

23. Гребенюк Н. В. Деревянная тонкостенная проволокоармированная тара // Упаковка. – 1998. – № 3. – С. 14–15.
24. Яцишин Й. М., Жеплинський Т. Б., Беряк Р. О. Шляхи підвищення надійності скляної тари // Упаковка. – 1999. – № 2. – С. 29–30.
25. Стеклотарщики объединяются и выходят из кризиса // Тара и упаковка. – 2001. – № 5. – С. 50–53.
26. Коптюх Л. А. Папір як пакувальний матеріал // Упаковка. – 2000. – № 3. – С. 10–12.
27. Седов Е. Картоны с водно-дисперсионным барьерным покрытием // Тара и упаковка. – 2002. – № 3. – С. 50–52.
28. Данилевский В., Жбанова А., Хромушина В. Упрочненный гофрированный картон // Тара и упаковка. – 2001. – № 5. – С. 42–43.
29. Лебедев Н. В., Никитин Н. Н. Фольга – сегодня и завтра // Упаковка. – 2000. – № 2. – С. 15–17.
30. Локшин М., Сиротинский М. Мировой и российский рынок алюминиевой упаковки // Тара и упаковка. – 2002. – № 5. – С. 44–49.
31. Коновалов Ю. В., Оробцев В. В., Руденко Е. А., Байков Е. В. Комплекс по производству жести // Упаковка. – 2000. – № 3. – С. 18–20.
32. Оксид кремния: будущее упаковочных материалов?.. // Мир упаковки. – 2010. – № 1. – С. 18–23.
33. Слабий В. Г. Роздільний збір відходів упаковки // Упаковка. – 2009. – № 4. – С. 58–60.
34. SCHAFER в Кременчуці // Упаковка. – 2009. – № 2. – С. 58–59.
35. Инновационные технологии управления отходами (практика компании «Гринко») // Упаковка. – 2009. – № 1. – С. 47–49.
36. Бабанин И. Отходов упаковки нет! Есть потенциально полезные ресурсы! // Тара и упаковка. – 2009. – № 6. – С. 28–29.
37. Бухкало С. Направленная модификация пленочных полиэтиленовых отходов // Тара и упаковка. – 2009. – № 1. – С. 36–38.
38. Ассоциация СЕМPRE управляет отходами в Бразилии // Тара и упаковка. – 2009. – № 1. – С. 39–39.
39. Герасимчук В., Бут О. Отходы – это доходы // Мир упаковки. – 2009. – № 3. – С. 42–43.
40. Козак А. Упаковка: одноразова чи багаторазова // Харчова і переробна промисловість. – 2000. – № 1. – С. 31–31.
41. Гусев Д. Электронная биржа отходов в Ярославле // Тара и упаковка. – 2000. – № 5. – С. 54–54.
42. Серкіз О. Р. Рециклінг відходів ПЕТ упаковки // Упаковка. – 2002. – № 4. – С. 56–57.
43. Пахаренко В. О., Савченко Б. М. ПЕТ пляшки (технологічні аспекти вторинної переробки) // Упаковка. – 2002. – № 2. – С. 53–55.
44. Пахаренко В. О., Савченко Б. М. ПЕТ пляшки (технологічні аспекти вторинної переробки) // Упаковка. – 2002. – № 3. – С. 38–40.
45. Козак А. В. Упаковка и окружающая среда (практические результаты) // Упаковка. – 2002. – № 4. – С. 55–55.
46. Тимошевский Б. Г., Ткач М. Р. Энергия из отходов упаковки // Упаковка. – 2000. – № 2. – С. 46–49.
47. Мікульонюк І. О., Рябцев Г. Л. Рециркуляція відходів упаковки // Упаковка. – 2000. – № 3. – С. 50–53.
48. Рынок стеклотары Украины. Инерция перспективы // Мир упаковки. – 2009. – № 5. – С. 18–23.

УДК [664.8/9:621.798-034]:667.648.27

## РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ МЕТАЛЕВОЇ ТАРИ ВІД КОРОЗІЇ

Андріанов О.Д., канд. хім. наук, доцент, Кузнєцова І.О., канд. техн. наук, доцент,  
Янченко К.А., асистент  
Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса

*Розроблено композиційні електрохімічні покриття Ni-B і Co-B, що володіють підвищеною зносостійкістю. За допомогою електронографічних і рентгеноструктурних досліджень встановлено фазовий склад одержаних покриттів. Встановлено, що в системі Me-B (Me – нікель, кобальт) в області струму від 2 до 7 А/дм<sup>2</sup> електрохімічне утворюються речовини, ідентифіковані як Ni<sub>2</sub>B і Co<sub>2</sub>B. Електрохімічні дослідження корозійної стійкості композиційних покриттів проводили в розчинах оцтової, ортофосфатної та хлоридної кислот. Аналіз результатів електрохімічних досліджень показав, що композиційні*

електрохімічні покриття підвищують корозійну стійкість вуглецевої сталі, а отже і корозійній стійкості бляхи в агресивних консервних середовищах.

*Compositional electrochemical coatings Ni-B and Co-B, possessing higher wear stability were developed. With a help of electronographic and X-rays-structural researches a phase composition of obtained coatings was determined. It was established, that in system Me-B (Me – nickel, cobalt) in currant area since 2 to 7 A/dm<sup>2</sup> electrochemically formed substances are identified as Ni<sub>2</sub>B i Co<sub>2</sub>B. Electrochemical researches of compositional coatings' anticorrosion stability were conducted in solutions of acetate, orthophosphate and chloride acids. Electrochemical researches' analysis displayed, that compositional electrochemical coatings increase anticorrosion stability of carbonic steel and therefore the stability of tinplate in aggressive cunnig mediums.*

Ключові слова: композиційні покриття, корозія, металева тара.

Корозія металевої тари – дефект, що найбільш часто зустрічається при збереженні фруктових консервів.

Останнім часом широке застосування знаходять композиційні електрохімічні покриття (КЕП), у яких як добавки, що підвищують твердість і зносостійкість, застосовуються карбіди і бориди. Як правило композиційні електрохімічні покриття одержують електролізом з електролітів – суспензій, що являють собою водні розчини солей металів із добавкою високодисперсного порошку, що додає їм специфічні властивості: зносостійкість, твердість, підвищену корозійну стійкість при визначених видах механічних напруг. Захисні композиційні покриття Ni-B-3 і Co-B-3 можуть бути використані для поліпшення захисних антикорозійних властивостей металевої тари. Одним із визначальних критеріїв застосування композиційних електрохімічних покриттів є їхня підвищена зносостійкість і мікротвердість.

До покриттів ставляться різні вимоги. Пропоновані вимоги в значній мірі задовольняються при надійній підготовці основного металу, правильному виборі типу електроліту й оптимальної концентрації компонентів електроліту, а також належному виборі режиму електролізу. Загальною вимогою, якій повинні відповідати всі покриття, є їхнє міцне зчеплення з основою. Іншими вимогами, пропонованими до покриттів, є дрібна структура осаду. Покриття повинні мати максимально рівномірну товщину на різних ділянках, тому що товщина є найважливішою характеристикою покриття, що визначає термін його захисної дії. Покриття повинні мати мінімум пор (навіть мікроскопічних розмірів).

Доцільність використання різних сполук, що містять бор, для одержання покриттів не викликає сумнівів: ці речовини володіють значною відновною здатністю. Покриття, що утворюються при використанні боргідридних сполук містять у своїй сполуці бор, і саме цей факт відкриває перспективи для одержання сплавів із новими властивостями.

Покриття, що містять сполуки зі зв'язками метал-бор, відрізняються підвищеною твердістю, великий зносо- і корозійною стійкістю, високою температурою плавлення. Боргідридний метод дозволяє одержувати покриття при відносно невисоких температурах (приблизно 40 °С). Це дає можливість наносити борвмісні покриття з відносно невисокими витратами енергії.

Кількісний вміст бору в покриттях вивчали фотометричним методом за допомогою хіналазарину. Дане залежності вмісту бору в покритті від щільності струму приведені в таблиці 1.

У даній роботі розглянуто результати дослідження процесу електроосадження КЕП на основі сплавів Ni-B і Co-B із борогідридних електролітів. Вибір електрохімічних сплавів Ni-B і Co-B, а також фази кобальту та бору в кількісному співвідношенні кобальту до бору 7:1.

**Таблиця 1 – Залежність вмісту бору в покритті нікель-бор від щільності струму**

Щільність струму, А/дм <sup>2</sup>	Масова частка В, %	Масова частка Ni, %
1	9,4	90,6
2	9,1	90,9
3	8,7	91,3
4	8,6	91,4
5	8,3	91,7
6	8,2	91,8
7	7,8	92,2

У табл. 2 наведено розраховані міжплощинні відстані, одержані при щільності струму 2 А/дм<sup>2</sup>.

**Таблиця 2 – Міжплощинні відстані й інтенсивність ліній покриття на основі бориду кобальту (Co<sub>2</sub>B) при щільності струму 2 А/дм<sup>2</sup>**

г	I	d
6,13	сильна	5,17
11,62	дуже сильна	2,73
14,30	дуже сильна	2,22
15,57	дуже слабка	2,02
17,31	дуже слабка	1,83
18,67	слабка	1,69
20,78	середня	1,55
23,36	середня	1,36
24,84	слабка	1,27

Як матриці КЕП базуються на ряді унікальних властивостей сплаву: підвищеної стійкості до окиснення (зовнішній вигляд не змінюється після обробки за температури ~ 500 °С), підвищена корозійна стійкість, зносостійкість і твердість. Осаджували КЕП на основу – сталеві зразки. Процес електроосадження КЕП здійснювали при постійному перемішуванні електроліту. Якісні покриття Ni-B і Co-B з доброю адгезією може бути одержано за режиму електролізу:  $I_k = 2 \text{ А/дм}^2$ ;  $t^0 = 40 - 50^\circ$ ;  $p = 8,5 - 9,5$ . Концентрація солей звичайно складає 0,02 – 0,2 моль/л. Концентрація боргідриду складала 0,005 – 0,05 моль/л. Для створення лужного середовища з концентрацією йонів OH<sup>-</sup> 0,01 – 2,0 моль/л може бути використано гідроксид будь-якого лужного металу. Формувачем координаційної сфери (лігандами) для йонів кобальту та ніколу є молекули аміаку.

За допомогою електроннографічних і рентгеноструктурних досліджень установлено фазовий склад одержаних покриттів. За щільності струму 1 – 6 А/дм<sup>2</sup> одержані фази нікелю та бору в кількісному співвідношенні нікелю до бору становили 9:1.

**Таблиця 3 – Міжплощинні відстані й інтенсивність ліній покриття на основі бориду ніколу (Ni<sub>2</sub>B) при щільності струму 2 А/дм<sup>2</sup>**

г	I	d
5,06	слабка	5,17
6,24	середня	2,73
7,54	слабка	2,22
10,22	середня	2,02
12,44	дуже сильна	1,83
14,54	сильна	1,69

Міжплощинні відстані розраховувалися виходячи з даних про параметр ґрат і просторової групи. Порівняння міжплощинних відстаней нової фази і відомих боридів ніколу та кобальту дозволяє припустити, що цією фазою є Ni<sub>2</sub>B і Co<sub>2</sub>B.

Установлено також, що покриття являють собою полікристалічний твердий розчин бору в нікелі, та відповідно бору в кобальті з досить досконалою кристалічною будовою.

Отримані покриття досліджувалися на корозійну стійкість. Використовувалися хімічний та електрохімічний методи. Дані досліджень приведені в таблиці 3.

**Таблиця 4 – Вплив складу електроліту та щільності струму осадження на пористість покриття**

Номер електроліту	Склад електроліту г/дм <sup>3</sup>	Пористість покриття пор/см <sup>2</sup> , за катодної щільності струму А/дм <sup>2</sup>			
		2,5	8,0	14,0	16,0
1	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 200; NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O – 40; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 35	47	49	45	40
2	Електроліт № 1 + хлорамін – 0,8	30	31	29	24
3	Електроліт № 1 + сахарин – 1,5	15	15	14	14
4	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O – 20; NaBH <sub>4</sub> – 0,67; NaOH – 40; Сегнетова сіль – 65	7	7	6	6
5	CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O – 10; NaBH <sub>4</sub> – 0,5; NaOH – 40	8	8	8	7

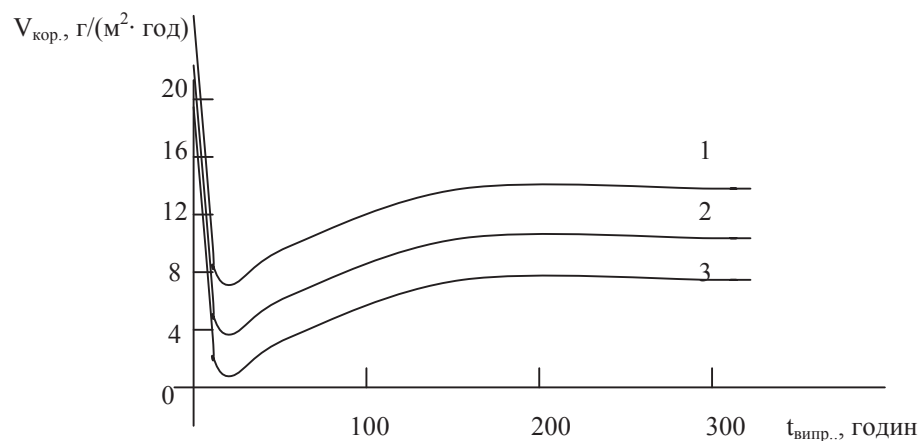
Як випливає з одержаних даних, використовувані покриття майже не мають пор.

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок про те, що використання, електролітів, що містять солі нікелю і кобальту з мікродобавками натрій боргідриду, як показали дослідження вимірювання мікротвердості цих покриттів, забезпечують у півтора разу більші параметри даної величини (2200 кг/мм<sup>2</sup>), ніж при використанні чистого нікелювання (1300 кг/мм<sup>2</sup>). Така поведінка композиційних електролітичних покриттів пояснюється утворенням ковалентних зв'язків Ni-B і Co-B. Вплив вмісту бору на мікротвердість покриття наведено в таблиці 5.

**Таблиця 5 – Вплив вмісту бору в покритті на мікротвердість покриття**

Покриття	Масова частка В, %	Мікротвердість, кг/мм <sup>2</sup>
Ni	–	1280
Ni-B	9,4	2200
Co	–	1250
Co-B	7,1	2300

Електрохімічні дослідження корозійної стійкості композиційних покриттів проводили в оцтовій, ортофосфатній і хлоридній кислотах. Швидкість корозії оцінювали методом поляризаційного опору в комірках притискного типу за струмами поляризації й визначенням швидкості корозії за втратами маси, встановлюваними гравіметрично.



**Рис. 1 – Залежність швидкості корозії покриття Ni-B від тривалості випробувань при 20 °С у розчинах 0,3 % оцтової кислоти (1), 0,4 % ортофосфатної кислоти (2), 0,3 % хлоридної кислоти (3)**

Вивчення кінетики корозії протягом близько 1000 годин при 20 °С показало, що у всіх випадках найбільша швидкість корозії спостерігається в початковий момент, і після приблизно 200 годин вона стабілізується. Максимальне значення швидкості корозії на початковій стадії можна пояснити великою вільною поверхнею зразків, не зайнятою продуктами корозії. Найбільш інтенсивно процес корозії перебігає у 0,3 % розчині оцтової кислоти

Аналіз результатів електрохімічних досліджень показав, що КЕП підвищують корозійну стійкість вуглецевої сталі, а отже, і корозійну стійкість бляхи в агресивних консервних середовищах.

#### Література

1. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электрохимических покрытий. – М.: Металлургия – 1988 – 136с.
2. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справ. изд., – М.: Металлургия – 1985.
3. Кудрявцева В.Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Химия – 1979.
4. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. – М.: Машиностроение – 1974.
5. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. – М.: Металлургия – 1973.
6. Федотьев Н.Б., Бибилова Н.Н., Вячеславов П.М., Грихиес С.Я. Электролитические сплавы. – М.: Машгиз – 1961.
7. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехники. – Л.: Машиностроение – 1981.
8. Zvyagintseva A.V., Kravtsova Y.G. Nickel-boron coating with ultradisperse particles inclusion.// Electrochemistry: from nanostructures to power plants: 55-th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. – Thessaloniki, 2001, p. 594.