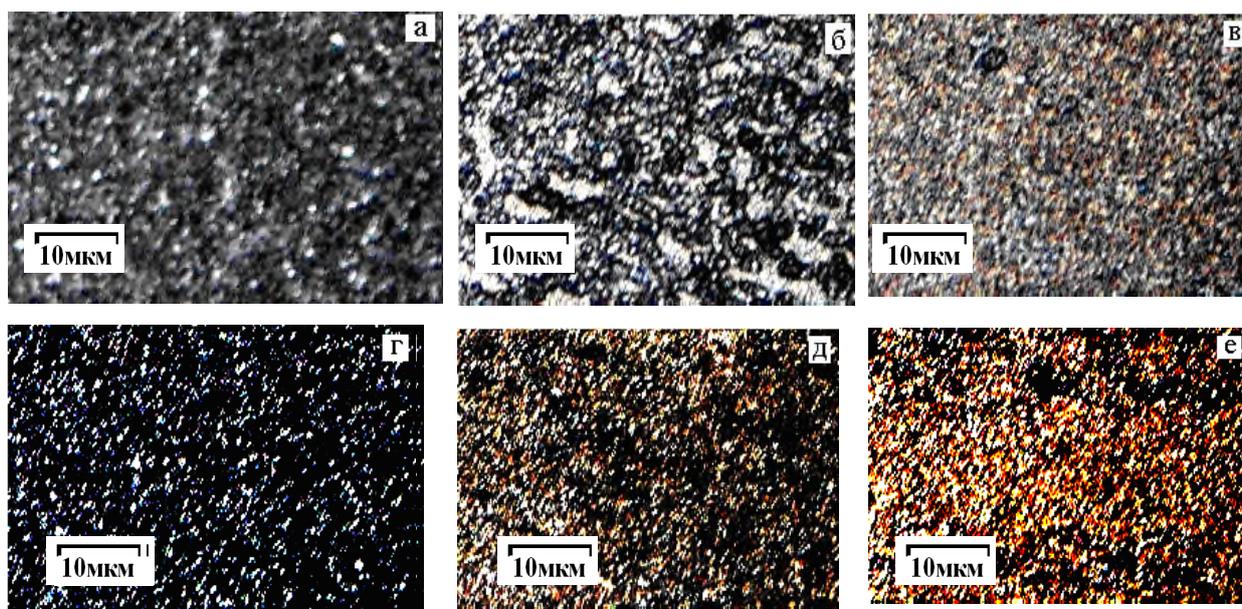


Рисунок 3 –Зависимость выхода по току от температуры электролита A_0 при разных режимах УЗ воздействия

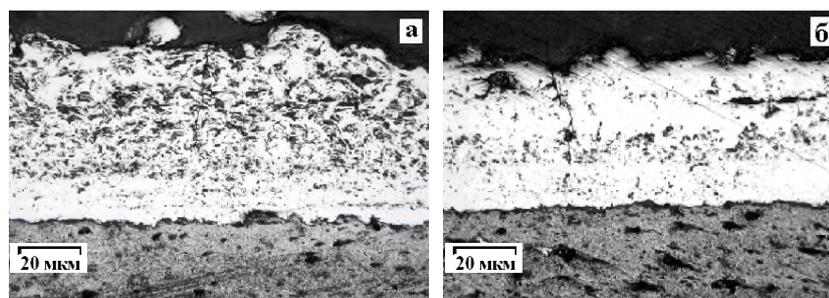
С повышением температуры электроосаждения наблюдается тенденция снижения выхода по току. При этом в случае постоянного воздействия УЗ снижение выхода по току протекает интенсивнее, чем при периодическом. Очевидно, это связано с тем, что потоки взмученного УЗ шунгита действуют на катод подобно абразиву, шлифуя его поверхность. При постоянном УЗ воздействии шлифование приводит к большей потере массы катодом, чем при периодическом и поэтому потеря массы увеличивается, что и приводит к снижению выхода по току. Результаты исследования влияния различных дисперсных фаз и состава электролита на микроструктуру формируемых КЭП при различных режимах электроосаждения приведены на рисунке 4.

Из сравнения цветов частиц на снимках видно, что при низких температурах с хромом преимущественно соосаждается углерод, а с увеличением температуры с хромом соосаждаются многоцветные модификации корунда и кварца. Следует отметить, что микроструктура КЭП в случае постоянного ультразвукового (УЗ) воздействия (рисунок 4 а, б, в) более грубая, чем в случае периодического (рисунок 4 г, д, е). Причиной является формирование под действием УЗ «вихреобразной» микроструктуры (рисунок 5 а), которая раньше никем не наблюдалась. В случае периодического УЗ воздействия, полученное покрытие носит слоистый характер (рисунок 5 б).



а, г – 303, б, д – 323, в, е – 343 (К)

Рисунок 4–Микроструктуры nano-КЭП, полученных при постоянном (а,б,в) и периодическом (г,д,е) воздействии ультразвука

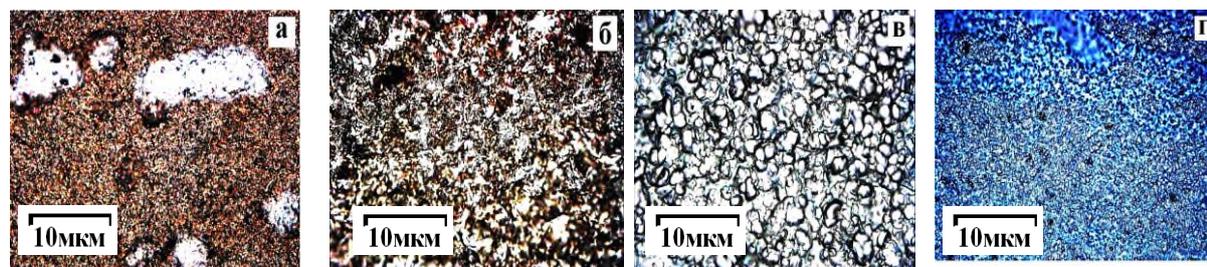


а – непрерывное, б – периодическое УЗ воздействие

Рисунок 5- Микроструктуры поперечных шлифов КЭП, полученных при температуре электролита 323 К

Эти возможности являются новыми методами регулирования структуры КЭП, придающим покрытию дополнительные специфические свойства, обусловленные чередованием микроструктур - плотной и пористой.

Сопоставление полихромности КЭП из электролитов A_0 и A_1 (рисунки 4 и б) показывает, что она обеспечивается разными причинами. В первом случае полихромность связана с многоцветием компонентов дисперсных частиц шунгита, т.е. она носит дискретный характер. Тогда как во втором случае (рисунок б), особенно у КЭП, полученных при температурах 323-343К, полихромность носит характер пленки. Даже самые инертные вещества в измельченном



а - 298; б - 303; в - 313; г – 333 (К)

Рисунок 6- Микроструктуры nano-КЭП хром-шунгит, полученных в электролите A_1

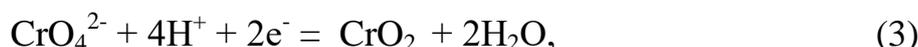
до наноразмеров становятся активными и реакционноспособными. Поэтому если предположение об инертности в какой-то мере допустимо для грубодисперсных частиц, то для ультрадисперсных частиц этого же вещества это допущение не оправдано, особенно для частиц, размеры которых не превышают 100 нм. Помимо прямых химических реакций, возможных при введении в электролит хромирования шунгита, возможны электрохимические реакции с выделением продуктов на катоде. Главной электрохимической реакцией в процессе нанесения КЭП может быть электрохимическое выделение хрома:



тогда потенциал осаждения хрома определится уравнением

$$\varphi = 0,295 - 0,0591\text{pH} + 0,0098 \lg[\text{H}_2\text{CrO}_4]. \quad (2)$$

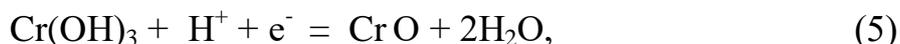
При условии, что $\text{pH} = 1$, $[\text{H}_2\text{CrO}_4] = 1$, $\varphi = + 0,236 \text{ В}$ и на катоде будет осаждаться хром. Однако, кроме электрохимической реакции (1) возможны и другие реакции.



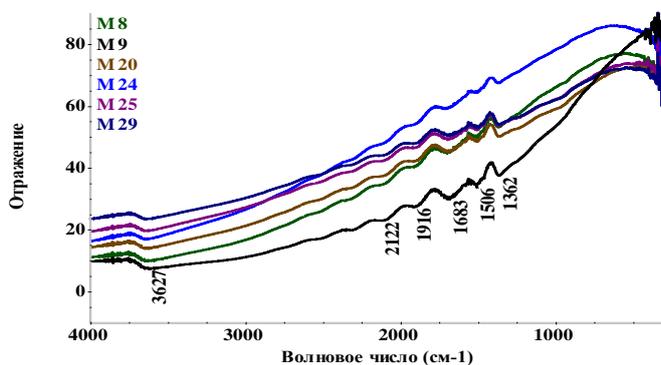
на катоде выделится CrO_2 , $\varphi = + 1,319 \text{ В}$, имеющий коричневый цвет.



на катоде выделится $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\varphi = + 1,225 \text{ В}$, имеющий серо-синий цвет.



на катоде выделится CrO , $\varphi = - 0,844 \text{ В}$, имеющий красный цвет. Отсюда ясна причина пленочной полихромности нано-КЭП хром-шунгит. ИК-спектр отражения с поверхности КЭП хром-шунгит, полученных при разных температурах электроосаждения (рисунок 7) позволил установить, что полихромная адсорбционная пленка состоит преимущественно из карбонильных

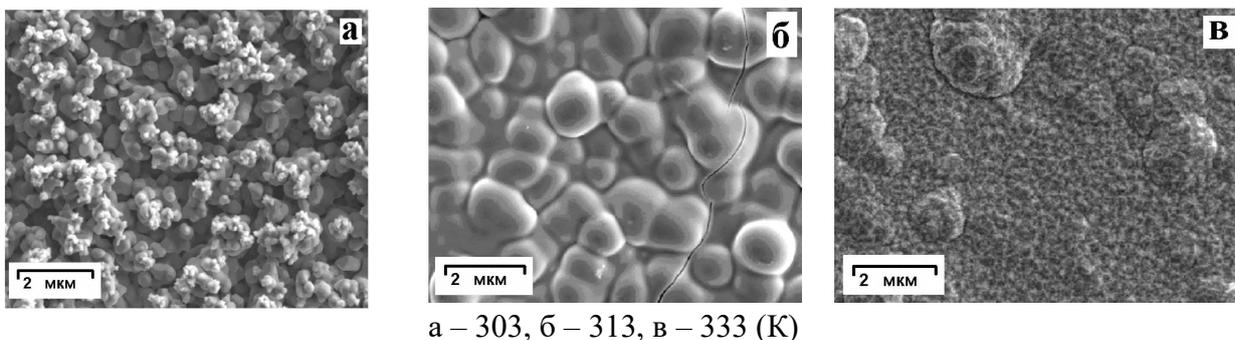


а- 298; б – 303; в – 313; г – 323; д – 333; е–343 (К)

Рисунок 7 - ИК – спектр КЭП Cr-шунгит

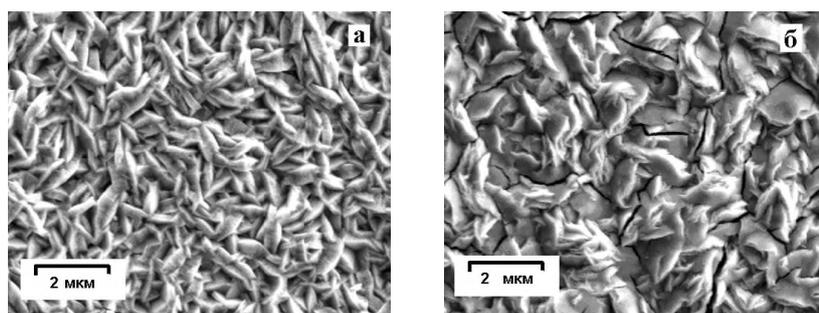
комплексов $\text{Cr} - \text{OCO}_2$ и $\text{Cr} - \text{CO}$, могущих повлиять на поверхностные свойства, в частности, на коррозионные и оптические свойства покрытия.

На рисунке 8 приведены электронно-микроскопические снимки в режиме «топо» поверхности нано-КЭП хром-шунгит. Как видно, при температурах в интервале 303 – 313 К покрытие состоит из глобулярных образований, что совершенно не характерно для хромовых покрытий. С увеличением температуры электроосаждения «глобулярность» покрытия исчезает. На рисунке 9 приведена типичная электроннозондовая микроструктура нано-КЭП Cr-C («воло-



а – 303, б – 313, в – 333 (К)

Рисунок 8– Электронно-микроскопические снимки микроструктуры поверхности nano-КЭП хром-шунгит, полученных из электролита A_0



а – 303, б – 313 (К)

Рисунок 9 - Электронно-микроскопические снимки микроструктуры поверхности nano-КЭП хром--С, из электролита A_2

нистая» и «лепестковая»). С повышением температуры волокнистость структуры грубеет: волокна становятся шире, и они приобретают своеобразную лепестковую структуру. КЭП на основе хрома с такой микроструктурой не характерны для металлов.

5 Физико-химические основы получения КЭП и nano-КЭП хром - углерод

Механизм формирования обычных КЭП из суспензий, содержащих сравнительно с высотой поверхности рельефа матрицы крупные частицы, обеспечивается преимущественно механическим фактором – задержкой частиц на катоде рельефом матрицы, исполняющего по существу роль «ловушки».

Возможный механизм формирования nano-КЭП, когда размер частиц менее 100 нм, отличается от механизма осаждения КЭП тем, что формирование композиции металл-частица происходит в условиях очень близких к невесомости: наноразмерные частицы почти не седиментируют. Рельеф матрицы теряет роль «ловушки». В этих условиях основной силой, действующей на частицу, являются не силы тяжести, а силы притяжения к катоду, обусловленные адгезией, импульсы броуновского движения и выделение водорода на катоде. При этом проявляется известный, присущий наночастицам эффект самоорганизации, самоупорядочения, самоуплотнения. Рассмотренный механизм формирования КЭП хорошо объясняет не только наблюдаемое изменение микроструктуры при осаждении КЭП, но и эффект «залечивания» микропористости и микротрещиноватости за счет заполнения пор и трещин покрытия наноразмерными частицами.

Разработанная технологическая схема получения nano-КЭП хром-шунгит состоит из четырех этапов:

1. Подготовки природного шунгита, заключающегося в механическом измельчении до размеров не более 3-5 мкм; взмучивании в дистиллированной воде;

седиментационном отстое в течение 2 час.; сифонном отборе суспензии; выпаривании ее и прокаливании при 373-423 К до получения сухого концентрата шунгита.

2. Подготовка электролита состоит в приготовлении электролита хромирования выбранного состава, введения шунгитового концентрата 5-100 г/дм³; проработки электролита при температуре 323К и плотности тока 4 кА/м², в течение 2-х часов.

3. Подготовка детали к электроосаждению включает шлифование, полирование, горячую и холодную промывку, обезжиривание.

4. Получение нано-КЭП включает следующие стадии: УЗ обработка детали при частоте звука 18-24 кГц, мощности УЗ 3-5 Вт/см², в течение 3-5мин.; электроосаждение покрытия при 293-343 К, плотности тока 3-7кА/м², в течение 1-2 ч; завершение – промывка детали (в ванне улавливания, горячая, холодная), сушка. Контроль качества полученного покрытия на детали осуществляется визуально, по микроструктуре и микротвердости.

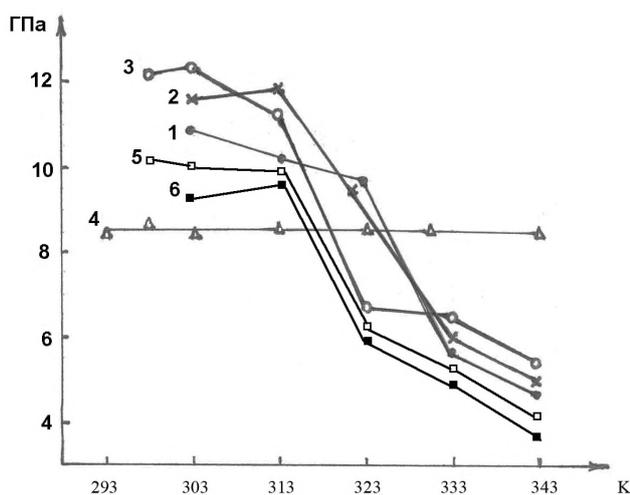
6 Исследование свойств нано-КЭП

В шестом разделе приведены данные исследования основных эксплуатационных свойств: на адгезию, микротвердость, коррозионную стойкость и износостойкость. Оценка адгезии проводилась по внешнему виду и по проценту отслаивания и шелушения нано-КЭП. Данные результатов приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Результаты испытания нано - КЭП на адгезию на стали 12ХНВА

Разновидность покрытия	Время УЗ обработки, мин	Отслаивание, %
Обычное хромовое покрытие	0	32,7
Нано – КЭП хром - углерод	0	9,6
Нано – КЭП хром - углерод	1	3,2
Нано – КЭП хром - углерод	2	0
Нано – КЭП хром - углерод	5	0

На рисунке 10 приведена температурная зависимость микротвердости покрытий хром-шунгит, осажденных из электролитов различного состава. Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от состава электролита, у покрытий хром – шунгит наблюдается тенденция существенного снижения микротвердости электроосаждения (почти в 3 раза) в результате уменьшения концентрации водорода по мере роста температуры электроосаждения. Наблюдающиеся изломы графика микротвердости связаны с тем, что, как показали рентгенографические исследования, в интервале температур 293-303 К идет осаждение гексагонального гидрида хрома (CrH). В интервале температур 303-318 К, преимущественно осаждается гидрид хрома (Cr₂H) с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Выше этой температуры идет электроосаждение хрома преимущественно с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой. Для нано-КЭП хром-С (кривая 4), микротвердость практически не зависит от температуры электроосаждения и имеет довольно высокое значение, около 8,5 ГПа.



1,2 - электролит A_0 , 3 - электролит A_1 ;
 4 - nano-KЭП Cr-C из электролита A_2
 5- Cr- Al_2O_3 ; 6- Cr- SiO_2

Рисунок 10 - Температурная зависимость микротвердости nano-KЭП

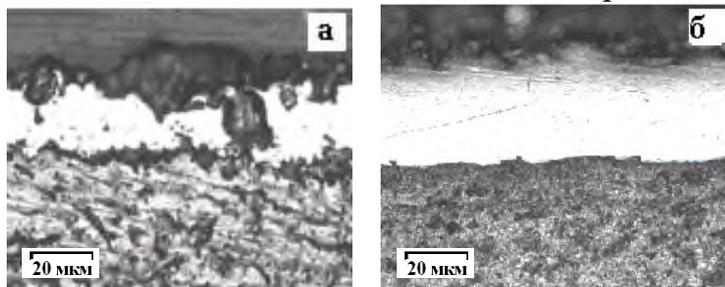
Мы предполагаем, что в случае nano-KЭП хром-сажа ламповая, углерод препятствует уходу водорода из хромовой матрицы, что и приводит к сохранению твердости покрытия.

Сравнение полученных данных с микротвердостью КЭП Cr- Al_2O_3 (кривая 5) и Cr- SiO_2 показывает, что в последних случаях микротвердость ниже, чем для nano-KЭП хром-шунгит. Очевидно, это связано тем, что наличие наноразмерных частиц приводит к проявлению высоких (до 12 500 ГПа) значений микротвердости. В таблице 4 приведены результаты исследования коррозионной стойкости КЭП хром-шунгит в растворах поваренной соли различной концентрации.

Таблица 4 - Результаты исследования коррозионной стойкости nano-KЭП хром-шунгит в растворах хлорида натрия различной концентрации

Температура и состав агрессивной среды	Скорость коррозии $10^{-3} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$	Увеличение коррозионной стойкости, раз	Микротвердость, МПа	
			до испытания	после испытания
293 К, 5% NaCl	0,0223	60	9764	9584
293 К, 10% NaCl	0,0243	55	9660	9510
293 К, 20% NaCl	0,0286	47	9800	9774

Из полученных данных видно, что в результате нанесения КЭП хром-шунгит коррозионная стойкость по отношению к стали Ст.3 без покрытия возросла от 47 до 60 раз в зависимости от концентрации раствора. При этом микротвердость, в результате испытания на коррозионную стойкость, практически не изменилась, оставаясь в пределах 9510-9800 МПа независимо от концентрации NaCl. Этот факт является достаточно веским свидетельством тому, что поверхностные свойства nano-KЭП хром-шунгит в 5-20% растворах NaCl при температуре 293К меняются мало, т.е. покрытие обладает высокой стойкостью.



а – крупные частицы, пронизывающие всю толщ КЭП; б – частицы, размеры которых менее 100 нм

Рисунок 11 - Микрофотографии поперечных шлифов КЭП хром-шунгит

Металлографические снимки поперечных шлифов КЭП (рисунок 11)

свидетельствуют о том, что наличие в составе КЭП крупных частиц порождает опасность образования сквозных трещин (рисунок 11, а). В случае нано-КЭП, когда размеры частиц меньше 100 нм, покрытия получаются беспористыми, без микротрещин (рисунок 11, б) и весьма надежными. Из этих результатов, очевидно, что наиболее надежными в отношении коррозионной стойкости являются нано-КЭП. В таблице 5 приведены данные о потенциальных потребителях КЭП и нано-КЭП.

Таблица 5 - Потенциальные потребители КЭП и нано-КЭП

Потенциальные потребители КЭП и нано-КЭП	Объекты промышленного применения продукции КЭП
Машиностроительные заводы, ремонтные заводы и предприятия малого бизнеса.	Штамповый инструмент горячей и холодной штамповки, детали и узлы машин, механизмов, агрегатов, двигателей внутреннего сгорания.
Кабельные, канатно-проволочные заводы	Тяговый инструмент волочильных машин
Заводы и предприятия горной, шахтной, нефтеперерабатывающей, нефтеперегонной, нефтедобывающей отраслей.	Насосы шахтного водоотлива, перекачки нефти, быстроизнашивающиеся детали механизмов угле-, нефте-, рудодобывающих отраслей
Нефтепромыслы Каспия, соледобывающие и сельхозпредприятия.	Детали машин, механизмов, агрегатов, работающих в соленой воде и солончаковых почвах.
Заводы и ремонтные предприятия различного вида транспорта	Детали машин, механизмов железнодорожного, водного, воздушного транспорта.
ГРЭС, заводы нефтехиммаша, пищевой и медицинской промышленности.	Запорная арматура, трубопроводы, реакторы, емкости и др.

Заключение

Краткие выводы по результатам выполненных исследований

1. Разработаны составы электролитов для осаждения нано - КЭП хром–шунгит и хром-углерод, позволяющие получать в интервале температур электроосаждения 293 – 343К и плотностей тока 2–7 кА/м² нано-КЭП высокого качества с выходом по току до 32%, что почти в 3 раза превышает выход по току универсального электролита хромирования.
2. Разработана технология получения наноконпозиционных электролитических покрытий хром-шунгит, включающая седиментационный отбор наноразмерных частиц шунгита. Установлено, что УЗ диспергирование на частоте 22 кГц дает тонкодисперсную, устойчивую суспензию, способную обеспечить высокую равномерность распределения частиц дисперсной фазы во всем объеме электролита, что упрощает технологию получения качественных нано-КЭП.
3. На основе представлений квантовой механики об электронных конфигурациях валентных состояний атомов, электроотрицательности и ионизационных потенциалах предложен критерий, позволяющий прогнозировать возможность возникновения адсорбции между матрицей и дисперсной частицей и, в конечном счете, предсказать вероятность образования КЭП.
4. Обоснована роль степени дисперсности второй фазы в проблеме КЭП в целом. Установлено, что нано-КЭП является промежуточным звеном между традиционными КЭП, свойства которых объясняются законами классической физики и наноматериалами, свойства которых могут быть объяснены законами квантовой механики.

5. На примере электрохимических реакций на катоде, при $pH=1$, обоснована причина пленочной полихромности нано-КЭП из универсального электролита хромирования. Установлена однозначность связи между цветом КЭП и потенциалом выделения разнообразных оксидных соединений хрома.

6. Получены необычные, несвойственные для металлов и для хрома в частности микроструктуры: глобулярные, волокнистые, вихреобразные, являющиеся основной причиной высоких свойств нано-КЭП.

7. Установлен эффект «залечивания» микропористости и микротрещиноватости электролитического хрома при осаждении нано-КЭП, имеющего фундаментальное значение в проблеме защиты металлов от коррозии.

8. Проведено исследование основных эксплуатационных свойств КЭП. Установлено, что:

- адгезия нано-КЭП хром – сажа к стали 12ХНВА и сплаву алюминия В95 в 30 раз выше, чем обычных электролитических покрытий хрома;

- микротвердость КЭП хром–шунгит достигает максимального значения (12 ГПа) в интервале 298 – 303 К и имеет тенденцию снижения по мере возрастания температуры до 343 К, а микротвердость КЭП хром–углерод практически не зависит от температуры и имеет высокое значение (8,5 ГПа);

- износостойкость Ст.3 в результате нанесения нано-КЭП хром-шунгит увеличилась в 27 раз;

- коррозионная стойкость КЭП хром–шунгит в растворах NaCl (5, 10, 20%), при разных температурах (293 – 313 К) достигает наибольшей величины когда нано-КЭП получают в спокойном седиментационном пространстве, а наименьшую – при постоянном УЗ воздействии.

Оценка полноты решения поставленных задач. Задачи, поставленные в диссертационной работе, решены полностью и на высоком научно-методическом уровне.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов. Результаты исследования рекомендуются использовать для увеличения ресурса работы деталей машин, механизмов, агрегатов, инструмента в различных отраслях машиностроения, в ремонтных производствах, в промыслах и транспорта нефти и газа в добыче и переработке солей, кислот и химических реактивов.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения.

В результатах научно-технических разработок диссертационной работы нуждаются практически все отрасли народного хозяйства, т.к. нет такой отрасли, где не было бы острой нужды в повышении ресурса работы деталей машин, инструмента, бытовой техники и т.д. Расчет только по некоторым отраслям может дать экономический эффект в размере 117 464, 87 тыс. тенге. Кроме того, внедрение разработанной технологии существенно повысит ресурс работы выпускаемой предприятиями продукции машиностроительных предприятий, сделает их более конкурентоспособными на внутреннем и внешнем рынках, создаст благоприятные условия возникновению новых предприятий малого и среднего бизнеса, увеличит количество новых рабочих мест.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Впервые для решения проблем КЭП использован квантовомеханический подход, являющийся современной и надежной основой развития и решения нанотехнологических задач в области КЭП. Экспериментальными и теоретическими результатами исследований показано, что наноразмерные частицы шунгита и углерода придают КЭП предельно высокие свойства, присущие наноматериалам.

Совокупность вышеприведенных результатов представляют новый подход к технологии получения нанокпозиционных покрытий на основе хрома методом электрометаллургии водных растворов, определяют основные закономерности влияния структуры многокомпонентных систем на их эксплуатационные свойства.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1 Сарсенбинов Ш.Ш., Мухтарова М.Н., Яр-Мухамедова Г.Ш., Каримова И.С. Обзор современного состояния проблемы формирования КЭП // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия физическая. – 2004.- №2. - С.64-71.

2 Сарсенбинов Ш.Ш., Мухтарова М.Н., Яр-Мухамедова Г.Ш., Каримова И.С. Исследования дислокационной структуры поверхностного разрушения КЭП в процессе трения // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия физическая – 2004.- №2 (17). - С.76-81.

3 Мухтарова М.Н., Яр-Мухамедова Г.Ш., Каримова И.С. Физические процессы в КЭП при термическом воздействии // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия физическая – 2006.- №2(19). - С.63-70.

4 Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш., Каримова И.С. Ультразвуковая активация и стабилизация суспензии для получения композиционных электролитических покрытий хром-углерод // КИМС.- 2005.- №2.- С.94-96.

5 Каримова И.С. Исследование адгезии нано–композиционных электролитических покрытий хром-углерод // КИМС.- 2005.- №2.- С.88-89.

6 Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш., Каримова И.С. Влияние ультразвукового диспергирования на активность суспензии для осаждения нанокпозиционных электролитических покрытий // КИМС.–2005.- №3.- С.94-96.

7 Айдарбекова Р.Ы., Каримова И.С. Электролит для получения композиционного электролитического покрытия на основе хрома // Материалы 59 научной конф. студентов и молодых ученых. КазНУ им. аль-Фараби. - Алматы, 2005.–10 с.

8 Предпат. 18211 РК. Способ получения КЭП хром-углерод /Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш., Каримова И.С., Айдарбекова Р.Ы.; опубл. 15.01.07, Бюл.№1. – С.98.

9 Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш., Кенжалиев Б.К., Айдарбекова Р.Ы., Каримова И.С. Коррозионная стойкость нано-КЭП хром-диоксид кремния при разных режимах ультразвукового воздействия // Материалы VIII Международной конф. «Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты материалов». - Львов, 2006. - Т.2, №5.- С.593-598.

10 Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш., Айдарбекова Р.Ы., Мухтарова М.Н., Каримова И.С. Микроструктура коррозионных процессов в нано-КЭП хром-диоксид кремния // Материалы VIII Международной конф. «Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты материалов». - Львов, 2006. - Т.2.- №5.-С.599-602.

11 Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш., Каримова И.С. Результаты исследования электролита для получения нано-композиционных электролитических покрытий хром-шунгит // Материалы II Международной научно-практ. конф. «Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы» КазНТУ. - Алматы, 2006. – С. 383-386.

12 Каримова И.С., Джаманбаев М.Д., Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш. Роль степени дисперсности второй фазы в формировании композиционных электролитических покрытий // Материалы Международной конф. «Металлургия XXI века - состояние и стратегия развития». - Алматы, 2006.- С.616-618.

13 Каримова И.С., Джаманбаев М.Д., Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш. Некоторые аспекты научного обоснования выбора дисперсных фаз для осаждения КЭП // Материалы Международной конф. «Металлургия XXI века - состояние и стратегия развития». - Алматы, 2006. – С.558-561.

14 Каримова И.С., Джаманбаев М.Д., Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш. Электролит для получения нано-поли-КЭП хром-шунгит // V Международный Беремжановский съезд по химии. Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия химическая. - Алматы, 2006. - №1(45) - С. 333-336.

15 Каримова И.С., Джаманбаев М.Д., Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш. Оптическая металлография нано-КЭП хром-шунгит // V Международный Беремжановский съезд по химии. Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия химическая.- Алматы, 2006. - №1(45).- С. 274-279.

16 Sarsembinov Sh., Yar-Mukhamedova G. Sh., Karimova I., Chukubaeva A., TU-PB 28 Amorphous Chromium Electrolytic Composite Coatings with Embedded crystalline Nanosized Silica and Carbon Particles // 10-th International Conference on the structure of non-crystalline materials. Prague, September 18-22.- 2006.- P.147.

17 Предпат. 19593 РК. Состав электролита для получения КЭП и способ получения КЭП / Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш., Каримова И.С.; опубл. 16.06.08, Бюл. №6. – С.155.

18 Предпат. 18993 РК. Способ нанесения композиционных электролитических покрытий на детали из алюминия и его сплавы / Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш., Каримова И.С., Чукубаева А.Ж.; опубл. 18.12.07, Бюл.№12.– С.100.

19 Предпат. 19718 РК. Состав и способ получения электролита для нанесения композиционных электролитических покрытий / Яр-Мухамедов Ш.Х., Яр-Мухамедова Г.Ш., Каримова И.С.; опубл. 15.06.08, Бюл. № 6. - С.191.

Каримова Ирада Салижановна

**ХРОМ НЕГІЗІНДЕ НАНО-КОМПОЗИЦИЯ
ЭЛЕКТРОЛИТИКАЛЫҚ ҚАПТАМАЛАРДЫҢ
ТЕХНОЛОГИЯСЫН ДАМУ**

**05.16.02 - Кара, түсті және сирек металдар металлургиясы
05.16.01 – Металл тану және металды термикалық өңдеу**

ТҰЖЫРЫМ

Диссертациялық жұмысы теориялық және эксперименталдық тәжірибе жүзінде негізгі нано-КЭҚ хром-шунгит мүмкіндігін алу үшін арналған. Қабаттың технологиялық әдісін өңдеп аламызда, оны кванттық теорияның механизмдік және заңдылық негізінде шығарамыз. Қойған мақсатымызға жету үшін систематикалық электрон және оптикалық металлография, атом-күштік микроскопия, рентгенография, коррозия және басқа да зерттейтіндердің арасында қойылған шарттарды микроқұрлыммен іріктеп КЭҚ және олардың эксплуатациялық қасиеттерінің арасында қарым-қатынас құру керек.

Диссертация да жүргізілген жұмыстың қорытындысымен, мына түрде жіктеуге болады:

Нано-КЭҚ дисперсиялық фазаларды алу теориялық негізінде және тәжірибе жүзінде ғылыми критерияларынан өтіп, құрылған және дәлелденген қабылданған ғылыми критердің таңдаулы. КЭҚ қурыстыру мүмкіндігін кват теория көмегімен қарастыруға болады.

Механизмнің пайда болуы екінші фазаның структурасының жіктелуінің және наноКЭП қасиетінің дәрежесіне әсері. Ультрадыбыстық көмірдің белсенділігі 120 минут ішінде 22кГц жиілігін жіңішке дисперсияны және тұрақты суспензияны береді. Көміртегі жиілігін жоғары біркелкі таралуын электролит көлемінде қамтамасыз етеді. Сапалы КЭП технологиясын алу үшін пайда болу қорытындысын жақсартады.

Нано-КЭП хром-шунгит және хром-көмір тарату үшін, әдейі жаңа технологиялар жасалып шығарылды. Ауыспалы және тұрақты ультрадыбыстың әрекетінен әртүрлі КЭП микроструктуралар болуы мүмкін: «турбулентті» және қатпарлы. Адгезиондық берік табиғаттың дисперстік фазасына тәуелді. Нано-КЭП пайдаланар алдында, ультрадыбыстық өңдеудің материалдық негізін қолданады.

Нано-КЭП-дағы каррозияның жылдамдығы болаттың түрлеріне тәуелді емес. Зерттелген стальдің маркаларының коррозия жылдамдығы, стальдің маркасына тәуелді емес. Қымбат стальдарды арзан стальға ауыстыруға болады. Концентрациялардың және КЭП дисперстік фазалардың таралуы физика математикалық қасиеттерінің сылтауынан (микроқаттылығы, беріктігі, адгезиондық беріктігі). Алынған қорытындылар тікелей структураларды жіктеуге және эксплуатация қасиеттерін алуға рұқсат етеді.

Алынған нано-КЭП барлық машина құрылыстарда, энергетикада, өндіретін және өңдейтін өндірістерде, мұнайда, химияда, газда және әр түрлі ремонт жасап шығаратын жерлерде қолданылады.

Диссертациялық жұмыстың негізгі материалдары республикалық және Халықаралық конференциялар мен алыс-жақын штелдерде талқылануы керек. Жоғары көрсетілген нәтижелер хром негізінде нано-КЭП алуда жаңа технологияны анықтайды. Зандарды және тәсілдерды Косу шугитты электролитикалық композиция каптамаларды алуда пайдалану және ультрадыбыстың әсіретуны білдіреды.

Karimova Irada Salizhanovna

**DEVELOPMENT OF RECEIVING TECHNOLOGIES
OF CHROMIUM NANO-COMPOSITIONAL
ELECTROLYTIC COATINGS**

05.16.02 – metallurgy of black, colour and rare metals

05.16.01 – metal authority and thermo treatment of metal

CONKLUSION

The research work is devoted to the theoretical and experimental basis of receiving chromium-shungit nano-compositional electrolytic coatings (CEC), to the development of technologies of receiving of the coatings, to the revealing of the main mechanisms and regularities on the basis of quantum technology. To reach the aim there have been made different investigations – electronic, optic metallic and graphic investigation, AFM, X-Ray, corrosion and other investigations that allowed to determine relations between conditions of formation of microstructure of CEC and their exploiting characteristics.

According to the findings we can make the following conclusion:

There have been well-grounded theoretically and confirmed experimentally the scientific criterion of selection of dispersion phases for the sedimentation of nano-CEC, the main idea of which is that the forecast of formation of CEC can be made on the basis of electronic configuration of valence conditions and negative electrons of atoms and ionization potentials of valence conditions of electrons.

There have been revealed mechanisms of influences of the second phase dispersion rate to the development of structure and characteristics of nano-CEC. It has been determined that ultrasound dispersion of saturated coal in chromium-plating electrolyte on the frequency 22kGz during 120 min. gives finely dispersed stable compositions which provide regular distribution of particles of carbon in the whole electrolyte which in turn facilitates technology of receiving of quantitative CEC and improves the reproducing of results.

There have been developed fundamentally new technology of regulation of qualitative content and second phase distribution in chromium-shungit and chromium-carbon nano-CEC, the main idea of which is the formation of different microstructures of CEC i.e. “turbulent” and flaky under the constant and alternative ultrasound influences.

It is determined that adhesive durability depends on the nature of dispersion phase and initial ultrasound processing of the base material and electrolyte composition before coating of nano-CEC.

For the studied grades of steel with nano-CEC the corrosion rate does not depend on the grade of steel, this allows in the number of cases to use cheaper steel without damage of anticorrosion firmness.

There have been determined the causes of dependence of some physical and mechanical features (microfirmness, wear firmness, adhesive hardness) from concentration and distribution of dispersion phase in CEC. The received findings allow to form purposely the structure and features of coatings according to particular conditions of exploitation.

Received nano-CEC may be used in all fields of mechanical engineering, power engineering, oil and gas industry, chemistry industry and in different repair manufactures.

The main materials of the research work are reported and discussed in six republican and international conferences in neighbor and foreign countries.

All mentioned findings determine technological bases of new approaches in receiving nano-CEC on the basis of chromium and using as the second phase of shungit of Koksuy deposits. Determination of mechanisms and regularities of receiving of chromium-shungit nano-CEC, and also the investigation of influences of second phase dispersion rate, rate of ultrasound influence and temperature of electro-sedimentation on their characteristics.