

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ЦИНКА, ОСАЖДАЕМЫХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.М. Анищик¹⁾, И.И. Кургузенкова²⁾, Н.Г. Валько²⁾, Н.И. Поляк¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, тел. +375172095590, e-mail: Anishchik@bsu.by

²⁾Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», г. Гродно, ул. Ожешко, 22, 230023, Беларусь, тел. +375152721508, e-mail: N.Valko@grsu.by

Методом полного факторного эксперимента получены зависимости содержания кобальта и железа в электролитических сплавах Zn-Co и Zn-Fe от плотности катодного тока и мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения, действующего на электролит в процессе осаждения. По полученным зависимостям реализовано прогнозирование элементного состава покрытий Zn-Co и Zn-Fe для плотностей катодного тока от 1 А/дм² до 3 А/дм².

Введение

В настоящее время благодаря бурному росту промышленности все более широкое применение находят цинковые покрытия, легированные металлами группы железа, из которых основными являются Zn-Co, Zn-Fe и Zn-Ni [1]. Обеспечение высокого качества электролитических покрытий сплавом с требуемыми эксплуатационными свойствами достигается путем подбора состава электролита и условий осаждения. Для сокращения числа экспериментов и времени на поиск оптимальных режимов для получения покрытий заданного элементного состава используется метод полного факторного эксперимента [2]. Актуальным является вопрос получения математических зависимостей влияния внешних факторов, в том числе и радиационных, на содержание легирующих металлов в сплавах цинка.

Целью данной работы являлось прогнозирование элементного состава сплавов Zn-Co и Zn-Fe, осажденных в поле рентгеновского излучения.

Методика исследований

Прогнозирование элементного состава покрытий Zn-Co и Zn-Fe проводилось по методу двухуровневого полного факторного эксперимента, верхний и нижний уровни в котором представляли собой максимальные и минимальные значения факторов, влияющих на процесс электроосаждения сплавов. Влияющими факторами являлись плотность катодного тока (j) и мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения ($P_{\text{эксп}}$). Откликами являлись содержание кобальта и железа в сплавах. Согласно составленным матрицам планирования экспериментов были получены контрольные покрытия Zn-Fe, Zn-Co и покрытия, сформированные в поле рентгеновского излучения, при соответствующих режимах электролиза. Плотность катодного тока составляла 1 А/дм² и 3 А/дм². При составлении матриц планирования экспериментов учитывалась концентрация цинка и легирующих компонентов в электролитах. Так, при осаждении покрытий Zn-Co концентрация цинка в электролите составляла 45,40 г/л, кобальта – 41,93 г/л. При осаждении сплава Zn-Fe концентрация цинка составляла 36,32 г/л, железа

– 50,22 г/л. В состав последнего электролита также входил сульфат аммония.

Результаты и их обсуждение

В ходе исследований были найдены уравнения регрессии в виде полиномов второй степени. По соответствующим уравнениям регрессии были построены зависимости содержания железа и кобальта в сплавах от плотности катодного тока и мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения (рис.1, 2).

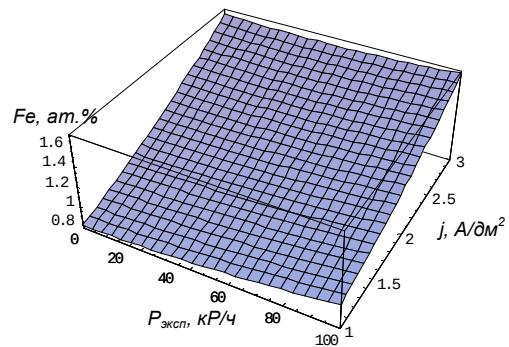


Рис. 1. Зависимость содержания железа в сплаве Zn-Fe от плотности катодного тока и мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения

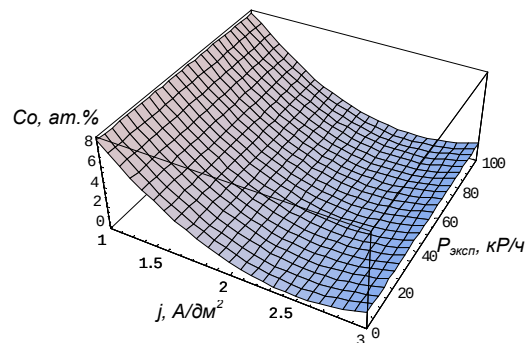


Рис. 2. Зависимость содержания кобальта в сплаве Zn-Co от плотности катодного тока и мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения.

На рис.1 видно, что с ростом плотности катодного тока в исследуемом диапазоне происходит увеличение содержания железа в сплаве Zn-Fe от 0,8 ат.% до 1,7 ат.% для контрольных образцов. В сплаве же Zn-Co наблюдается снижение легирующего металла от 8,5 ат.% до 1,3 ат.% (рис. 2).

Известно, что при электроосаждении металлов из простых электролитов без поверхностно-активных добавок и комплексообразователей величина электродного перенапряжения определяется природой выделяющегося металла [3]. Наибольшей поляризацией обладают металлы семейства железа. При этом величина перенапряжения цинка на порядок меньше. По этой причине разряд ионов цинка на катоде будет облегчен по сравнению с кобальтом, и в покрытии содержание цинка будет больше.

Увеличение плотности тока приводит к смещению электродных потенциалов в более отрицательную область и увеличению поляризации на катоде, что должно приводить к снижению включения более положительного металла [4]. Таким образом, для случая осаждения Zn-Co с увеличением плотности катодного тока содержание кобальта в сплавах уменьшается. На рис.1 видно, что увеличение плотности тока, напротив, приводит к увеличению содержания железа в сплаве Zn-Fe. Это объясняется наличием в электролите сульфата аммония. Комплексные соединения более положительных металлов, как правило, имеют большие константы устойчивости и обеспечивают большую поляризуемость, в результате чего потенциалы выделения металлов сближаются и происходит увеличение легирующего металла в сплаве.

На рис. 1 и 2 показано, что увеличение мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения, действующего в процессе электроосаждения, приводит к возрастанию содержания легирующих металлов в сплавах цинка. Так, например, при плотности катодного тока 1 А/дм² в сплаве Zn-Fe происходит увеличение содержания железа от 0,8 ат.% до 1,0 ат.%, а в сплаве Zn-Co – незначительное увеличение содержания кобальта от 8,5 ат.% до 8,7 ат.%. Это можно объяснить тем, что в облучаемых растворах электролитов окислительно-восстановительные реакции осуществляются с участием ионных и радикальных частиц, возникших в результате ионизации

воды под действием ионизирующего излучения [5]. Возникающие в результате радиолиза воды гидратированные электроны и атомы водорода проявляют свойства эффективных восстановителей, увеличивающие вероятность восстановления ионов более электроположительных металлов в объеме электролита, тем самым способствуют обогащению сплавов легирующими металлами.

Построенные зависимости позволяют вычислить содержание легирующего металла в сплавах цинка при определенных значениях плотности катодного тока и дозы рентгеновского излучения внутри области планирования, не проводя экспериментов. Так, расчетное значение содержания железа в сплаве при плотности тока 2 А/дм² для образца, полученного в условиях облучения рентгеновским излучением мощностью 100 кР/ч составляет 1,3 ат.%. Дополнительные исследования элементного состава образцов, полученных при указанном выше режиме электроосаждения, коррелируют с расчетными. Так, экспериментальное значение содержания железа в сплаве составляет 1,4 ат.%.

Закключение

Таким образом, использование предложенной математической модели позволяет прогнозировать элементный состав покрытий сплавами Zn-Fe и Zn-Co, не проводя дополнительных экспериментов, и целенаправленно воздействовать рентгеновским излучением на электрохимическую систему с целью получения гальванопокрытий с заданным элементным составом.

Список литературы

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. – М.: Глобус, 2008. – 252 с.
2. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. – 279 с.
3. Пурин Б.А., Цера В.А., Озола Э.А., Витиня И.А. Комплексные электролиты в гальванотехнике. – Рига: Лиезма, 1978. – 265 с.
4. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
5. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. – М.: Наука, 1986. – 439 с.

THE PREDICTION OF ELEMENTAL COMPOSITION OF ZINC BINARY ALLOYS, ELECTRODEPOSITED UNDER X-IRRADIATION

V.M. Anishchik¹⁾, I.I. Kurguzenkova²⁾, N.G. Valko²⁾, N.I. Poliak¹⁾

¹⁾Belarussian State University, Belarus, Minsk, 220050, 4 Nezavisimost ave.,
Telephone +375172095590, e-mail: Anishchik@bsu.by

²⁾Yanka Kupala State University of Grodno, Belarus, Grodno, 230023, 22 Ozheshko str.,
Telephone +375152721508, e-mail: N.Valko@grsu.by

The prediction of elemental composition of Zn-Co and Zn-Fe coatings was performed using the method of full factorial experiment in current densities range of 1 A/dm² to 3 A/dm². Regression equations in the form of second order polynomials were found. The dependence of the contents of Fe and Co in alloys of current density and X-Ray exposure dose were established.