

8. Волков Р. Е., Обухов А. Г. Параллельные вычисления в исследованиях зависимости газодинамических параметров восходящего закрученного потока газа от скорости продува // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2016. – № 1. – С. 92–97.
9. Волков Р. Е., Обухов А. Г. Метод распараллеливания алгоритма численного решения полной системы уравнений Навье — Стокса // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2016. – № 2. – С. 92–98.
10. Разрушительные атмосферные вихри и вращение Земли вокруг своей оси / С. П. Баутин [и др.]. – Екатеринбург: УрГУПС, 2017. – 336 с.
11. Баутин С. П., Обухов А. Г. Одно точное стационарное решение системы уравнений газовой динамики // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2013. – № 4. – С. 81–86.
12. Баутин С. П., Обухов А. Г. Об одном виде краевых условий при расчете трехмерных нестационарных течений сжимаемого вязкого теплопроводного газа // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2013. – № 5. – С. 55–63.

Сведения об авторах

Волков Роман Евстафьевич, аспирант кафедры алгебры и математической логики, Тюменский государственный университет, г. Тюмень, тел. 89129211245, e-mail: email@romanvolkov.ru

Обухов Александр Геннадьевич, д. ф.-м. н., профессор кафедры бизнес-информатики и математики, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89220014998, e-mail: aobukhov@tsogu.ru

Терехова Наталья Владимировна, к. пед. н., доцент кафедры бизнес-информатики и математики, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89224777065, e-mail: snv7101@rambler.ru

Information about the authors

Volkov R. E., Postgraduate at the Department of Algebra and Mathematical Logics, Tyumen State University, phone: 89129211245, e-mail: email@romanvolkov.ru

Obukhov A. G., Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Business Informatics and Mathematics, Industrial University of Tyumen, phone: 89220014998, e-mail: aobukhov@tsogu.ru

Terekhova N. V., Candidate of Pedagogy, Associate Professor at the Department of Business Informatics and Mathematics, Industrial University of Tyumen, phone: 89224777065, e-mail: snv7101@rambler.ru

Машины, оборудование и обустройство промыслов

УДК 621.35

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИЗНОШЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ STRUCTURAL PECULIARITIES OF THE PROCESS OF ELECTROLYTIC CHROMIUM PLATING IN RESTORATION OF WORN PARTS

И. М. Ковенский, С. В. Малыш, В. В. Поветкин

I. M. Kovenskiy, S. V. Malyshev, V. V. Povetkin

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

*Ключевые слова: электролитическое хромирование; термо-эдс;
дырочный полупроводник; структура поверхности*

*Key words: electrolytic chromium plating; thermal EMF; hole semiconductor;
surface structure*

При восстановлении изношенных тяжело нагруженных деталей электролитическим хромированием возможны виды брака, когда осаждение хрома происходит только на отдельных участках детали или же покрытие отслаивается при последующем шлифовании. В работе [1] на специально подготовленных образцах экспериментально показано, что при разбросе величины термо-эдс по поверхности более 100 mV хром осаждается только в местах с наименьшим значением термо-эдс. На основании этих данных высказано предположение о возможности контроля качества подготовки поверхности для электролитического хромирования по результатам анализа распределения термо-эдс по поверхности детали.

Разработка такого метода контроля требует понимания процессов, протекающих в системе «металл — электролит хромирования», в случае, когда структура поверхности металла неоднородна.

Описать катодный процесс хромирования можно через аналогию между процессами, происходящими на границе металл — полупроводник и металл — электролит, основываясь на следующих фактах:

- в режиме слабого тока зависимость электрического тока от потенциала в водных растворах электролитов CuSO_4 , H_2SO_4 , KOH подчиняется закону Ома, и при постоянном потенциале плотность тока остается постоянной, свидетельствуя, согласно работе [2], о наличии электронной проводимости в электролитах;

- вода имеет довольно упорядоченную структуру, которой объясняются необычно высокие значения теплоты испарения, энтропии испарения, температуры кипения и диэлектрической проницаемости [3], что непосредственно связано с тетраэдрической направленностью связей при отсутствии явных дефектов пространственной сетки. На рисунке 1 представлена схема исходной сетки водородных связей воды (I) и преобразования тетраэдрического фрагмента из молекул воды при диссоциации (II) [4].

Вначале рассмотрим, в чем сходство между полупроводником и водным раствором хромового ангидрида, являющегося основой электролита хромирования. В качестве полупроводника примем кремний. При комнатной температуре нелегированный кремний не проводит электрический ток. При легировании кремния элементами III группы таблицы Менделеева (акцепторы В, Al и др.) кремний приобретает свойства дырочной проводимости, а при легировании элементами V группы (доноры P, As) он становится полупроводником с электронной проводимостью — электронным полупроводником.

Что касается раствора электролита, то поскольку вода является диэлектриком, с точки зрения зонной теории она имеет широкую запрещенную зону. При растворении хромового ангидрида в воде образуется хромовая кислота



включая положительные ионы водорода и отрицательные ионы CrO_4^{2-} .

Процесс образования хромовой кислоты на примере двумерного расположения связей в пространственной сетке молекул воды показан на рисунке 2 (фрагмент пространственной сетки чистой воды приведен в верхней части рисунка).

Схематично каждый атом кислорода связан с четырьмя атомами водорода (две связи внутри молекулы и две связи с двумя соседними молекулами воды). В объемной сетке воды атом кислорода находится в центре тетраэдра, образованного атомами водорода.

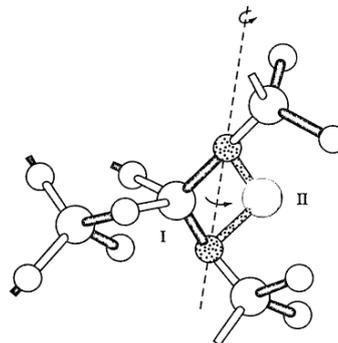


Рис. 1. Схема сетки водородных связей тетраэдрического фрагмента воды:

I — исходное состояние;
II — преобразование при диссоциации

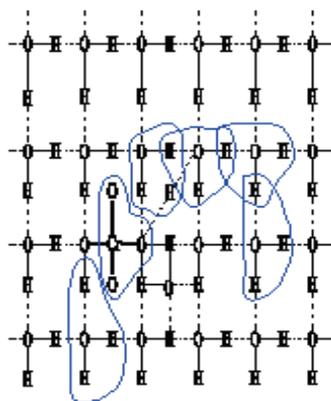


Рис. 2. Схема образования молекулы хромовой кислоты и диффузии иона H_3O^+ (сплошными линиями

показаны связи атомов водорода и кислорода внутри молекулы, пунктирными линиями — связи атомов кислорода с атомами водорода соседних молекул воды)

Рассмотрим изменение строения сетки воды при растворении хромового ангидрида (см. рис. 2). Хром, как более электроотрицательный элемент, вытесняет атом водорода из молекулы воды в междуузельное пространство, прочно связываясь с атомом кислорода. В результате связь атома кислорода со вторым атомом водорода ослабевает. Два атома кислорода, входящих в молекулу хромового ангидрида, располагаются в междуузлиях сетки воды, а третий атом вытесняет атом кислорода из молекулы воды в междуузлие (по схеме, приведенной на рис. 1 в положении II молекулы воды). Таким образом, в сетке воды появляются два положительно заряженных атома водорода: один в междуузлии, второй в узле, но слабо связанный с атомом кислорода. Поскольку в жидком состоянии перемещение атомов относительно положения равновесия велико, то образовавшиеся ионы, приблизившись к атому кислорода соседней молекулы, объединяются с ней в ион H_3O^+ . Связи в таком ионе неустойчивы, и один из ионов водорода из-за больших амплитуд колебаний как самой молекулы воды, так и атомов внутри молекулы, оказавшись в результате движения вблизи атома кислорода соседней молекулы, «переключается» на соседнюю молекулу воды (захватывая один из электронов молекулы), вследствие чего ион H_3O^+ перемещается в соседний кислородный узел объемной сетки воды. В результате колебаний ионов процесс «переключения» электронных связей многократно повторяется, приводя к движению ионов H_3O^+ по электролиту, аналогично движению дырки в полупроводнике. То есть при растворении хромового ангидрида в воде в электролите образуются ионы H_3O^+ , являющиеся аналогом дырок в полупроводнике.

С точки зрения зонной теории в данном случае хромовый ангидрид, являясь акцептором, растворяется в воде, встраивается в ее структуру и захватывает электроны иона кислорода, входящего в молекулу воды, образуя дырки. Следовательно, уровень Ферми смещается к валентной зоне, что соответствует дырочной проводимости в полупроводниках.

При растворении в воде серного ангидрида происходит образование серной кислоты с такой же структурой, как и у хромовой, но на месте атома хрома будет находиться атом серы. Поскольку серная кислота более сильная, чем хромовая, на зонной диаграмме энергетический уровень молекул серного ангидрида будет находиться ближе к валентной зоне воды. Таким образом, при растворении в воде только серного или хромового ангидрида образуется электролит со свойствами дырочного полупроводника.

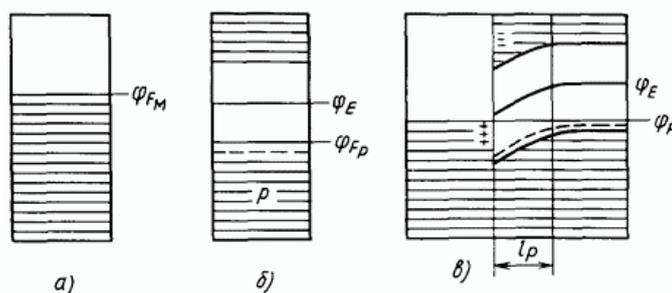
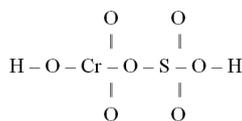


Рис. 3. Энергетическая зонная диаграмма металл — полупроводник *p*-типа:
a — металл; *б* — полупроводник *p*-типа; *в* — контакт металл — полупроводник

Известно, что работа выхода электрона из воды составляет 6,1 эВ, из железа — 4,67–4,81 эВ, из хрома — 4,6 эВ. Энергетическая зонная диаграмма для случая, когда при контакте металла с дырочным полупроводником работа выхода электрона из металла меньше, чем из полупроводника, приведена на рисунке 3. Следовательно, если электролит состоит из водного раствора хромового ангидрида, контакт металл — электролит имеет вид, аналогичный показанному. При этом дырки

— ионы водорода — не могут перейти через барьер на границе перехода. Для протекания тока и восстановления ионов необходимо приложить разность потенциалов с целью уменьшения величины потенциального барьера. Тогда дырки будут двигаться к металлу и восстанавливаться на нем.

Учитывая, что электролит хромирования состоит из смеси хромового ангидрида и серной кислоты, а уровни серного и хромового ангидридов находятся близко друг к другу в запрещенной зоне, они могут одновременно обмениваться электронами с ионом кислорода одной молекулы воды, то есть образовывать комплексы



В такой структуре ион хрома является дыркой, через него происходит обмен электронами между элементами этого комплекса и сеткой воды, вследствие чего создаются условия для восстановления хрома. В результате образования подобных комплексов вырожденные в свободном состоянии энергетические уровни валентных электронов хрома в электролите разделяются на три зоны: 4s-уровня, трех вырожденных 3d-уровней, которые находятся выше уровня Ферми электролита, но ниже уровня Ферми металла катода; двух вырожденных 3d-уровней, находящихся ниже уровня Ферми электролита. Соответствующая зонная диаграмма системы металл — электролит будет иметь вид, показанный на рисунке 4.

Зонные диаграммы на рисунках 3 и 4 хорошо объясняют катодные поляризационные кривые хромовокислых электролитов (рис. 5) [5]. Кривая 1 отражает катодный процесс, протекающий в системе металл — электролит, имеющей зонную диаграмму, приведенную на рисунке 3 (электролит состоит из водного раствора хромового ангидрида). В этом случае на катоде возможно только выделение водорода, начало которого соответствует потенциалу 0,85–0,9 В.

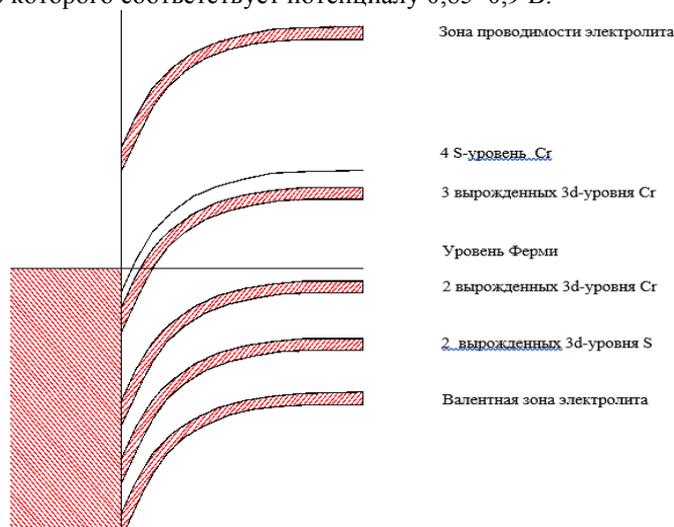


Рис. 4. Зонная диаграмма системы металл — электролит хромирования с добавлением серной кислоты

На кривой 2 (соответствующей электролиту с добавками серной кислоты) при прямом смещении в диапазоне 0,45–0,6 В, (участок *a–b*) уровень Ферми катода совпадает со свободными тремя вырожденными 3d-состояниями иона хрома (см. рис. 5). Возникает туннелирование электронов на эти уровни, в результате чего при их заполнении происходит восстановление шестивалентного иона хрома

до трехвалентного. При дальнейшем смещении катодного потенциала перекрытие разрешенных уровней в запрещенной зоне с уровнем Ферми катода перестает совпадать. Туннелирование электронов в электролит прекращается, следовательно, ток катода уменьшается (участок *b-c*). Последующее смещение катодного потенциала в прямом направлении приводит к выравниванию энергетических зон электролита. Энергетические барьеры для дырок исчезают, и они начинают инжектироваться в катод. Ток катода резко возрастает (участок *c-d*), при этом на катоде протекают следующие три реакции: восстановление шестивалентного хрома до металлического; восстановление ионов шестивалентного хрома до трехвалентного; выделение водорода.

Рассмотрим теперь случай, когда структура поверхности неоднородна. На примере [1] показано, что хром не осаждается на образцах, у которых разность термо-эдс между соседними областями (на поверхности азотированного слоя и на поверхности упрочненного основного металла) максимальна и составляет порядка 90 мВ.

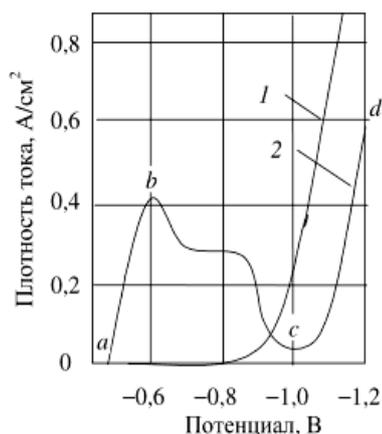


Рис. 5. Катодные поляризационные кривые хромовокислых электролитов:
 1 — 250 г/л хромового ангидрида;
 2 — 250 г/л хромового ангидрида и 5 г/л серной кислоты

Поскольку работа выхода в областях с пластической деформацией поверхности детали будет иметь меньшую работу выхода электрона, чем область с азотируемой поверхностью [6, 7], создаются две параллельные структуры с разным искривлением энергетических зон электролита. Для протекания тока и, следовательно, осаждения хрома на область детали с пластической деформацией необходимо приложить больший потенциал, чем на область детали с азотированной поверхностью. Так как осаждение хрома значительно зависит от потенциала на катоде [8], то при большой разнице в работах выхода хром не будет осаждаться в областях с высокой пластической деформацией. При этом различные области катода имеют разные значения работы выхода электрона и, согласно эффекту Зеебека, они имеют различные значения термо-эдс. Таким образом, при измерении разброса термо-эдс по поверхности детали косвенно определяется разброс значений работы выхода электрона в различных областях детали, и, соответственно, разброс значений катодных потенциалов.

Таким образом, сходство процессов, проходящих в системах металл — полупроводник и металл — электролит, позволяет обосновать возможность применения предложенного в работе [1] метода контроля подготовки поверхности детали к хромированию измерением разброса термо-эдс по поверхности детали. Использование методики дало положительный результат, заключающийся в устранении брака, связанного с подготовкой поверхности перед восстановлением деталей хромированием [9].

Библиографический список

1. Ковенский И. М., Малыш С. В. Восстановление деталей из стали ЭИ961-Ш электролитическим хромированием // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2015. – № 4. – С. 112–116.
2. Киселев И. Я. Электронная проводимость в растворах электролитов. // Химическая промышленность. – 2013. – Т. 90, № 8. – С. 419–423.
3. Коряга И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия / Пер. с чешск.; под ред. В. С. Багоцкого. – М.: Мир, 1977. – 456 с.
4. Вода: структура, состояния, сольватация. Достижения последних лет / Ю. М. Кесслер [и др.]. – М.: Наука, 2003. – 404 с.
5. Богорад Л. Я. Хромирование. – Л.: Машиностроение, 1984. – 97 с.

6. Погосов В. В., Бабич А. В. О влиянии деформации и диэлектрического покрытия на работу выхода электронов из металла // Журнал технической физики. — 2008. — Т. 78, № 8. — С. 116–124.
7. Лоскутов С. В. Изменение работы выхода электронов при упруго пластическом деформировании металлов // Физическая инженерия поверхности. — 2009. — Т. 1, № 3. — С. 304–309.
8. Солодкова Л. Н., Кудрявцев В. Н. Электролитическое хромирование. — М.: Глобус, 2007. — 191 с.
9. Ковенский И. М., Малыш С. В., Поветкин В. В. Контроль состояния поверхности стальных деталей, восстанавливаемых электролитическим хромированием при ремонте // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. — 2017. — № 1. — С. 99–102.

Сведения об авторах

Ковенский Илья Моисеевич, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)283610, e-mail: imkoven@isogu.ru

Малыш Сергей Владимирович, аспирант кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)536832, e-mail: ser-malysh@yandex.ru

Поветкин Виктор Владимирович, д. х. н., профессор, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)283610, e-mail: povetkinvv@tyuiu.ru

Information about the authors

Kovenskiy I. M., Doctor of Engineering, Professor, Head of the department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)283610, e-mail: imkoven@isogu.ru

Malysh S. V., Postgraduate at the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)536832, e-mail: ser-malysh@yandex.ru

Povetkin V. V., Doctor of Chemistry, Professor, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)283610, e-mail: povetkinvv@tyuiu.ru

УДК 621.9.022:621.791.927

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ,
ПОВЫШАЮЩИХ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ
ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПЛАСТИН**

**FORMATION OF THE STRUCTURE OF NITRIDE COATINGS INCREASING
THE WEAR RESISTANCE OF CARBIDE INSERTS**

В. Д. Парфёнов, Н. В. Закиров

V. D. Parfenov, N. V. Zakirov

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

*Ключевые слова: микрофотография; микропокрытие; режущая пластина;
вакуумно-плазменное напыление; износостойкость*

*Key words: microphotography; microcoating; cutting insert; vacuum plasma spraying;
wear resistance*

В работе рассматриваются растровое электронное микрофотографирование структуры нитридных покрытий титана и циркония и формирование их структуры на поверхности режущих твердосплавных пластин ВК8.

Метод электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализом независимо от стадии превращения, на различных степенях увеличения, на любых участках поверхности в одинаковых условиях дает возможность увидеть, измерить, проанализировать состояние поверхности и содержание элементов, присутствующих в образце во всех точках объекта, сформулировать выводы и дать рекомендации для изменения внешних условий, которые, в свою очередь, влияют на изменение внутренних [1].

Микрофотографии структуры вакуумно-плазменных нитридных покрытий на режущих твердосплавных пластинах позволяют обнаружить микропроцессы преобразования и формирования покрытия с поверхностью, так как невооруженным глазом увидеть происходящее на площади менее одного квадратного миллиметра невозможно, а ведь именно микропроцессы определяют будущие свойства покрытиях [2–5].