

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный  
университет промышленных технологий и дизайна»

На правах рукописи

**Дудник Марина Григорьевна**

**РАЗРАБОТКА УПРАВЛЯЕМОГО ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ  
КОМБИНИРОВАННЫХ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО  
НАПЫЛЕНИЯ**

Специальность:

17.00.06 – Техническая эстетика и дизайн

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Жукова Любовь Тимофеевна

Санкт-Петербург  
2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ В ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ОБРАБОТКЕ.....	12
1.1 Металлические покрытия в дизайне.....	12
1.2 Методы нанесения покрытий напылением.....	16
1.3 Технология холодного газодинамического напыления.....	22
1.4 Применение напыленных покрытий в производстве и реставрации художественных изделий.....	27
1.5 Виды металлических порошковых материалов, используемые для получения декоративных ХГДН покрытий.....	30
1.6 Декоративные свойства цвета и их измерение.....	36
Выводы по главе 1.....	42
ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛОРИСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ.....	43
2.1 Моделирование зеркальной составляющей с учетом шероховатости поверхности отражения, полученной методом холодного газодинамического напыления.....	43
2.2 Разработка метода получения комбинированного покрытия с использованием холодного газодинамического напыления и химического тонирования на металлических поверхностях.....	53
2.2.1 Колористические свойства медных и латунных покрытий.....	53
2.2.2 Колористические свойства алюминиевых и цинковых покрытий....	75
2.3 Экспертная оценка декоративности напыленных тонированных покрытий.....	91
2.4 Влияние процесса напыления покрытия на прочность сцепления.....	96
2.5 Реализация результатов исследования.....	105

Выводы по главе 2.....	114
ГЛАВА 3 КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ.....	117
3.1 Открытая пористость покрытий.....	117
3.2 Обзор методов проведения коррозионных испытаний.....	119
3.3 Метод ускоренного коррозионного испытания в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно активного агента....	123
3.4 Метод и оборудование для ускоренного коррозионного испытания при переменном погружении в электролит .....	127
3.5 Результаты коррозионного воздействия и анализ.....	134
Выводы по главе 3.....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	148
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Составы химически активных растворов для тонирования .....	164
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Рентгенограммы образцов .....	168
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Количественные характеристики изменения цвета напыленных покрытий .....	176
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Экспертная оценка декоративности напыленных покрытий.....	186
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Экспериментальная установка типа «Штоковое кормысло».....	220
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Свидетельство о регистрации базы данных.....	229
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Акты внедрения.....	230

## ВВЕДЕНИЕ

Применение защитно-декоративных покрытий для объектов среднего дизайна из металла позволяет решать многие задачи в области технической эстетики и дизайна. Покрытия представляют собой искусственно созданные поверхностные слои, которые отличаются от материала основы химическим и фазовым составами и свойствами. Покрытия наносят как для защиты поверхности от различных видов воздействий (перепадов температур, различных агрессивных сред), а также в декоративных целях и для реставрации изделий [1 -7]. Одним из способов нанесения металлических покрытий является метод холодного газодинамического напыления (ХГДН) порошковых материалов. Формирование этих покрытий было впервые предложено в Институте теоретической и прикладной механики имени С. А. Христиановича СО РАН в начале 80-х годов [8, 9]. Это процесс формирования покрытий при соударении с поверхностью изделий холодных металлических частиц, ускоренных сверхзвуковым газовым потоком. [10]. Метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами, такими как погружение в расплав, химическое и электрохимическое восстановление. Метод напыления позволяет равномерно наносить покрытия как на большую площадь, так и на ограниченные участки изделий больших размеров, в то время как при других методах нанесения покрытий размеры изделий не должны превышать рабочих объемов необходимого для этих целей оборудования. Этим преимуществом не обладает ни один из способов поверхностной обработки, кроме методов напыления.

Процесс позволяет выполнять работы при любых климатических условиях, применяя оборудование стационарного или переносного типа, что дает возможность проводить работы по месту их проведения. Технология ХГДН не оказывает влияния на структуру изделия, отсутствует деформация изделия ввиду незначительного нагрева до температур 100 – 150 °С. Возможно создание многослойных покрытий, а также нанесение покрытия на локальные участки.

Безопасность процесса обоснована отсутствием излучения, химических реакций, экстремальной температуры.

Следует отметить недостаточность научной информации о художественно-декоративных свойствах применяемых покрытий. Большинство научно-периодических изданий и другие источники информации в области получения холодных газодинамических напыленных покрытий уделяют значительное внимание технологическим аспектам и физико-механическим свойствам, при этом практически отсутствует информация о результатах исследования декоративных свойств при создании объектов дизайна.

Возникает необходимость в разработке научно-методической базы, обеспечивающей моделирование декоративных свойств объектов дизайна с использованием ХГДН покрытий. Изучение декоративных характеристик покрытий различных цветов и оттенков, созданных на поверхностях с использованием технологии ХГДН и тонированных с применением химически активных растворов, позволит расширить цветовую палитру ХГДН покрытий, систематизировать декоративные свойства и сформировать базы данных. Это обеспечит возможность дальнейшего использования этих покрытий при создании художественных изделий из металла для современных экстерьеров. Разработка методики повышения декоративных свойств и долговечности объектов средового дизайна, выполненных с применением технологии ХГДН, будет способствовать повышению эстетических свойств художественных изделий, их сохранности в экстерьерах при различных климатических и атмосферных условиях, что подтверждает актуальность данной работы.

**Степень теоретической разработанности темы исследования.** В процессе выполнения работы был проведен анализ следующей литературы:

– об открытии метода и его физико-механических свойствах: Алхимов А. П., Клинков С. В., Косарев В. Ф., Плохов А. В., Архипов В. Е., Лондарский А. Ф., Москвитин Г. В., Пугачев М. С.;

– о колористической оценке цвета: Гуревич М. М., Кривошеев М. И., Кустарев А. К., Фершильд М. Д., Джадд Д., Вышецки Г., Агюстон Ж.;

– по проектированию объектов дизайна и вопросам художественной обработки изделий из металла: Иттен И., Одноралов Н. В., Флёров А. В., Жукова Л. Т., Ерцев В. П. и др.

– об исследовании коррозионной стойкости покрытий: Розенфельд И. Л., Жигалова К. А., Мальцева Г. Н.

В результате изучения вышеупомянутых источников выявлено недостаточное описание технологических особенностей нанесения напыленных покрытий как декоративных, а также отсутствие исследований влияния состава и свойств реактивов на качество и сохранность металлических покрытий в экстерьере. В результате изучения вышеупомянутых источников выявлено недостаточное описание технологических особенностей нанесения напыленных покрытий как защитно-декоративных, а также отсутствие исследований о влиянии качественных показателей металлических покрытий на координаты цветности, блеск и отражательную способность.

#### **Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

Диссертационная работа выполнена в рамках Паспорта научной специальности 17.00.06 «Техническая эстетика и дизайн» ВАК Минобрнауки РФ и соответствует следующим его пунктам:

1. Способы осуществления процессов художественного проектирования изделий из металла, древесины, стекла, керамики, камня, ткани, трикотажа, кожи, и других видов материалов.

7. Методы и средства теоретического и экспериментального исследования процессов проектирования и изделий дизайна.

15. Способы декорирования и реставрации художественных изделий.

#### **Цель и задачи исследований**

**Целью** работы является исследование колористических характеристик защитно-декоративных покрытий для экстерьеров с заданными эстетическими свойствами, полученных методом холодного газодинамического напыления с последующим тонированием.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- исследование применения защитно-декоративных покрытий в художественной обработке металлов;
- разработка метода получения комбинированного покрытия на основе холодного газодинамического напыления и химического тонирования на металлических поверхностях для улучшения физико-химических, физико-механических и защитно-декоративных свойств покрывного слоя объектов средового дизайна;
- исследование влияния технологических параметров химического тонирования ХГДН покрытий на защитно-декоративные свойства покрывного слоя в объектах средового дизайна из бронзы и чугуна;
- моделирование зеркальной составляющей с учетом шероховатости поверхности отражения, полученной методом холодного газодинамического напыления;
- исследование влияние предварительной обработки поверхности на прочность сцепления покрытия с подложкой при напылении;
- разработка лабораторной установки с программным управлением для исследования коррозионной стойкости металлических покрытий.

### **Объект и предмет исследования**

Объектом исследования являются защитные и декоративные свойства покрытий объектов средового дизайна, нанесенные с использованием технологии ХГДН и химического тонирования.

Предметом исследования являются качественные и количественные характеристики физико-химических, механических и декоративных свойств напыленных покрытий.

### **Научная новизна**

1. Систематизированы способы создания комбинированных покрытий на основе холодного газодинамического напыления и химического тонирования, обеспечивающие заданные декоративные и защитные свойства объектов средового дизайна.

2. Установлена зависимость свойств напыленных металлических покрытий медью, латунью, никелем, алюминием и цинком на объекты экстерьера от химического состава тонирующих растворов и технологических параметров их нанесения.

3. Установлено влияние шероховатости покрывного слоя объектов среднего дизайна на отражающую способность ХГДН покрытий из меди, латуни, алюминия, цинка и никеля.

4. Разработан метод получения защитно-декоративного покрытия на чугуне с использованием холодного газодинамического напыления, включающий нанесение слоя цинка, обеспечивающего защитные свойства, слоя меди для придания декоративных свойств с последующим тонированием химически активными веществами для имитации поверхности бронзы.

5. Разработан метод локального холодного газодинамического напыления никеля на поверхность бронзы в соответствии с заданным изображением или орнаментом для увеличения художественной выразительности объектов среднего дизайна.

6. Разработана лабораторная установка с программным управлением для исследования коррозионной стойкости напыленных покрытий.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработаны способы получения металлических покрытий, используя метод ХГДН с последующим химическим тонированием, позволяющие значительно расширить эстетические возможности при декорировании объектов экстерьеров.

2. Использование тонирующих составов на ХГДН покрытиях позволяют получать прогнозируемые защитно-декоративные свойства, повышают воспроизводимость требуемого цвета или оттенка покрытия, с минимальными материальными затратами в процессе производства или реставрации объектов среднего дизайна как из бронзы, чугуна, так и из других металлов.

3. Создана база данных колориметрических характеристик ХГДН покрытий, тонирующих составов и технологических параметров их нанесения, которые могут

быть использованы при проектировании предметов средового дизайна с заданными колористическими свойствами.

4. Разработаны рекомендации по нанесению двухслойных покрытий из цинка и меди, обеспечивающие коррозионную защиту и требуемые декоративные свойства.

5. На основе проведенных испытаний на коррозионную стойкость и отражательную способность, реализованы методы локального нанесения никелевых покрытий на бронзовом плоскорельефном литье, которые с положительным эффектом внедрены в экспериментальной литейной лаборатории ООО «Медный Голем» (г. Ростов-на-Дону).

Материалы диссертации используются в учебном процессе и научных исследованиях по направлениям подготовки 29.03.04 и 54.04.02 в СПбГУПТД.

#### **Методология и методы исследования**

В качестве методологии исследования применялся системный подход, предполагающий комплекс мер по изучению предмета исследования.

В работе были использованы основные положения теории спектрофотометрии и колористики, примененные для получения количественных характеристик цвета покрытий. В основу этих методов положены основные положения теории цвета, а также принципы светотехнических измерений.

Исследование колористических характеристик проводили на напыленных металлических покрытиях, а также покрытиях с нанесением химически активных составов в зависимости от технологических режимов.

В экспериментальных исследованиях использовали современное лабораторное оборудование.

Напыление покрытий производили с помощью специального оборудования ДИМЕТ403, произведенного Обнинским Центром Порошкового Напыления.

Количественные характеристики изменения цвета покрытий определяли с помощью спектрофотометра Color I-5 (Spectroeye Gretag Macbeth, Швейцария).

Исследование шероховатости поверхности напыленных покрытий проводили на портативном профилометре модели Mitutoyo Surftest SJ-210 (Япония), погрешность измерения находится в пределах 5%.

Измерение блеска поверхности напыленных покрытий производили прибором Блескомер ФБ-2 (Россия) при углах освещения 45°, точность метода составляет  $\pm 4\%$ .

Коррозионную стойкость покрытий определяли по ГОСТ 9.308-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний.

Оценка декоративности проводилась методом Делфи (метод экспертных оценок). Результаты измерений обрабатывали по стандартным методикам с применением методов математической статистики.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Искусственное изменение цвета покрытий, нанесенных методом холодного газодинамического напыления с последующим тонированием химически активными растворами, способствует расширению технологических возможностей при создании объектов средового дизайна и улучшению их защитных и декоративных свойств.

2. Новый метод получения разработанных комбинированных покрытий на основе двухслойного холодного газодинамического напыления цинка и меди на поверхности чугуна с последующим тонированием химически активным раствором, позволяет придать изделию эффект имитации бронзы.

3. Нанесение покрытий с заданными колористическими характеристиками на локальные участки объектов средового дизайна способствует восстановлению их геометрических размеров и приданию заданных декоративных свойств.

4. Разработка программного обеспечения позволяет дистанционно управлять проведением ускоренных коррозионных испытаний.

**Достоверность** полученных результатов и обоснованность основных положений и выводов диссертационной работы обеспечивается применением современных методов исследования, статистической обработкой экспериментальных данных, положительными результатами апробации в публикациях, докладах на международных и всероссийских конференциях,

выставках, производственных испытаний и учебном процессе, государственной регистрацией базы данных.

**Апробация результатов работы** была осуществлена на научных конференциях и семинарах, где получила положительную оценку: Международный конгресс «Дизайн. Материалы. Технология» (СПб., 2018-2022), Национальная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники» (Ростов-на-Дону, 2019-2022), Всероссийская научно-практическая конференция студентов, магистрантов и аспирантов по направлению «Технология художественной обработки материалов» (Якутск, 2019), Международная научно-практическая конференция вузов России «Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов» (СПб., 2018-2022).

**Результаты диссертационного исследования** опубликованы в 12 печатных работах, среди которых 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертаций, 1 статья в международной базе данных Scopus, 1 свидетельство ЕГИСУ НИОКТР, а также 1 свидетельство на базу данных.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация включает оглавление, введение, 3 главы с выводами по каждой из них, заключение, список использованных источников из 105 наименований и 7 приложений. Материалы исследования изложены на 150 страницах, содержат 59 рисунков и 28 таблиц.

# ГЛАВА 1 МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ В ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

## 1.1 Металлические покрытия в дизайне

Покрытия, которые применяются в художественной обработке изделий из металла разнообразны по свойствам и способам получения. Использование защитно-декоративных покрытий позволяет решать многие задачи в области технической эстетики и дизайна. Выбирая материал покрытий, условия их нанесения, комбинируя металлические и неметаллические покрытия, можно придавать поверхности изделий различный цвет, высокую отражательную способность, необходимые химические и физико-механические свойства, повышенную коррозионную стойкость и т. д. Однако оптимальный выбор покрытий или способов их декоративной отделки невозможен без всестороннего учета их свойств, особенностей получения и цвета [11].

Оценка художественных изделий с эстетической точки зрения основывается на связях между технологическими параметрами и декоративными свойствами поверхности [12].

При выборе методов обработки художественных изделий необходимо учитывать технологические аспекты, позволяющие исключать неравномерность покрывного слоя, пятна и другие дефекты.

Оценка декоративных свойств покрытий на объектах средового дизайна обычно осуществляется визуально и основывается лишь на эстетических и вкусовых предпочтениях заказчика. Отсутствие инструментального контроля параметров цвета ведет к необъективности получаемых результатов.

Современные требования к функциональным и эстетическим показателям качества поверхности художественных изделий ставят вопрос о необходимости получения покрытий с прогнозируемыми, заданными свойствами [12 – 14].

При проектировании предметов средового дизайна из металла необходимо кроме цвета покрытия, учитывать его коррозионные свойства. Покрытия объектов

средового дизайна должны обладать определенными защитными свойствами в зависимости от места расположения и характера атмосферной среды. В настоящее время технологии получения защитно-декоративных покрытий позволяют учитывать при проектировании не только защитные, но и декоративные свойства.

Наибольший интерес представляют металлические покрытия, так как они позволяющие получать новые декоративные эффекты при помощи современных технологий, а существующие методы нанесения покрытий дают возможность варьировать их в зависимости от назначения изделий [15].

Металлические покрытия наносят на изделие гальваническими, диффузионными, термомеханическими методами, погружением в расплавленный металл или напылением [16, 17].

Наиболее распространенным и управляемым является электрохимический способ. Он позволяет восстанавливать практически все металлы и сплавы из водных растворов солей. Метод заключается в погружении металлических электродов в растворы солей металла. Один электрод соединяется с отрицательным, а другой с положительным полюсом источника тока. При превращении электрической энергии в химическую положительно заряженные ионы металла подходят к отрицательному электроду (катоде), получая от него необходимое количество электронов и кристаллизуются на катоде в виде металлического осадка. При реализации данного метода получения металлопокрытий схема электролиза усложняется в следствии протекания побочных процессов. Например, выделение водорода на катоде и кислорода на аноде в результате электролиза воды.

Цвет металлических покрытий изменяется в зависимости от технологических параметров нанесения и свойств металлов покрывного слоя. В зависимости от количества легирующих компонентов покрытия на основе меди и золота изменяют цвет от темно-розового до бледно-желтого.

Особенностью покрытий, нанесенных электрохимическим способом является способность воспроизводить рельеф, на который они наносятся.

Недостатки электроосаждения заключаются в сложности нанесения покрытия сплава (бронза, латунь), что требует больших производственных площадей и применении дорогостоящего оборудования и расходных материалов.

Химическая металлизация заключается в химическом восстановлении ионов металла, находящихся в растворе, до металлического состояния. Эта технология получила распространение в обработке материалов, обладающих стойкостью в горячих слабощелочных или слабокислых растворах. Применение данного метода получило распространение в художественной обработке при химическом никелировании частей небольшого размера, имеющих сложную конфигурацию и рельеф.

При диффузионной металлизации происходит процесс насыщения устойчивыми к агрессивной среде элементами, такими как алюминий, хром, кремний и др. при высоких температурах. Соизмеримостью размеров атомов дает возможность к образованию диффузионных покрытий и определяется родственными кристаллическими структурами у взаимно диффундирующих металлов. На практике наибольшее распространение получили алюминиевые, хромовые и цинковые покрытия.

К недостаткам диффузионной металлизации относится малая скорость диффузии (например, при алитировании напыление длится около восьми часов), тонкие слои, которые по своим защитным свойствам в несколько сотен раз менее эффективны.

Эти недостатки существенно ограничивают применение диффузионной технологии в обработке художественных изделий.

При нанесении покрытий горячим методом изделие на несколько секунд погружают в ванну с расплавленным металлом. Выбор материала покрытия зависит от температуры плавления металлов. При погружении в расплав используют металлы, имеющие низкую температуру плавления: цинк, олово, свинец, алюминий. Чтобы улучшить условия смачивания изделие покрывают флюсом – смесь хлористых солей аммония и цинка. Способность металла хорошо смачиваться является основным условием нанесения покрытия методом

погружения. Особенность этих покрытий в отсутствии четкой границы между металлами основы и покрытия. Недостатки способа в неравномерности покрытия по толщине и невозможность получения тонких защитных покрытий, а также в ограниченных размерах изделий.

Совершенствование традиционных методов нанесения металлических покрытий, вызванных потребностями индустриального развития в отечественной промышленности, стали причиной развития сравнительно новых методов нанесения металлических покрытий, таких как металлизация распылением в атмосфере, вакуумная металлизация и др.

Металлизация напылением заключается в нанесении на поверхность изделия капельножидкого металла или сплава с размером частиц 15-20 мкм. Наносят такие покрытия струей сжатого воздуха или инертного газа. Частицы, попадая на обрабатываемую поверхность металла, задерживаются в порах и неровностях в виде расплюснутых капель.

Универсальным является способ нанесения покрытий конденсацией в вакууме. Металл нагревают в вакуумной камере, затем он переходит в парообразное состояние и конденсируется на твердых поверхностях. Этот способ позволяет получать покрытия даже на теплостойких металлах. На практике широкое распространение нашли технологии вакуумной металлизации таких металлов как алюминий, хром, цинк, серебро, золото.

Способы нанесения распространенных покрытий и возможности применения этих способов в зависимости от металла покрытия представлены в таблице 1 [11].

Возможность нанесения покрытия напылением дает широкий диапазон способов получения покрытий на изделиях неограниченных размеров. Процесс напыления мобилен, не требует применения дорогостоящего оборудования, ограниченного размерами ванн и количеством растворов.

Таблица 1 — Способы нанесения декоративных покрытий, применяемые в дизайне

Металл покрытия	Способы нанесения					
	погружение в расплав	диффузия	напыление	конденсация	восстановление	
					химическое	электрохимическое
Al		+	+	+		
Zn	+	+	+	+		+
Cr		+		+	+	+
Fe				+	+	+
Cd				+		+
Ni			+		+	+
Sn	+				+	+
Pb	+		+			+
Cu			+	+	+	+
Ag		+		+	+	+
Au		+		+	+	+

«+» обозначена возможность применения конкретного металла для заданного способа получения покрытия.

## 1.2 Методы нанесения покрытий напылением

Процесс напыления металла представляет собой изменение структуры поверхности изделия, повышение эксплуатационных характеристик и приобретение определенных качеств. В качестве расходного материала используют термически обработанные порошковые составы.

Первоначально напыление предварительно расплавленного металла на поверхности изделия осуществляли с помощью истекающей из сопла горелки струи воздуха или нагретого газа, которое обеспечивало мелкое распыление и осаждение металла на поверхности изделия. Технология распыления жидких расплавов получила широкое распространение в современной порошковой металлургии. В начале XX в. М. У. Шооп впервые распылил расплавленный металл

струей газа и, направив этот поток на основу, получил на ней слой газотермического покрытия. Этот процесс назвали шоопированием, он был запатентован во Франции, Швейцарии, Германии и Англии. Конструкция первого газопламенного проволочного металлизатора Шоопа относится к 1912 г., а первого электродугового проволочного металлизатора — к 1918 г. [1].

С появлением первых плазмотронов для нанесения покрытий из проволоки и порошков, а также надежной техники генерирования низкотемпературной плазмы в конце 50-х гг., реализовалась возможность в широких масштабах управлять плазменным напылением и создавать покрытия практически из любых материалов, что резко повысило качество газотермических покрытий.

В 20-х гг. прошлого столетия впервые было использовано нанесение покрытий испарением и конденсацией в вакууме для получения тонких пленок (от 1 до 10 нм). Это нашло применение в радиотехнической промышленности и в оптике. Позже стали применять газовую металлизацию, а в конце 30-х гг. она была успешно заменена электродуговой.

По мере развития методов напыления была образована отдельная отрасль, названная порошковой металлургией, которая характеризуется технологиями получения порошков для изготовления из них изделий.

В настоящее время напыление металлов – один из самых экономичных методов. Технология дает возможности получать необходимые эксплуатационные свойства поверхности при наименьших затратах.

Целью напыления является повышение базового эксплуатационного ресурса заготовки. Напыленный слой надежно защищает от воздействия агрессивных сред, термического воздействия и вибрационных нагрузок. При нанесении покрытий напылением расплавленные частицы порошкового материала деформируются, обеспечивая тем самым надежный контакт с поверхностью изделия.

По мере развития технологий получения защитного слоя были разработаны новые методы. Это позволило усовершенствовать способы упрочнения деталей машин и разработать новые источники нагрева с высокими энергетическими характеристиками. Одновременно с этим создавалась аппаратура для непрерывной

подачи напыляемого материала в виде проволоки или порошка. К настоящему времени разработка и изготовление типов и модификаций комплектного оборудования стало достаточно многочисленным.

В технологиях восстановления и упрочнения поверхностного слоя различают вакуумные и газодинамические методы нанесения покрытий напылением. В первом случае образование покрытия происходит при пониженном давлении за счет конденсации атомов или ионов на поверхности изделия. Во втором - напыление осуществляют газодинамическим методом напыления частицами материала покрытия размером 5–50 мкм при сравнительно низких температурах [10].

Существует несколько разновидностей вакуумного напыления. Одним из методов является напыление в магнетронных установках. Технология основана на действии диодного газового разряда в скрещенных полях. Основное воздействие на распыляемое вещество оказывают ионы газа, образующиеся в плазме тлеющего заряда. Элементами магнетронной системы являются анод, катод и магнитный узел. За локализацию плазмы отвечает магнитный узел, расположенный у основания распыляемого вещества, на которое подают постоянное напряжение от источника питания. Заряд должен сохранять высокие значения на протяжении всей процедуры, при этом под действием тока происходит распыление мишени. К преимуществам метода относится высокая производительность, равномерность покрытия, отсутствие термического воздействия на обрабатываемую заготовку, точность химического состава осаждаемого вещества и возможность использовать любые металлы и полупроводниковые материалы. К недостаткам относится относительно сложная техническая реализация метода, а также высокая стоимость оборудования.

Ионно-плазменное напыление - одна из разновидностей вакуумного напыления. Технология основана на нагреве исходных материалов до точки кипения и дальнейшая их конденсация на заготовке. Ионно-плазменное осаждение используют в качестве защитных и декоративных покрытий. Особенностью метода является получение покрытий с высокой плотностью и прочностью. Недостатками

являются низкая скорость нанесения и большое количество загрязнений покрытий другими химическими элементами, из-за необходимости поддержания высокого давления рабочего газа.

Одним из эффективных методов является плазменное напыление. Характерными особенностями является высокая температура плазмы и скорость осаждения частиц на поверхности заготовок в течении десятых долей секунды. Благодаря такому малому времени обработки поверхность не подвергается перегреву или окислению. Недостатками плазменного напыления являются низкая прочность сцепления с поверхностью заготовки, высокая пористость покрытий, высокий уровень шума и относительно высокая стоимость оборудования, его стационарность.

Лазерное напыление применяют для повышения прочности поверхностного слоя, восстановления геометрии, защиты от коррозии и снижению трения. Источником тепла при напылении служит энергия излучения лазера. Концентрация энергии в зоне работы позволяет существенно снизить термическое воздействие на заготовку и избежать изменений геометрии изделия. Повышению эксплуатационных характеристик способствует увеличение твердости, благодаря высокой скорости охлаждения структуры в поверхностном слое.

Вакуумное напыление позволяет обрабатывать практически любое изделие. Цикл процесса заключается в последовательном испарении, конденсации, адсорбции и кристаллизации материала на поверхности изделия. Широкое применение метод получил при нанесении тонкопленочной металлизации, покрытий на архитектурное стекло, отражающих покрытий на полимерах, магнитных пленок на стекле, износостойких покрытий на инструмент. Недостатки в относительно низкой скорости напыления, неоднородности толщины покрытий и загрязнении пленки при активации газообразных загрязнителей в плазме.

Напыление металла является одной из самых эффективных технологий модификации поверхности, которая позволяет получать покрытия с защитными и декоративными качествами, повышая при этом эксплуатационные и эстетические свойства изделия.

Существующее газотермическое напыление включает в себя широкий спектр технологий, где под действием источника тепла и транспортирующего газа металл или сплав переводится в расплавленное состояние, которое при соударении с подложкой образует металлическое покрытие. Частицы металлов вводятся в высокотемпературную зону и распыляются либо струей газа, либо сжатым воздухом с большой скоростью. При попадании на заранее подготовленную поверхность частицы образуют слой. При напылении порошка можно получить покрытие даже в случае неполного проплавления нагреваемого порошка. Напыление проволоки или прутка невозможно без полного расплавления напыляемого материала. Поэтому по сравнению с порошковым напылением при прутковом и проволочном напылении образующиеся частицы на начальном этапе движения имеют более высокую температуру и скорость, что обеспечивает и более высокую энергию соударения частиц с поверхностью и повышает прочность сцепления покрытия с основой [18]. Однако при проволочном и прутковом напылении образующиеся расплавленные частицы быстро охлаждаются. При порошковом же напылении высокотемпературная область пламени по сравнению с проволочным имеет большую протяженность, что позволяет эффективно использовать эту область для нагрева летящих частиц.

При плазменном газотермическом и «холодном» газодинамическом методах напыления взаимодействия частиц с основой и между собой носит различный характер.

Материал покрытия при плазменном напылении приобретает качественно новое состояние в результате нагрева до высоких температур и взаимодействия с плазмой и газами окружающей атмосферы, удара о подложку, растекания, кристаллизации и ряда других процессов. Структура покрытия во время интенсивного окисления частиц напыляемого материала становится мелкодисперсной, с большим количеством различных дефектов и фаз, находящихся в метастабильном состоянии. Частицы во время напыления и закрепления на поверхности изделия находятся в оплавленном или расплавленном состоянии. При формировании напыленных покрытий частицы ложатся на уже

закристаллизованные и остывшие до температуры основы частицы предыдущего слоя.

Эти технологии подразумевают высокотемпературное воздействие на металлические изделия, что значительно ограничивает область применения этой технологии.

При холодном газодинамическом напылении металла поверхность изделия нагревается до температуры не выше 150 °С, а распыляющее сопло находится на расстоянии не более 50 мм от основы, что практически исключает окислительные процессы. Покрытие образуется за счет кинетической энергии частиц, полученных в результате высокого давления и скорости напыления.

При холодном газодинамическом напылении (ХГДН) ввиду незначительного нагрева полностью отсутствуют термические деформации и какие-либо структурные изменения поверхности изделия. Температура поверхности при нанесении покрытия не превышает 100°С, что позволяет с уверенностью гарантировать отсутствие каких-либо структурных превращений не только в массиве художественного изделия, но даже в поверхностных слоях. Сравнительно не высокая температура газодинамической струи позволяет напылять покрытия из любых металлов с относительно низкой температурой плавления, которые в процессе нагрева в струе не изменяют значительно своих свойств [18].

Метод холодного газодинамического напыления отличается от газотермического напыления. Формирование защитного или восстановительного покрытия происходит при относительно низкой температуре, что не вызывает напряжения в обрабатываемых деталях и их деформации. Технология ХГДН позволяет регулировать толщину слоя и наносить покрытия в точно заданных границах.

Состав расходного материала (порошка) и режимы его нанесения позволяют получить однородное или композиционное покрытие с твердой или пористой структурой. Эти покрытия применяются при восстановлении геометрии изделия, упрочнение и защита металла от коррозии, повышение тепло- и электропроводности материала, а также образование износостойкого покрытия,

выдерживающего воздействие химически активных сред, высоких механических нагрузок и т. д. [20].

Возможность нанесения покрытий методом холодного газодинамического напыления характеризуется ограниченным выбором относительно пластичных металлов, таких как медь, алюминий, цинк, никель и др. При нанесении декоративных покрытий метод ХГДН ограничен цветовой палитрой поставляемых порошковых материалов, что существенно снижает область применения данного метода. Решение вопроса придания декоративных свойств защитным покрытиям в настоящий момент является перспективным исследованием.

### **1.3 Технология холодного газодинамического напыления**

Метод ХГДН заключается в напылении металла на поверхность изделия в виде мелкодисперсных порошков. Перенос частиц порошкового материала происходит струёй сжатого воздуха при высоком давлении [21].

Напыление покрытий производится на специальном оборудовании, произведенном Обнинским Центром Порошкового Напыления ДИМЕТ403.

В настоящее время, учитывая широкую востребованность оборудования, серийно выпускаются как ручные, так и автоматизированные аппараты холодного газодинамического напыления, что позволяет использовать их в промышленности, нефтегазовой отрасли, а также в малом бизнесе для обработки небольших деталей. Для работы оборудования (помимо порошкового материала для напыления) необходим только сжатый воздух (подаётся под давлением 0,6-1,0 МПа и расходом 0,3-0,4 м<sup>3</sup>/мин.) и электросеть напряжением 220 В.

Принцип метода заключается в напылении мало нагретых, но сильно ускоренных частиц. При этом используют сравнительно пластичные материалы, такие как медь и медные сплавы, алюминий и сплавы из него, цинк, латунь, никель и другие. Порошковые материалы вводят в сверхзвуковую струю газа с помощью подогретого транспортирующего газа, как показано на рисунке 1. Частицы разгоняются через сверхзвуковое сопло и при подлете к поверхности обтекаемого

тела их скорость составляет 300 – 500 м/с. Именно большая скорость частиц играет важную роль в формировании покрытий [22].

В сопло Лаваля с размером критического сечения 3х3 мм выходного сечения 3х10 мм и длиной 70 - 130 мм подается газ под давлением 5-15 атмосфер при температуре 300 - 600 °С. Порошок инжeksiруется в дозвуковую область сопла, затем двухфазный поток разгоняет частицы, они приобретают температуру близкую температуре газа на срезе ее сопла. Основа устанавливается на расстоянии 10-20 мм от среза, что значительно меньше дистанций напыления, свойственных газотермическим методам 100-300 мм. Основным преимуществом метода ХГДН, по сравнению с другими методами, является возможность вести напыление на малых дистанциях. Это уменьшает смешивание двухфазного потока с атмосферным воздухом и позволяет наносить покрытия в любых условиях, что особенно важно при напылении легкоокисляющихся материалов [23].

При взаимодействии частиц с подложкой процесс может быть условно разделен на несколько стадий.

Первоначально поток высокоскоростных керамических частиц эффективно очищает поверхность основы от рыхлой ржавчины, оксидов, масел, абсорбированных веществ и других загрязнений. При этом на поверхности образуется микрорельеф, что увеличивает прочность сцепления покрытия с основой. Частицы, при соударении с поверхностью подложки, деформируются и образуют в пятне контакта металлические связи.

Последующие слои формируются, образуя основную массу покрытия и взаимодействуя уже не с подложкой, а между собой. Так происходит уплотнение частиц, что дополнительно уплотняет покрытие. Зазоры между частицами уменьшаются, пористость покрытия снижается, увеличиваются зоны контакта соседних частиц. Керамические частицы практически не закрепляются на покрытии, тем самым отдавая часть энергии на формирование покрытия в силу технологического характера процесса.

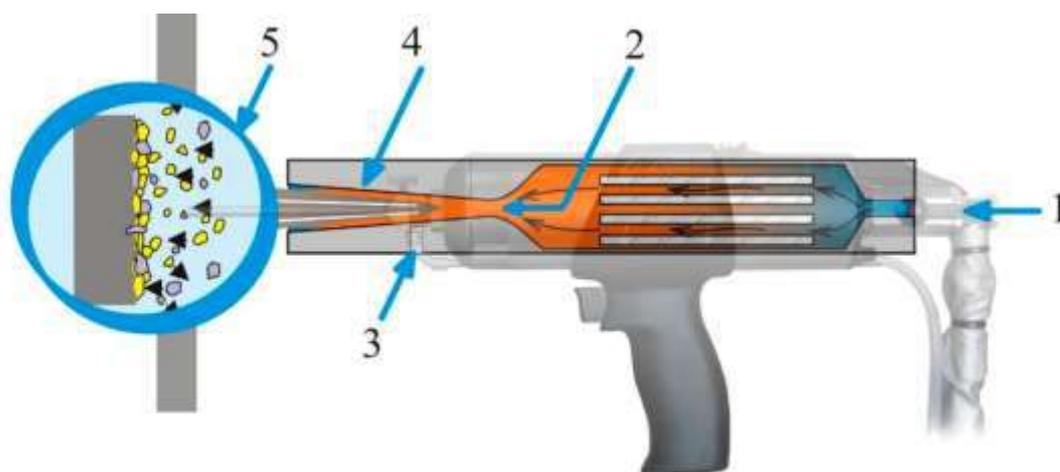


Рисунок 1 — Схема процесса формирования покрытия при холодном газодинамическом напылении: 1 – подача в нагреватель сжатого воздуха под давлением 0,5-1,0 МПа, нагрев до 400—600 С°, 2 – сверхзвуковое сопло, 3 – порошковый материал подается в сверхзвуковой поток воздуха за критическим сечением сопла, где давление в потоке несколько ниже атмосферного давления, 4 – ускорение частиц воздушным потоком до скорости 300—600 м/с, 5 – взаимодействие частиц с поверхностью преграды, формирование металлокерамического покрытия

Покрытие формируется при тесном соприкосновении кристаллических решеток частиц и поверхности основы до образования металлических связей. Схема процесса формирования покрытий представлена на рисунке 2, где наглядно представлено как на отдельных выступах или неровностях падающих частиц может происходить их плавление и осуществляться точечная микросварка.

Метод ХГДН позволяет получать практически безпористую поверхность за счет эффекта холодного динамического прессования. При этом доступ агрессивной среды к основному металлу почти затруднен. Высокая стойкость объясняется пластической деформацией каждой частицы порошка. В поверхностном слое создаются незначительные остаточные напряжения сжатия, которые увеличивают коррозионную стойкость покрытия [21].

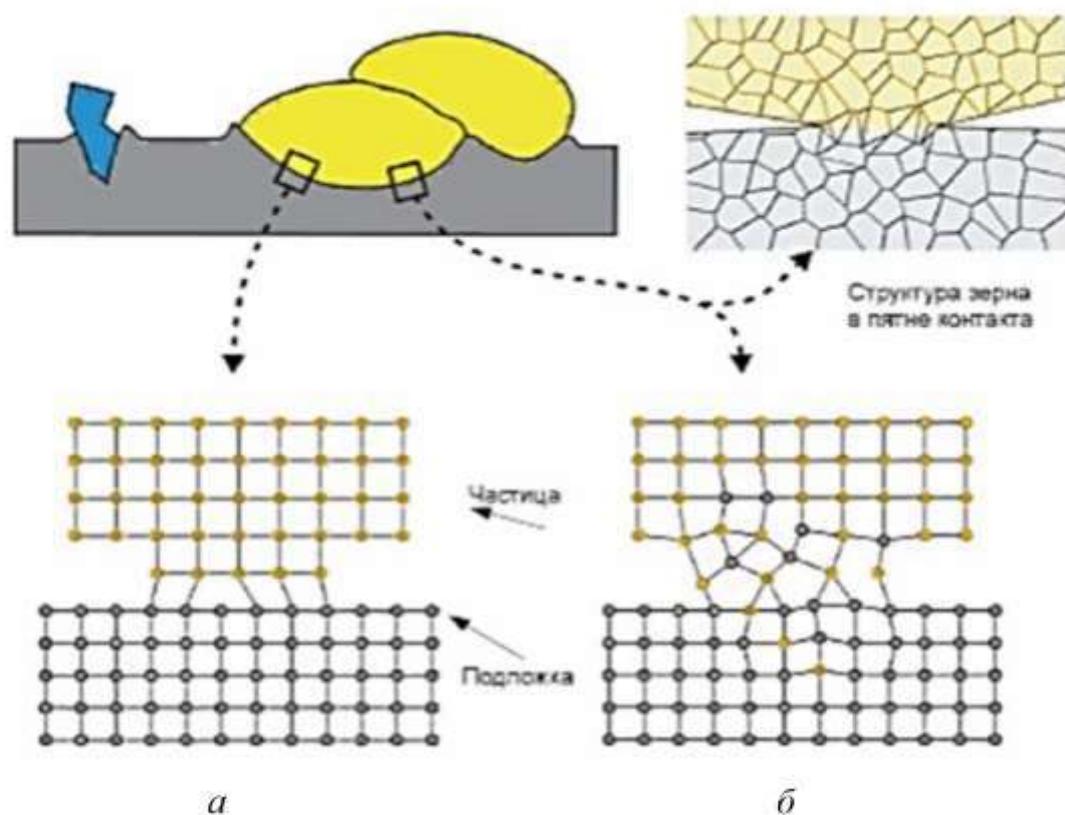


Рисунок 2 — Способ формирования металлических покрытий при ХГДН: *а* — металлическая связь без плавления, *б* — микросварка на отдельных участках плавления

При рассмотрении вопроса формирования защитно-декоративных покрытий, полученных методом холодного газодинамического напыления на открытом воздухе необходимо учитывать эффекты образования оксидов, что определенным образом формирует укладку частиц в слой заданной толщины. Частицы, при образовании покрытия, ударяются о подложку и деформируются. Покрытие представляет собой поверхность прессованных с большой скоростью частиц. По свойствам покрытие отличается от свойств исходного материала, что обусловлено сложной обработкой частиц во время напыления, их незначительный нагрев, деформация и последовательная укладка в слой при соударении о подложку.

Образование ХГДН покрытий исключает деформацию поверхности изделия, внутренние напряжения и структурные превращения металла изделия, обеспечивая при этом локализованное воздействие на обрабатываемую поверхность изделия.

Преимущества нанесения металлических покрытий методом ХГДН:

- возможность нанесения покрытий, обладающих низкой пористостью на изделия из металла в качестве защитно-декоративных;
- возможность использования одного и того же оборудования при нанесении покрытий из разных металлов;
- отсутствие ограничений по размеру изделий. Покрытие можно напылить на большую площадь, а также локально на ограниченные участки больших изделий. По сравнению с другим методами, такими как погружение в расплав, электролитическое осаждение или диффузионное насыщение (азотированием, цементацией и др.) возможности обработки изделия ограничены размерами ванны либо печи;
- возможность применения для восстановления размеров детали (ремонт изношенных или утраченных частей). Напылением возможно наносить слой толщиной в несколько миллиметров, тогда как при электролитическом хромировании, например, осуществляемом с целью повышения износостойкости, толщина слоя составляет 6...300 мкм [10];
- простота эксплуатации оборудования при напылении, его малая масса, возможность быстро и легко перемещаться;
- относительно широкий выбор материалов для напыления. Возможность нанесения многослойных покрытий разнородными материалами, что обеспечивает получение покрытий со специальными свойствами;
- отсутствие деформации изделия под влиянием напыления. При газотермических способах нанесения покрытий на изделия поверхность полностью или частично нагревается до высокой температуры, что часто становится причиной ее деформации;
- отсутствие дорогостоящей обработки загрязняющими окружающую среду продуктами.

#### **1.4 Применение напыленных покрытий в производстве и реставрации художественных изделий**

Достижения современной техники в использовании промышленных технологий находят широкое применение в процессе создания защитных декоративных покрытий. Создание художественных скульптур из металла, памятников, находящихся в городской агрессивной среде, подразумевает оптимальный выбор покрытия и способа его нанесения с учетом его технологических особенностей, взаимодействия с основой и реакцией на внешнее воздействие.

Наибольшее распространение в декоративной обработке и реставрации изделий получил метод газотермического напыления. Напыление цинком активно используется в промышленном производстве, а также в реставрации и защите художественных изделий из чугуна. Технология экономит производственные ресурсы. Детали после восстановления имеют все изначальные технологические параметры и характеристики. В процессе технологической операции при напылении поверхностные разрушения полностью устраняются. Прочность сцепления основы и напыляемого слоя позволяют восстановить прочностные характеристики поврежденного изделия.

Применение защитных покрытий, полученных методом холодного газодинамического напыления (ХГДН) в производстве художественных изделий обретает свою популярность ввиду особых свойств и условий нанесения. Так, покрытия на объектах художественного литья не только должны придавать им новые эстетические качества, но и защищать отливки от воздействий коррозии, восстанавливать защитный слой при реставрации.

Воздух и климатические условия являются основным источником загрязнения поверхностей средового дизайна, а атмосферная коррозия – одним из основных факторов разрушения объектов культурного наследия. Негативное воздействие оказывают газы (оксиды серы и азота, аммиак, сероводород, активные формы кислорода), которые вызывают наибольшую скорость коррозии среди

материалов, применяемых в художественном литье [24, 25]. В зависимости от среды, в которой предполагается находится объект средового дизайна, один и тот же материал может подвергаться коррозии с различной скоростью. Поэтому к изделиям, находящимся в экстерьере и в интерьере предъявляются различные требования согласно их коррозионной стойкости, и выбор испытаний определяется условиями, в которых предполагается нахождение изделия [26].

В реставрационной практике при создании защитно-декоративного покрытия на скульптуры из медных сплавов наносят специальные патинирующие растворы и пасты [27 – 30]. Покрытия такого рода отличаются как по физико-химическим, так и по декоративным качествам. Но они не дают необходимой защиты, т.к. подвержены воздействию агрессивной среды, что вызывает необходимость периодически повторять процесс перепатинирования.

Нанесение химически активного раствора на скульптуры из медных сплавов приводит к неоднородности покрытия ввиду неоднородности состава сплава на разных участках поверхности изделий что негативно сказывается на внешнем облике скульптуры.

Металлические покрытия, нанесенные напылением, обладают высокой стойкостью к атмосферным условиям, а также обладают рядом преимуществ по сравнению с другими методами.

Способ холодного газодинамического напыления был впервые применен Бондаренко С. М. [31] в реставрационных работах на памятниках мирового значения: скульптурах Ангелов Исаакиевского Собора и скульптуре Ангела на кресте шпиля Петропавловского Собора Петропавловской крепости в Санкт-Петербурге. Напылением восстанавливали гальваническое медное покрытие на свинцово-оловянных элементах медной скульптуры Ангелов, как показано на рисунке 3. На элементах медной скульптуры Ангелов смесью свинца и олова заравнивали трещины, каверны, углубления и сквозные отверстия, восстанавливали утраты. Такие же поражения восстанавливали напылением медного порошка на медной поверхности скульптур. Работы проводились при температуре – 15 °С.

Использование газодинамического напыления оказалось оптимальным вследствие относительно низкой температуры процесса напыления и мобильности установки.



Рисунок 3 — Реставрация Ангела Исаакиевского Собора методом ХГДН

Также ООО «НПЦ мостов» по заданию ГУП «Мостотрест» произвели реставрацию сфинксов, стоявших на пристани у спуска реки Большая Невка напротив Ушаковской развязки на Крестовском острове [32]. При реставрации была отлита из чугуна заново утраченная деталь (корона). Восстановление «позолоты» на головных уборах сфинксов было выполнено путем газотермического напыления на чугунную поверхность порошковой латуни, как показано на рисунке 4. Отполированное латунное покрытие обеспечило защиту чугунной поверхности, придавая ей вид покрытия сусальным золотом.

На остальную поверхность сфинксов, отлитую из чугуна, было нанесено покрытие цинка газодинамическим методом напыления. Поверх цинкового было нанесено эпоксидное лакокрасочное покрытие темно-зеленого цвета, перекрытое алкидной краской на водной основе серозеленого цвета, в соответствии с требованиями к художественному декору памятников Санкт-Петербурга.



Рисунок 4 — Напыление латунного покрытия на декоративные украшения головных уборов сфинксов и цинкового покрытия на их тела

Напыление цинкового покрытия обеспечило надежную защиту чугунной поверхности от коррозии в условиях петербургского климата, в то время как лакокрасочное покрытие требовалось периодически восстанавливать.

Анализ состояния восстановленных скульптур Ангелов Исаакиевского Собора и сфинксов по технологии газотермического и газодинамического напыления выявил, что за прошедшие 11 лет внешний вид их практически не изменился. Это доказывает надежность используемого покрытия при эксплуатации в атмосферных условиях Санкт-Петербурга (ГОСТ 9.304-87. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля [33]), а долговечность таких покрытий составляет не менее 30 лет.

### **1.5 Виды металлических порошковых материалов, используемые для получения декоративных ХГДН покрытий**

Цель покрытия одного металла другим заключается в том, чтобы сплавы или металлы, менее стойкие против коррозии, были защищены более стойкими и обычно более декоративными покрытиями [28].

Для защиты изделий из металла применяют такие покрытия, которые ввиду своих технологических особенностей оказывают защиту от коррозии и придают изделию цельный, законченный вид.

Для напыления ХГДН покрытий используют специально изготовленные порошковые материалы.

В настоящее время основным поставщиком порошковых покрытий для оборудования ДИМЕТ является Обнинский центр порошкового напыления (ОЦПН).

ОЦПН - ведущая в России и в мире компания по разработке и производству технологического оборудования ДИМЕТ® для нанесения металлических покрытий методом холодного газодинамического напыления (ХГДН) воздухом низкого давления (ТУ 1793-021-40707672-00).

Покрытия представляют собой однородный слой плотно упакованных деформированных металлических частиц с внедренными керамическими частицами, наличие которых является главной особенностью при формировании покрытий.

Керамические частицы создают развитый микрорельеф на поверхности и очищают поверхность подложки от загрязнений, что увеличивает прочность сцепления покрытия с подложкой. При формировании покрытия металлические частицы дополнительно деформируются, что ведет к уменьшению пористости и увеличению когезии. Также частицы срезают с поверхности покрытия слабо закрепившиеся металлические частицы, что улучшает качество покрытия.

В качестве керамических частиц обычно используют частицы из оксида алюминия (корунда), которые являются химически абсолютно инертными. Поэтому наличие или отсутствие таких частиц в любом покрытии не ухудшает коррозионную стойкость покрытий.

Если наносить покрытие только из чистого порошка того или иного металла, без корунда, то коэффициент напыления упадет до совершенно неприемлемых значений, а прочность сцепления с подложкой может уменьшиться в 2 – 3 раза.

Порошок меди либо вообще не будет закрепляться на поверхности, либо не будет создавать толстых покрытий.

В таблице 2 представлены разновидности поставляемых порошков, отобранных для исследования, которые поддаются различным методам декорирования и их характеристики.

Широкое применение в художественной обработке изделий из металла нашла медь и различные сплавы меди.

Наравне с устойчивостью к условиям окружающей среды, высокая декоративность меди обусловлена относительно широкой цветовой палитрой патины, образующихся на ее поверхности [34].

Химический состав и цвет патины отличается в зависимости от окружающей среды и формирует химически стабильный и прочный защитный слой, изолирующий металл от внешней среды. Патина предохраняет металл от дальнейшего разрушения. В случае использования известных методик патинирования на меди возможно получать различные цветовые эффекты [35].

Для соединений, образующихся на поверхности металлической меди характерны цвета:  $\text{Cu}_2\text{O}$  — красный (в природе в виде минерала куприт),  $\text{CuO}$  — черный (в природе в виде минерала тенорит),  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — голубой. Во влажном воздухе на поверхности меди образуются меднозакисные соли: в присутствии углекислого газа образуется зеленоватая пленка карбонатов состава  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ ; так как в воздухе всегда имеются следы сернистого газа и сероводорода, то в составе поверхностной пленки на металлической меди обычно имеются и сернистые соединения, в виде основного сульфата (II) —  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$  [36].

Таблица 2 — Виды порошков, используемые для получения декоративных покрытий

Наименование	Состав	Скорость движения напылителя, см/с	Температура нагрева, °С	Расход порошка (деления шкалы)	Оптимальная толщина напыленного слоя	Дисперсность * порошка, мкм	Назначение	Методы декорирования
C-01-01	медь – 55 % корунд – 45 %	1	400	6	0,26	20-25	Нанесение электропроводящих покрытий на алюминий, сталь, металлические сплавы, стекло, керамику.	Пatina различных цветов и оттенков, полировка
Z-00-11	цинк – 50 % корунд – 50 %	1	450	5	0,24	7-10	Антикоррозионная защита локальных участков стальных деталей и элементов стальных конструкций (в том числе сварных швов).	Окраска химически активными растворами
CZ-70-21	латунь – 80 % корунд – 20 %	1	400	5	0,28	20-25	Восстановление формы металлических деталей. Устранение локальных дефектов на латунных, бронзовых, чугунных и стальных деталях	Пatina различных цветов и оттенков, полировка
N3-00-02	никель – 66 % корунд – 44 %	0,5	500	6,5	0,22	15-20	Электропроводящее покрытие для контактных площадок электрооборудования.	Полировка до зеркального блеска
A-30-01	алюминий – 70% корунд – 30 %	0,5-1	400-500	4,5	0,17	15-25	Нанесение антикоррозионных покрытий.	Окрашивание в различные цвета, а также имитация медных, бронзовых, золотистых поверхностей

\* у корунда модальные размеры приблизительно 20 – 25 мкм

В естественных условиях цвет меди изменяется несколько раз, начиная с момента образования и до полного формирования патины на ее поверхности. Непосредственно после изготовления металла он покрывается оксидом  $\text{Cu}_2\text{O}$  и поверхность меди становится нежно-розовая и блестящая. Под действием кислорода воздуха пленка из оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  становится более толстой и цвет густеет; медь становится ярко-красной. Затем на ней начинает образовываться оксид меди  $\text{CuO}$  черного цвета. Поэтому, по мере наращивания слоя  $\text{CuO}$  поверхность меди становится тусклой и матовой. Затем цвет темнеет и постепенно меняется на коричневый. Становясь все более непрозрачным, слой  $\text{CuO}$  меняет цвет меди с темно-коричневого в итоге на антрацитово-черный [37].

Медь, благодаря своей отражательной способности, увеличивающейся в сторону красного света, имеет характерный красный цвет, который на матовых поверхностях приобретает розовый, приглушенный, мягкий оттенок [38]. Полированная медь отличается более ярким цветом и блеском. Это дает ей уникальные декоративные свойства и обеспечивает широкое применение в художественной обработке металлов.

Также в художественной обработке металлов широкое распространение получили покрытия из сплавов меди благодаря своим декоративным качествам.

Латунные покрытия используют при покрытии стальных, чугунный, алюминиевых изделий для защиты от коррозии и придания им особых эстетических качеств.

Полированные латунные покрытия украшают изделия, благодаря чему используются для отделки галантереи, окантовки мебели, конторского оборудования и т. д.

Нанесение латунных покрытий методом напыления стало возможным сравнительно недавно, с появлением порошкового материала, выпускаемого Обнинским центром порошкового напыления.

В отличие от латунирования в электролитах, метод напыления позволяет создавать защитные покрытия без использования особых ванн и затрат на электролит. Покрытия получаются без видимой пористости, что обеспечивает надежную защиту от коррозии.

Также в декоративной обработке широко применяются и алюминиевые покрытия. Алюминиевые покрытия являются самыми распространенными металлическими покрытиями в дизайне художественных изделий за счет своих свойств. Алюминий обладает малым удельным весом, высокой электропроводностью, хорошей механической прочностью и коррозионной стойкостью по отношению к ряду химических веществ. Алюминий является сравнительно стойким к атмосферному воздействию, благодаря образованию на его поверхности тонкой естественной защитной пленки [39]. На сегодняшний день технологические возможности придания изделиям широкого спектра функциональных свойств, а также модифицирования внешнего вида поверхности очень разнообразны. Это способствует расширению художественных образов и форм, цветовых и декоративных характеристик, улучшению потребительских свойств выпускаемых изделий.

В настоящее время, медь, латунь и алюминий широко используются в производстве художественных изделий преимущественно благодаря своим декоративным свойствам [24]. Оценка декоративных качеств покрытия стала возможной с применением основных положений спектрофотометрии о нахождении значения цвета на координатной плоскости цветового пространства.

С помощью спектрофотометра окраска поверхности может быть измерена количественным способом [40 – 44].

Окраска и патинирование меди и медных сплавов, а также придание декоративных свойств алюминиевым и цинковым покрытиям стали предметом систематического анализа.

Одними из важных колористических свойств декоративного покрытия являются цвет и блеск, способные вызывать зрительные ощущения в

соответствии с длиной волны излучаемого или отражаемого света [45]. В зависимости от способа механической обработки покрытия изменяется его отражательная способность, а окраска приобретает различные оттенки.

### **1.6 Декоративные свойства цвета и их измерение**

Цвет является одной из наиболее значимых характеристик эстетического восприятия. Предметы и материалы мы воспринимаем в отраженном свете. Первоначально световое излучение падает на поверхность изделия, взаимодействуя с материалом, затем отражается и попадает на сетчатку глаз, вызывая зрительные ощущения. При попадании на металл, часть света отражается от поверхности, а другая часть поглощается [34].

Особое место в сфере художественной обработки металлов занимают цветовые характеристики потому, что цвет обладает спецификой, вытекающей из особенностей композиционной и материальной основы применяемых материалов [46]. Точность воспроизведения конкретного цвета на изделиях определяет большую долю декоративной составляющей. Для того, чтобы проектировать изделия с заданными параметрами цвета, необходимо знать цветовые составляющие.

Цвет, как и любой элемент композиции, должен быть тщательно продуман с позиции максимального соответствия создаваемому образу. Соответствия цветов формируют гармонию, основанную на контрастных или мягких соотношениях цветов. Это способствует ощущению у зрителя состояния покоя, равновесия или, наоборот, – бодрости, активности или динамики [47].

Разработка соответствующего цвета предполагает анализ композиции и проектирование. Предмет, под разным освещением может вызывать различные визуальные состояния [48]. Все материалы имеют определенную структуру поверхности, обусловленную технологическими параметрами ее

формирования: блеск, текстура, фактура и т.д. Поэтому на восприятие цвета влияют также характеристики освещаемых предметов [49].

Цвет в колориметрии определяется как трехмерное векторное значение, характеризующее группу излучений, визуально неразличимых в колориметрических условиях наблюдения, т.е. в таких условиях, когда любые излучения одного и того же спектрального состава неразличимы глазом [50, 51].

Металлы и металлические покрытия относятся к непрозрачным объектам. Подающий на непрозрачную поверхность металла свет, отражается и не проникает в глубь поверхности. Спектральный состав отраженного поверхностью света практически не меняется, он идентичен составу падающего света. На матовой поверхности небольшие частицы покрытия вызывают отражение от поверхности во всех направлениях, происходит диффузное отражение от поверхности.

Стандартные зависимости спектральных величин являются базой для любого арифметического вычисления цветов путем измерения. При помощи колориметра функции представлены в виде стандартных цветовых градаций XYZ для набора любого цвета. Стандартные цветовые величины XYZ используются для расчета всех других колориметрических показателей, как, например,  $L^* a^* b^*$  и  $L^* u^* v^*$ . Стандартные цветовые величины XYZ приводят к определённому, конкретному арифметическому описанию цвета.

Известно [52], что стандартные цветовые градации XYZ были недостаточно ясными, и не обеспечивали получения изображений и оттенков более высокого качества, а также более яркие цвета. CIE пыталась обойти этот недостаток, создавая стандартную таблицу цветов CIE, где показывала координаты компонентов стандартных цветовых величин  $x$  и  $y$ .

Координаты цвета  $x$  и  $y$  были дополнены стандартной хроматической величиной  $Y$ , которая описывает яркость цвета. Это создаёт цветовое пространство с координатами  $Yxy$ , в которых цветовая точка одного любого

цвета фиксируется тремя величинами, характеристика, которая также отличается более новыми цветовыми моделями CIELAB и CIELUV

Цветовые компоненты подсчитываются по формулам 1, 2:

$$X = X / (X + Y + Z) \quad (1)$$

$$Y = Y / (X + Y + Z) \quad (2)$$

и находятся в пределах от 0 до 1. Y будет колебаться в пределах: от 0 для чёрного цвета и 100 — для белого.

В 1976 году CIE доработала колориметрические системы с двумя новыми стандартизированными цветовыми пространствами:

L a b цветное пространство CIE 1976

L u v цветное пространство CIE 1976

Цветовые модели CIELAB и CIELUV в настоящее время являются главными цветовыми пространствами для анализа и описания физических цветов. Формулы для подсчёта L a b, L u v и их полученные полярные координаты LCh были определены в 1990 году с новой версией стандарта DIN 5033-3. Стандартные цветовые величины XYZ снова формируют базу для расчетов.

Lab — цветовые градации в цветовом пространстве и определяются:

L - для яркости

a - для градации красно-зелёных тонов

b - для градации жёлто-синих тонов.

C - описывает насыщенность

h - описывает оттенок цвета в круге CIELAB

L - находится в пределах от 0 для чёрного цвета, до 100 для белого.

Величины яркости распределяются вдоль вертикальной оси в центре цветового пространства.

Ось a описывает переход от зелёного к красному цвету, ось b - переход от синего к жёлтому. На рисунке 5 показана схема определения цветовой точки в пространстве.

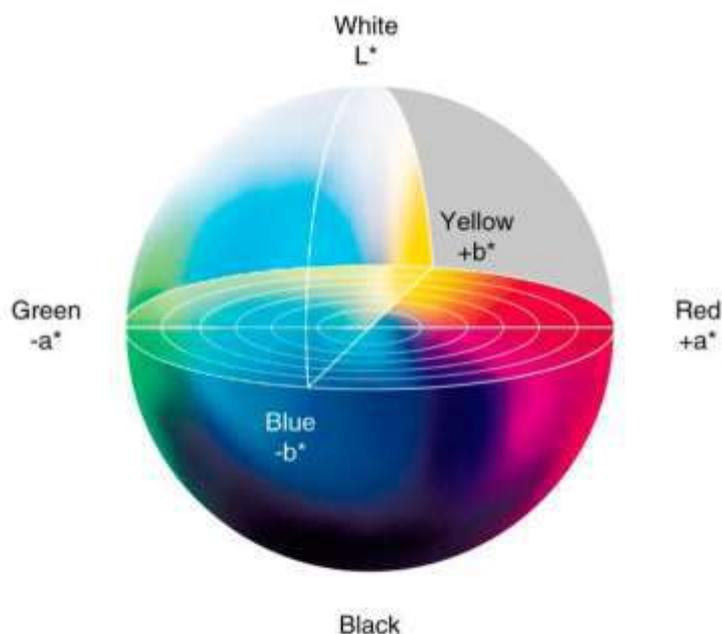


Рисунок 5 — Определение цветовой точки в пространстве

Значения  $a$  являются отрицательными на участке зеленого цвета, а на участке красного – положительными. Аналогичным образом значения  $b$  являются отрицательными на синем участке и положительными на жёлтом.  $a$  и  $b$  равны нулю в бесцветном центре круга CIE [53].

Насыщенность  $L$  также равна нулю в центре и возрастает во всех направлениях по мере отдаления от центра. В цветовом пространстве CIELUV цветные координаты  $a$  и  $b$  были заменены координатами  $u$  и  $v$ .  $L$  имеет одно и то же значение для обоих цветовых пространств.

Дизайн-процесс немислим без экспериментально-поискового и демонстрационного моделирования [54]. Приступая к исследованию колористических свойств покрытий, одной из немаловажных задач в данной работе было создание реальной цветовой палитры ХГДН покрытий, на основе которой было бы возможно дальнейшее проектирование произведений декоративно-прикладного искусства.

Цвет, как и любой элемент композиции, необходимо тщательно продумывать с позиции максимального соответствия создаваемому образу. Принципом подбора цветов служит гармония, основанная на мягких или контрастных цветовых соотношениях. Это, в свою очередь, способствует

созданию у зрителя состояния спокойствия, уравновешенности или активности и динамики [46].

Цвет является одной из важнейших характеристик, которую необходимо учитывать в дизайне изделий. Дизайнеры целенаправленно используют в своей деятельности цветовую палитру различных материалов, как природных, так и созданных людьми, для того, чтобы предметный мир, окружающий человека, стал более комфортным и эстетичным [49]. Следует отметить, что не всегда люди воспринимают выбранное, предложенное дизайнером цветовое решение именно таким, каким его разрабатывает и анализирует дизайнер.

Это может быть связано с тремя группами факторов. Во-первых, восприятие цвета изделия существенно зависит от внешних условий наблюдения, в том числе от параметров используемого первичного светового потока. Во-вторых, все материалы - металлы и сплавы, стекло и камни, дерево и полимеры обладают своей собственной цветовой палитрой, которая зависит от их состава, обработки и т.д. То есть восприятие результата труда дизайнера связано с характеристиками освещаемых материалов. И, в-третьих, восприятие цвета - это субъективный процесс, так как каждый человек воспринимает цвет сугубо индивидуально [55].

При цветовом проектировании изделий с применением покрытий часто используют контраст не только в цвете, но и в шероховатости или блеске поверхности. Соединение таких поверхностей в едином изделии уже предполагает контраст и придаёт изделию завершённый вид [56, 57].

На данный момент актуальными являются принципы цветового проектирования изделий, имеющие насыщенный цвет или контрастные цвета. А в художественной обработке, к примеру, чугуна зачастую поверхность металла скрывают посредством придания ей цвета бронзы, или золотых оттенков.

Принципы цветового проектирования были применены при разработке цветовой палитры экспериментальных напыленных покрытий. Визуальная оценка любого изделия возникает на основе связей между его функцией, формой и геометрическими параметрами, а также декоративными свойствами поверхности [58].

Принято считать, что цвет определяется длиной электромагнитной волны, а конкретный цвет это всего лишь наше представление о нём. Это представление формируется в результате реакции человеческой системы визуального восприятия на длину волны [59].

Применение колориметрии позволяет также дать количественное значение разницы цвета между двумя образцами. Разница или расстояние между двумя цветами это метрика, представляющая интерес в цветологии. Она позволяет количественно изучить понятие, которое раньше можно было описать только прилагательными. Количественная оценка этих свойств имеет большое значение для тех, кому важна цветовая гамма. В общих определениях используется Евклидово расстояние и независимое от устройства цветовое пространство.

Поскольку большинство определений цветового различия - это расстояния в пределах цветовое пространства, то стандартным средством определения расстояний является евклидово расстояние. При известных значениях RGB (красный, зеленый, синий), чтобы найти разницу в цвете, необходимо воспользоваться одним из самых простых с вычислительной точки зрения отношением рассмотрения линейных размеров R, G, B, определяющим различие в координатах цветового пространства по формуле (3):

$$distance = \sqrt{(R_2 - R_1)^2 + (G_2 - G_1)^2 + (B_2 - B_1)^2} \quad (3)$$

Необходимо отметить, что данная формула пригодна лишь при субтрактивном смешении цветов, т.е. эти формулы применимы в полиграфии, текстильной промышленности, фотографии и других подобных отраслях

народного хозяйства, где объект цветового сравнения можно наблюдать лишь при внешнем освещении, а источник света можно и нужно установить стандартный и рекомендованный МКО, например D65.

### **Выводы по главе 1**

– рассмотрено место и значение покрытий в системе современного проектного творчества, их декоративные и защитные функции, особенности технологий их формирования;

– выбор метода холодного газодинамического напыления обусловлен относительной доступностью и экологической безопасностью процесса;

– мобильность данного метода означает возможность использования его на разногабаритных объектах средового дизайна;

– использование покрытий ХГДН в реставрации обеспечивает более высокие показатели экономической эффективности по сравнению с другими методами.

## **ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛОРИСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ**

В настоящее время процесс ХГДН все активнее используется в промышленном производстве, в то время как с точки зрения декоративных свойств напыленные покрытия изучены недостаточно. Образование ХГДН покрытий не приводит к деформации изделия, возникновению внутренних напряжений, структурных превращений металла изделия, обеспечивая при этом локализованное воздействие на обрабатываемую поверхность изделия. Последующая обработка ХГДН покрытий будет способствовать совершенствованию технологии и увеличению их эстетических свойств.

### **2.1 Моделирование зеркальной составляющей с учетом шероховатости поверхности отражения, полученной методом холодного газодинамического напыления**

Выявлены характерные зависимости блеска от шероховатости покрытия, напыленного методом холодного газодинамического напыления, их специфика, эстетика и функциональное назначение.

Блеск, как свойство поверхности отражать свет зеркально, зависит не только от шероховатости, но и от отражательной способности материала. Значения блеска показывают соотношение между зеркально отраженным светом и рассеянным [60].

Применение зеркальных покрытий в художественном проектировании изделий из металла в сочетании с матовыми поверхностями всегда представляло интерес. Наряду с традиционными (никелирование, гальванирование, электрохимическое осаждение металла на поверхность), покрытия, нанесенные методом ХГДН обладают рядом технологических преимуществ ввиду эргономических условий эксплуатации и высокого качества покрытия.

Исследование влияния шероховатости покрывного слоя на отражающую способность металла является необходимым при формировании эстетического восприятия в декоративном искусстве. Взаимосвязь зеркальных и блестящих покрытий с различными видами матовых покрытий в искусстве и дизайне непосредственно связано с технологической составляющей при создании единого художественного образа, полученного в результате органичного взаимодействия двух разнородных покрытий.

Анализ исследований, посвященных изучению отражения света от технических поверхностей, представленный в работах [61-70] и др., позволяет сделать вывод о том, что рассмотрение поверхностей в виде большого числа элементарных площадок является наиболее предпочтительным подходом к моделированию структуры шероховатых поверхностей и её влияния на отражательную способность. Диффузное отражение падающего на поверхность света определяется заданным расположением элементарных площадок на поверхностях. При расположении элементарных площадок в одной плоскости поверхность зеркально отражает свет.

Установлено [71], что способность к отражению зависит от наличия на поверхности микронеровностей, оптических свойств, цвета материала и характеризуется количественным отношением между интенсивностями отраженного и падающего на плоский участок поверхности света. Качество отражения характеризуется четкостью отражения испытываемой поверхностью контуров светящихся объектов и зависит только от микрогеометрии поверхности. По характеру отражения света выделяют зеркальные, глянцевые и матовые поверхности [60].

Каждая частица является основой формирования элементарных отражающих площадок при полировании, как показано на рисунке 6. Уплотнение поверхностного слоя соизмеримо с величиной микронеровности полированного слоя. В процессе шлифования и полирования наружные дефекты в виде микропор затягиваются, что уменьшает микронеровность. За

счет эффекта пластического деформирования поверхностного слоя металла происходит уплотнение поверхности, что повышает коррозионную стойкость.

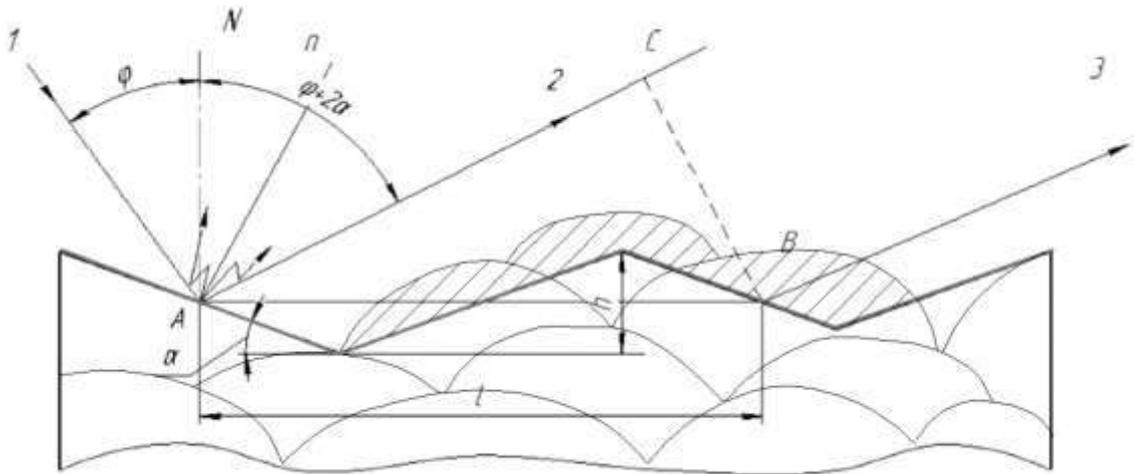


Рисунок 6 — Схема светового потока при взаимодействии с напыленной шлифованной поверхностью: 1 – падающий луч света; 2 и 3 – отраженные лучи света;  $N$  – нормаль к поверхности;  $n$  – нормаль к микрогранию;  $\varphi$  – угол падения света на поверхность;  $\alpha$  – угол наклона микрограней;  $h$  и  $l$  – соответственно высота и шаг микрограней

Методы оценки блеска контролируемых поверхностей условно можно разделить на качественные и количественные. Методы качественной оценки основаны на использовании органов чувств и, по сути, носят субъективный характер. Количественные методы оценки блеска технических поверхностей используют объективные показатели. При оценке блеска контролируемой поверхности объективные показатели количественного метода должны согласовываться со зрительным впечатлением, т.е. с визуальной оценкой. Различают методы прямой количественной оценки, основанные на регистрации шероховатости и косвенные интегральные методы, в которых используются физические явления, связанные с состоянием микропрофиля контролируемой поверхности.

Таким образом, отражение света поверхностью обусловлено рядом факторов, зависящих от состояния поверхности, химического состава поверхностного слоя и его физико-механических свойств.

В работах [72-76] отмечается, что наряду с микрогеометрией поверхности на характер отражения света может оказывать влияние субмикрогеометрия или вторичная структура микронеровностей.

Для измерения шероховатости и блеска были специально изготовлены образцы из литой бронзы размером 30x30 мм, на которые были напылены медный С-01-01, латунный CZ-70-21, цинковый Z-00-11, никелевый N3-00-02 и алюминиевый А-30-01 порошковый материал с расходом 0,4 – 0,5 г/с и давлением воздуха 0,5 МПа. Напыление вели плоским соплом СП9 со сменной вставкой П9, которое обеспечивает равномерный расход порошка на плоских поверхностях.

Затем каждый образец был обработан абразивным инструментом (шлифовальный круг) с различным размером и природой абразивного материала на шлифовально-полировальном станке METAPOL-260. Внешний вид которого представлен на рисунке 7.



Рисунок 7 — Шлифовально-полировальный станок METAPOL-260

Нумерация образцов в зависимости от материала и вида обработки представлены в таблице 3. Важно отметить, что при холодном газодинамическом напылении порошка к исходной поверхности изделия не предъявляются особые требования по ее подготовке.

Таблица 3 — Образцы для исследования шероховатости и блеска

Обработка поверхности	Материалы покрытия				
	C-01-01	CZ-70-21	N3-00-02	Z-00-11	A-30-01
Поверхность без обработки	 1	 8	 15	 22	 29
Карбид кремния М63	 2	 9	 16	 23	 30
Карбид кремния М28	 3	 10	 17	 24	 31
Карбид кремния М20	 4	 11	 18	 25	 32
Карбид кремния М14	 5	 12	 19	 26	 33
Карбид кремния М7	 6	 13	 20	 27	 34
Полировка	 7	 14	 21	 28	 35

Измерение шероховатости проводилось по пяти траекториям на каждом образце с помощью портативного профилометра модели Mitutoyo SurfTest SJ-210, который представлен на рисунке 8. Профилометр позволил путем снятия профилограмм с поверхности, установить параметры микропрофиля поверхности. Усредненные значения измерений приведены в таблице 4.

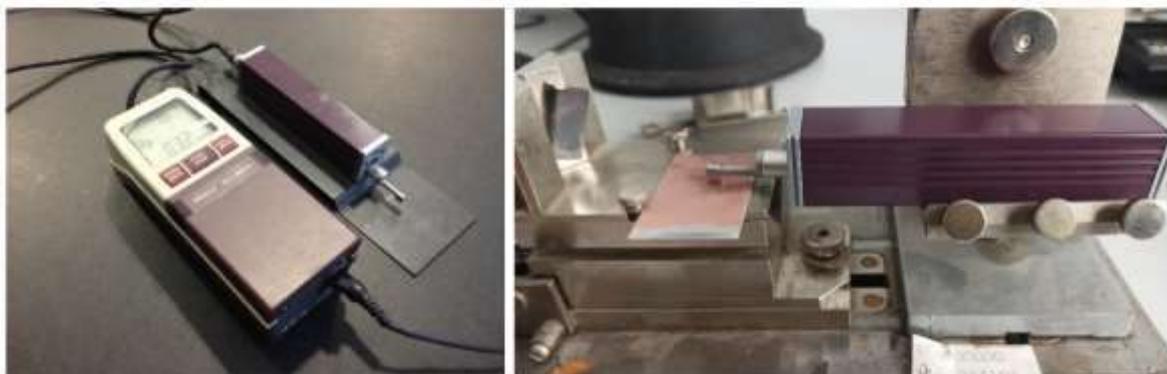


Рисунок 8 — Прибор для измерения шероховатости поверхностей (профилометр) Mitutoyo SurfTest SJ-210

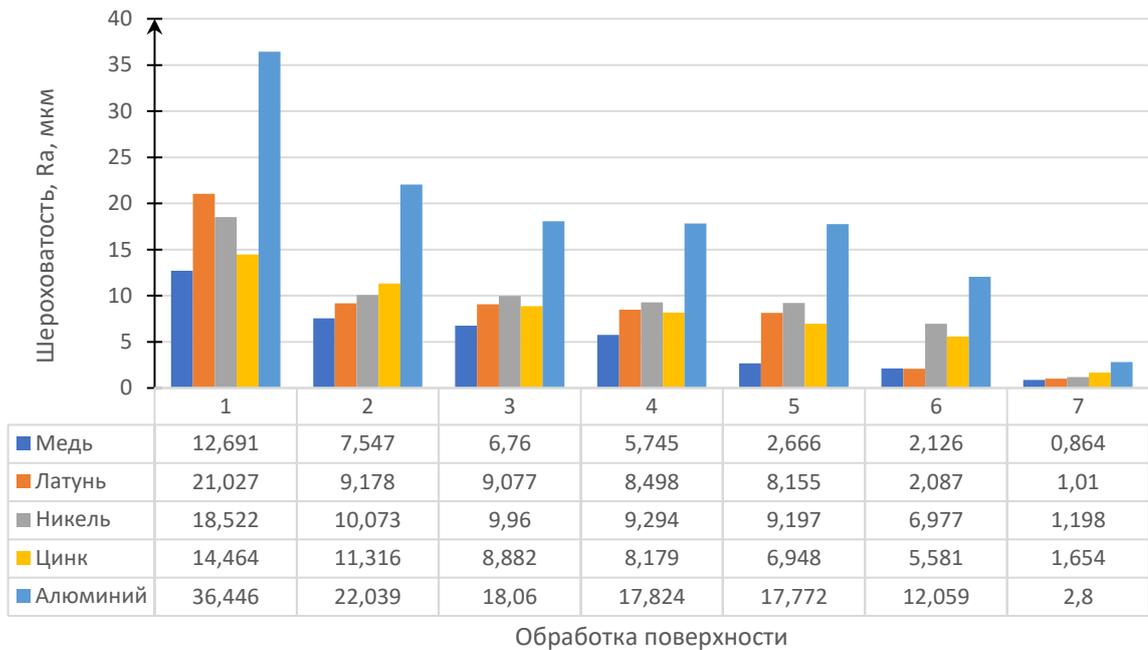
Измерения отражательной способности производились на блескомере ФБ-2, представленном на рисунке 9. Измерения проходили путем измерения фотопотока, возникающего под действием пучка света, падающего на поверхность покрытия под углом  $45^\circ$  и отраженного от нее. Результаты проведения измерений показаны в таблице 4. Также определен класс чистоты поверхности по ГОСТ 2789-59 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. Сравнительный график зависимости блеска и шероховатости от характера обработки поверхности представлен на рисунке 10. Зависимости влияния характера обработки на шероховатость и блеск покрытий представлены на рисунке 11.



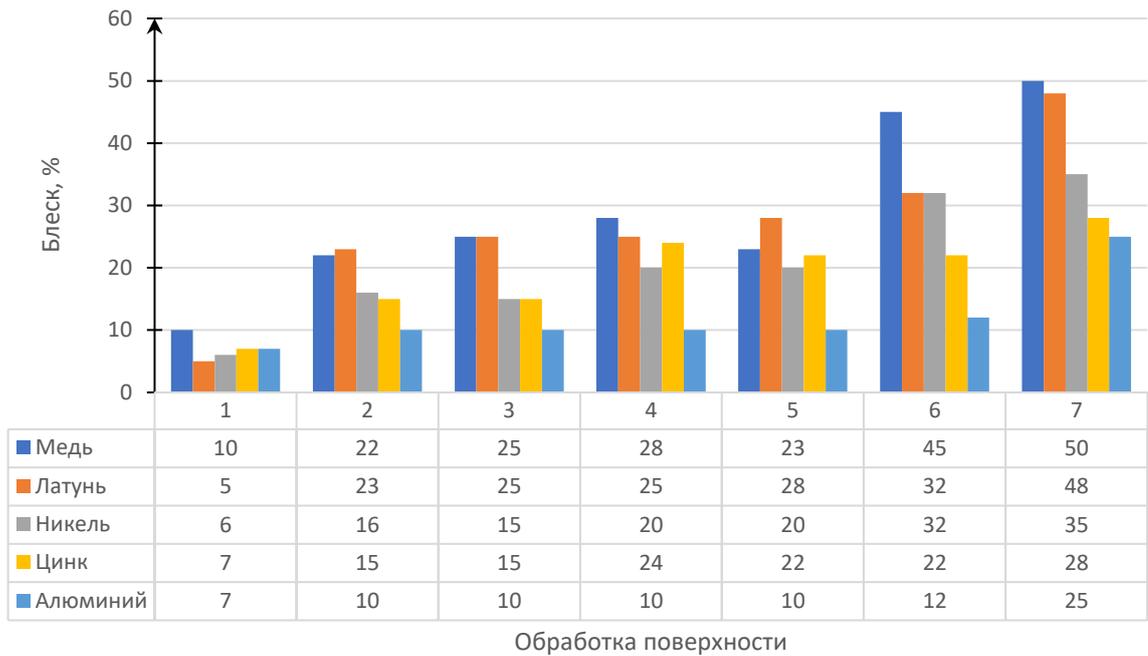
Рисунок 9 — Фотоэлектрический блескомер ФБ-2

Таблица 4 — Значения шероховатости и блеска исследуемых покрытий

Номер образца	Ra, мкм	Rz, мкм	Блеск, %.	Класс чистоты поверхности в соответствии с ГОСТ 2789-59
С-01-01				
1	1,970	12,691	<10	6
2	0,995	7,547	22	7
3	0,819	6,760	23	7
4	0,721	5,745	25	7
5	0,338	2,666	28	8
6	0,241	2,126	45	9
7	0,126	0,864	50	10
СZ-70-21				
8	3,293	21,027	5	5
9	1,31	9,178	23	6
10	1,248	9,077	25	7
11	1,246	8,498	25	7
12	1,101	8,155	28	7
13	0,275	2,087	32	9
14	0,241	1,01	48	9
N3-00-02				
15	2,274	18,522	6	6
16	1,707	10,073	15	6
17	1,598	9,96	16	6
18	1,316	9,294	20	6
19	1,292	9,197	20	7
20	0,881	6,977	32	7
21	0,141	1,198	35	10
Z-00-11				
22	2,076	14,464	7	6
23	1,73	11,316	15	6
24	1,299	8,882	15	7
25	1,157	8,179	22	7
26	0,958	6,948	22	7
27	0,657	5,581	24	8
28	0,206	1,654	28	9
A-30-01				
29	6,3	36,446	7	4
30	3,995	22,039	10	5
31	3,54	18,06	10	5
32	3,120	17,824	10	5
33	3,092	17,772	10	5
34	2,018	12,059	12	6
35	0,399	2,8	25	8



а



б

Рисунок 10 — Влияние качества абразивного инструмента на  
*а* — шероховатость, *б* — блеск, где 1 — поверхность без обработки, 2 —  
 карбид кремния М63, 3 — карбид кремния М28, 4 — карбид кремния М20, 5  
 — карбид кремния М14, 6 — карбид кремния М7, 7 — полировка

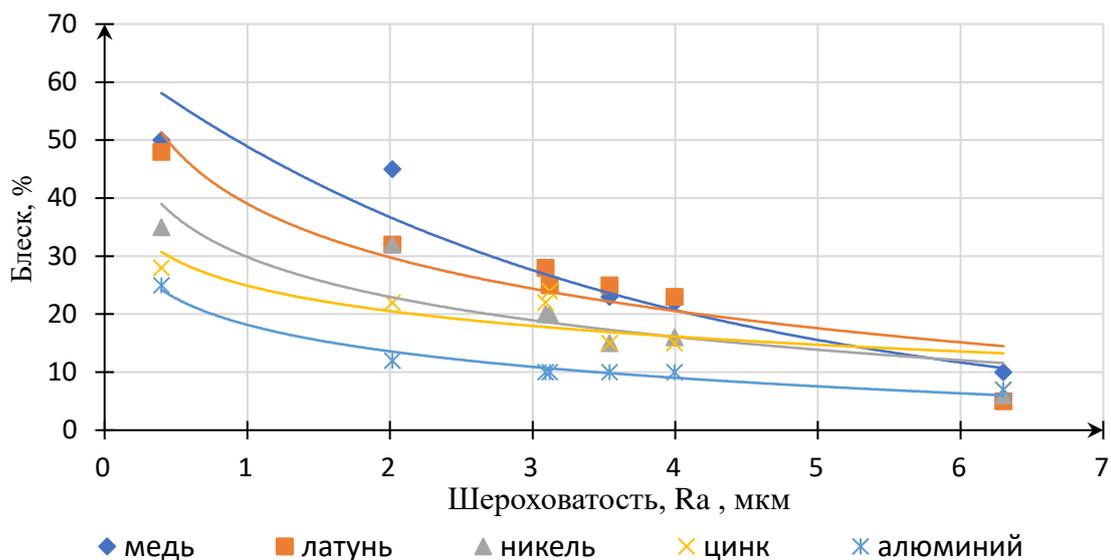


Рисунок 11 — График зависимостей влияния шероховатости на величину блеска исследуемых покрытий

Суть влияния блеска на шероховатость заключается в том, что при соизмеримости отражающей составляющей с величиной неровности можно добиться практически зеркального отражения, избавляясь от рассеивания света.

Анализ результатов исследования показал, что наибольшей шероховатостью обладают алюминиевые покрытия, что объясняется высокой пластичностью, не высокой твердостью и технологическими особенностями нанесения покрытия. Высокие показатели блеска до 50 % выявлены на медных покрытиях после шлифования и полирования. Таким образом необходимо задавать напыленным покрытиям шероховатость Ra не более 2 мкм, чтобы достичь блеска от 30 до 50 %. Моделирование шероховатости Ra в диапазоне от 0,2 до 6,3 мкм позволит проектировать изделия с заданным блеском в зависимости от качества поверхности.

Представленные графики описываются уравнениями регрессии второго порядка, которые представлены в таблице 5, где  $x$  – шероховатость поверхности Ra, мкм,  $y$  – значения блеска, условные единицы,  $R^2$  – коэффициент детерминации. Построенные регрессионные модели имеют высокую достоверность (коэффициент детерминации  $R^2 = 0,8257...0,9229$ ).

Таблица 5 — Уравнения регрессии второго порядка описывающие, зависимость отражающей способности ХГДН покрытий от шероховатости

x	y	Марка порошкового материала	Уравнения регрессии
Шероховатость Ra, мкм	Блеск, %.	C-01-01	$y = 0,0056x^2 - 0,1058x + 0,6014, R^2 = 0,9229$
		CZ-70-21	$y = 0,0007x^2 - 0,0593x + 0,4886, R^2 = 0,9257$
		N3-00-02	$y = 0,0024x^2 - 0,0633x + 0,4114, R^2 = 0,9175$
		A-30-01	$y = 0,0071x^2 - 0,0779x + 0,2886, R^2 = 0,9762$
		Z-00-01	$y = -0,0038x^2 + 0,0005x + 0,2643, R^2=0,9806$

Таким образом, оптические свойства ХГДН покрытий обеспечивают широкое применение в разнообразных видах художественной обработки изделий. На отражательную способность поверхности различных металлов наиболее существенное влияние оказывают изменения показателя преломления света, который зависит от элементарного химического состава поверхностного слоя, его физико-механических свойств и микрорельефа поверхности, сформированный в результате механической обработки металла и состоящий из микрогребешков и субмикронеровностей различной формы. Результаты экспериментальных исследований блеска поверхности при ХГДН напылении покрытий позволяют установить наиболее предпочтительный диапазон среднеарифметической высоты микронеровностей, при котором поверхности обладают наилучшей отражательной способностью. Знание этого диапазона является исходной предпосылкой для обоснования исходной высоты микронеровностей при проектировании отделочных операций, обеспечивающих получение поверхности с улучшенным блеском, исходя из технологических возможностей процесса напыления.

Моделирование зеркальной составляющей с учетом шероховатости поверхности отражения, полученной методом холодного газодинамического напыления позволит прогнозировать и добиваться управляемого значения блеска с высокой точностью.

## **2.2 Разработка метода получения комбинированного покрытия с использованием холодного газодинамического напыления и химического тонирования на металлических поверхностях**

Основа исследования заключается в количественном определении цвета исследуемых поверхностей. Цвет является одним из важнейших декоративных свойств покрытий. От него во многом зависит пригодность конкретного способа обработки при использовании в проектировании объекта дизайна. Необходимо отметить, что определение и описание окраски покрытия зачастую затруднено в силу некоторых факторов, таких как процессы окисления покрытий на воздухе, неравномерная тональность, разнообразие растворов для патинирования. В декоративных покрытиях высоко ценится максимальная интенсивность цвета, которая, не должна переходить в черный цвет для визуального наблюдения [77, 78].

### **2.2.1 Колористические свойства медных и латунных покрытий**

Для исследования цветовых качеств медных покрытий были изготовлены металлические образцы размером 40x20x4 мм в количестве 9 штук. Напыление вели с использованием круглого сопла СК20 со сменной вставкой К6, которое обеспечивает равномерный расход порошка на поверхностях и является рекомендуемым при использовании медных и латунных порошков. Вид насадки представлен на рисунке 12.



Рисунок 12 — Сопло круглое СК20 со сменной вставкой К6

После напыления образцы помещали в индукционную печь при разных температурах (150, 175 и 200 °С) и выдерживали 10, 15 и 20 мин. Цвет фиксировали цифровой камерой при одинаковом освещении. Цвет покрытий в зависимости от температуры и времени выдержки показан в таблице 6. Градации изменения цветности представлены на рисунке 12.

Таблица 6 — Цвет покрытий в зависимости от температуры и времени выдержки

Время выдержки, мин	Температура нагрева, °С		
	150	175	200
10	 1	 4	 7
15	 2	 5	 8
20	 3	 6	 9

Для количественного определения цвета проводили спектрофотометрические измерения в диапазоне длин волн от 360 до 750 нм при помощи спектрофотометра Spectroeye Gretag Macbeth (Швейцария) по стандартным методикам. Они заключались в определении координат цвета расчетным путем при стандартном источнике света D65.



Рисунок 12 — Градации изменения цвета: *а* — при температуре 150°С, *б* — при температуре 175°С, *в* — при температуре 200°С

Были определены координаты цветности образцов в системах воспроизведения цвета. Применение данного метода дает возможность

сравнения цвета покрытий по координатам цветности. Результаты измерений цвета в системах координат LAB, XYZ и RGB представлены в таблице 6.

Таблица 6 — Колористические показатели медных покрытий в системах координат LAB, XYZ и RGB при нагреве

Номер образца	Координаты цветности								
	X	Y	Z	x	y	L	a	b	RGB
1	0,3449	0,2837	0,0881	0,4812	0,3958	60,2	28,1	44,9	R210 G124 B67
2	0,3207	0,2623	0,0779	0,4853	0,3969	58,3	28,0	45,0	R204 G119 B62
3	0,3086	0,2509	0,0735	0,4875	0,3964	57,2	28,3	44,7	R200 G116 B59
4	0,3701	0,3061	0,0992	0,4774	0,3947	62,2	28,2	44,8	R215 G129 B71
5	0,3171	0,2586	0,0788	0,4844	0,3952	57,9	28,2	44,1	R202 G118 B61
6	0,2873	0,2354	0,0470	0,5043	0,4132	55,6	26,8	53,3	R196 G113 B36
7	0,4786	0,4041	0,1495	0,4636	0,3915	69,8	28,1	44,7	R238 G149 B90
8	0,3036	0,2509	0,2728	0,36690	0,3033	57,2	26,4	0,1	R181 G120 B138
9	0,2886	0,3047	0,3155	0,3175	0,3353	62,1	-0,4	2,2	R151 G150 B146

Выявлена зависимость цветности RGB от продолжительности нагрева. На рисунке 13 представлено, как значения R, G, B изменяются с зависимости от времени нагрева для каждого промежутка температур (R1, R2, R3; G1, G2, G3; B1, B2, B3). Особенно наглядно видно на образцах 7, 8, 9 (R3, B3, G3), что с увеличением температуры нагрева и времени выдержки насыщенность в цветовом режиме RGB увеличивается, но при продолжительном нагреве падает и теряет цветность.

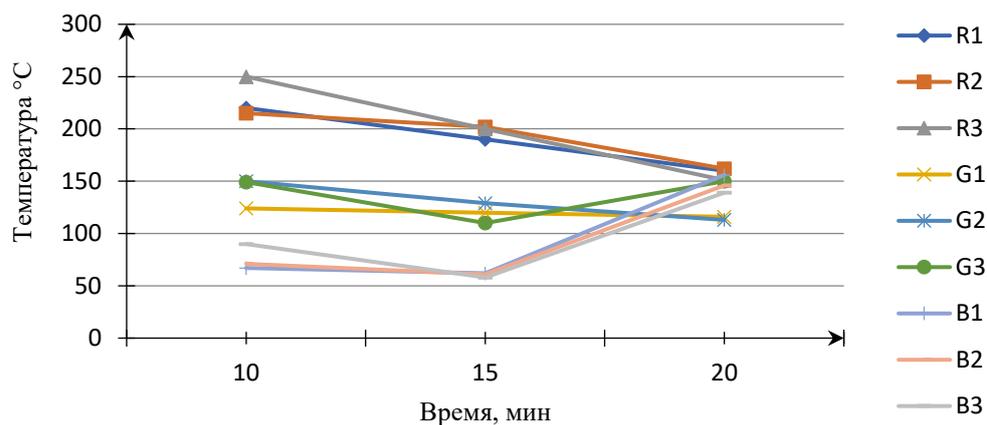


Рисунок 13 — Влияние температуры и времени нагрева покрытия на величину цветовой составляющей: *R1, G1, B1* при  $t=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; *R2, G2, B2* при  $t=175\text{ }^{\circ}\text{C}$  и *R3, G3, B3* при  $t=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Как видно из таблицы 6, цветовые характеристики медных покрытий, при разных температурах нагрева дают ограниченную палитру цветов.

Учитывая условия нагрева и жесткий контроль температурных режимом изделия в целом вышеописанный способ тонирования применим к изделиям кабинетной скульптуры и мелкой пластики.

При реализации метода на объектах средового дизайна возникает необходимость нагрева большой площади изделия, что ввиду ограниченных размеров нагревательных устройств является трудно реализуемым. Таким образом, одним из возможных способов придания напыленной поверхности цветовых характеристик является тонирование или патинирование покрытий методом нанесения химически активных растворов.

Существующие рецепты химически активных составов на поверхности металлов на данный момент очень разнообразны и выбор составов зависит от следующих факторов:

- требуемый цвет;
- объем изделия;
- назначение изделия.

Для расширения цветовой гаммы напыленных медных и латунных покрытий были отобраны 6 видов химически активных составов,

применяемых на практике в художественной обработке металлов, которые представлены в таблице 7. В качестве изменяемых параметров были выбраны время выдержки и температура нагрева раствора.

Таблица 7 — Составы химических растворов для тонирования медных и латунных напыленных покрытий

№ раствора	Химически активные составы для тонирования напыленных покрытий	Цвет тонированных напыленных покрытий
1	Раствор полисульфида калия	Светло-коричневый – серо-коричневый
2	Раствор нитрата серебра (I)	Золотисто-коричневый-темно-коричневый
3, 4	Раствор карбоната аммония и хлорида аммония	Сине-зеленый
5	Раствор сульфата меди, гидроксида натрия и лимонной кислоты	Бледно-бирюзовый – ярко-бирюзовый
6	Раствор сульфата натрия, ацетата меди и сульфата меди	Фиолетово-коричневый

При нанесении составов на поверхности крупных изделий существуют ограничения по технологиям нанесения (ограничения по равномерному нагреву и поддержанию необходимой температуры большой поверхности изделия). В ходе анализа литературных источников технологии нанесения химически активных составов на объекты средового дизайна были разделены на:

- нанесение холодного раствора на холодную поверхность металла;
- нанесение горячего раствора на холодную поверхность металла.

Растворы для тонирования были нанесены в двух режимах:

- холодные растворы (25-30 °С)
- горячие растворы, не менее 60-80°С

Растворы наносились на механически обработанные образцы. Для наилучшего результата и наиболее ровного образования тона, а также для исследования влияния шероховатости на цвет, перед нанесением химически активных растворов поверхность образца была обработана до определенного диапазона шероховатости. Значения шероховатостей определялись в диапазонах: шероховатость напыленной поверхности до механической

обработки  $Ra = 4...7$  мкм; шероховатость напыленной поверхности после шлифования  $Ra = 2...4$  мкм; шероховатость напыленной полированной поверхности  $Ra = 0,1...2$  мкм.

Тонирование напыленных покрытий позволяет расширить возможности декоративных решений и получать уникальные цвета и оттенки на поверхностях изделий среднего дизайна.

Покрытия, нанесенные методом ХГДН обладают повышенной шероховатостью поверхности ввиду технологических параметров напыления.

Окончательный цвет покрытия после тонирования зависит от материала напыленного порошка. Одни и те же составы дают разные оттенки на медном или латунном покрытии.

Раствор наносили кистью, смоченной в растворе. Горячие растворы наносили при рабочей температуре  $80^{\circ}\text{C}$ .

Некоторые растворы, дающие зеленые и сине-зеленые оттенки на металлах, требуют многослойного нанесения, что занимало несколько часов, в зависимости от желаемого цвета. Для лучшей смачиваемости изделия к раствору добавляли небольшое количество спирта.

При нанесении тонирующих растворов на поверхность напыленных покрытий необходимо учитывать следующие факторы:

- состав порошка напыленного покрытия;
- объем поверхности для тонирования;
- чистота поверхности.

От светло-коричневого до серо-черного покрытия из меди и ее сплавов тонировали оксидированием в растворе полисульфида калия. Для приготовления раствора необходимо сплавить поташ (карбонат калия) или едкий натр с серой в соотношении 2:1. Для эксперимента было смешано 25 г серы и 50 г карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Сера расплавлялась в фарфоровой чашке, затем к составу постепенно при постоянном перемешивании добавлялся карбонат калия [42]. Оптимальная концентрация раствора составляет 10 г состава на 1 л дистиллированной воды.

Для приготовления нитрата серебра на 1 г серебра 999,9 пробы было взято 2 мл азотной кислоты. Нарезанное серебро было помещено в фарфоровую чашу, содержащую азотную кислоту, и нагревалось на песочной бане, при постоянном размешивании [42].

Для придания поверхности медному и латунному покрытию синезеленых оттенков использовался раствор карбоната аммония и хлорида аммония. Цвет на покрытиях образуется в течении 2-5 с, тон зависит от соотношения карбонатов, можно варьировать цвет от синего до желто-зеленого.

Получить зеленый цвет на медных сплавах, стойкий в атмосферных условиях можно, используя раствор 70 г/л сульфата меди, 85 г/л гидроксида натрия и 1 л лимонной кислоты (45%).

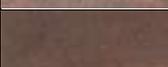
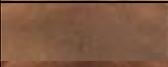
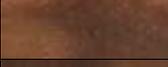
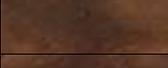
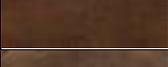
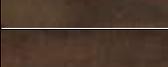
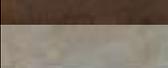
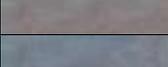
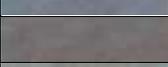
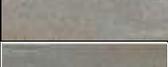
От бледно-коричневого до фиолетово-коричневого медь и латунь тонируют в растворе 150 г/л сульфата натрия и 10 г/л ацетата меди, смешанном с раствором 25 г/л сульфата меди в равных пропорциях. Температура нагрева 60-70 °С. Образцы покрывали на короткие промежутки времени (1-5 сек) раствором [42].

Результаты влияния составов на цвет медных и латунных напыленных покрытий, в зависимости от времени выдержки и шероховатости поверхности представлены в таблице 8.

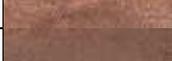
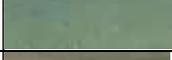
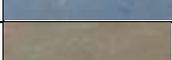
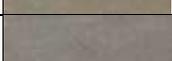
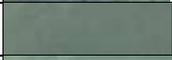
Из таблицы видно, что при воздействии тонирующих растворов на поверхность с разной шероховатостью возможно добиваться разных оттенков.

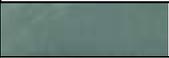
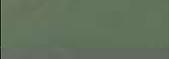
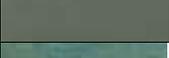
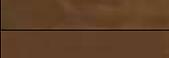
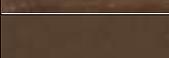
Полученные результаты исследования колористических характеристик покрытий можно объяснить тем, что основным процессом, протекающим при тонировании поверхностей металлов и сплавов, является осаждение на поверхности металлов продуктов реакции переменного состава. В результате образуется гальваническая пара, которая появляется при нанесении на поверхность металла химически активных растворов.

Таблица 8 — Изменения цвета медных и латунных покрытий в зависимости от химически активных составов, времени воздействия и шероховатости поверхности при температуре 25°C

№ образца	Состав реактива	Время воздействия, мин	Шероховатость поверхности, Ra, мкм	Образец
С-01-01				
1	1. Полисульфид калия 10 г/л	0,5	4-7	
2			2-4	
3			0,1-2	
4		1	4-7	
5			2-4	
6			0,1-2	
7		1,5	4-7	
8			2-4	
9			0,1-2	
10	2. Нитрат серебра (I)	1	4-7	
11			2-4	
12			0,1-2	
13		1,5	4-7	
14			2-4	
15			0,1-2	
16		2	4-7	
17			2-4	
18			0,1-2	
19	3. Карбонат аммония 120 г/л Хлорид аммония 40 г/л	4	4-7	
20			2-4	
21			0,1-2	
22		8	4-7	
23			2-4	
24			0,1-2	
25		12	4-7	
26			2-4	
27			0,1-2	

№ образца	Состав реактива	Время воздействия, мин	Шероховатость поверхности, Ra, мкм	Образец
28	4. Карбонат аммония 250 г/л Хлорид аммония 250 г/л	10	4-7	
29			2-4	
30			0,1-2	
31		20	4-7	
32			2-4	
33			0,1-2	
34		60	4-7	
35			2-4	
36			0,1-2	
37	5. Сульфат меди 70 г/л Гидроксид натрия 85 г/л Лимонная кислота (45%) 1 л	5	4-7	
38			2-4	
39			0,1-2	
40		10	4-7	
41			2-4	
42			0,1-2	
43		15	4-7	
44			2-4	
45			0,1-2	
46	6. Сульфат натрия 150 г/л, Ацетат меди 10 г/л, Сульфат меди 25 г/л	1	4-7	
47			2-4	
48			0,1-2	
49		3	4-7	
50			2-4	
51			0,1-2	
52		5	4-7	
53			2-4	
54			0,1-2	
CZ-70-21				
55	1. Полисульфид калия 10 г/л	0,5	4-7	
56			2-4	
57			0,1-2	
58		1	4-7	
59			2-4	
60			0,1-2	

№ образца	Состав реактива	Время воздействия, мин	Шероховатость поверхности, Ra, мкм	Образец	
61		1,5	4-7		
62			2-4		
63			0,1-2		
64	2. Нитрат серебра (I)	1	4-7		
65			2-4		
66			0,1-2		
67		1,5	4-7		
68			2-4		
69			0,1-2		
70		2	4-7		
71			2-4		
72			0,1-2		
73		3. Карбонат аммония 120 г/л Хлорид аммония 40 г/л	4	4-7	
74				2-4	
75				0,1-2	
76	8		4-7		
77			2-4		
78			0,1-2		
79	12		4-7		
80			2-4		
81			0,1-2		
82	4. Карбонат аммония 250 г/л Хлорид аммония 250 г/л	10	4-7		
83			2-4		
84			0,1-2		
85		20	4-7		
86			2-4		
87			0,1-2		
88		60	4-7		
89			2-4		
90			0,1-2		
91	5. Сульфат меди 70 г/л	5	4-7		
92			2-4		

№ образца	Состав реактива	Время воздействия, мин	Шероховатость поверхности, Ra, мкм	Образец	
93	Гидроксид натрия 85 г/л Лимонная кислота (45%) 1 л	10	0,1-2		
94			4-7		
95			2-4		
96			0,1-2		
97		15	4-7		
98			2-4		
99			0,1-2		
100		б. Сульфат натрия 150 г/л, Ацетат меди 10 г/л, Сульфат меди 25 г/л	1	4-7	
101				2-4	
102	0,1-2				
103	3		4-7		
104			2-4		
105			0,1-2		
106	5		4-7		
107			2-4		
108			0,1-2		

Для определения структурных составляющих тонированных покрытий проводили рентгенно-фазовый анализ. Съёмки образцов с комбинированным покрытием проводились при помощи дифрактометра ARL X'tra (серийный номер 135), на медном излучении (длина волны Cu K $\alpha$ 1 – 1,54056 Å) с энергодисперсионным детектором. Фазовая идентификация производилась при помощи программного продукта PCPDFWIN 2001 года. Рентгенограммы покрытий представлены в Приложении Б.

Изменения цвета покрытий при нанесении раствора № 1 протекает при химической реакции (1):



Полисульфид калия окисляет поверхность меди с образованием черного налета сульфида меди (I). Получившаяся пленка по химическому составу

принципиально отличается от естественных патин и имеет глухой черный цвет.

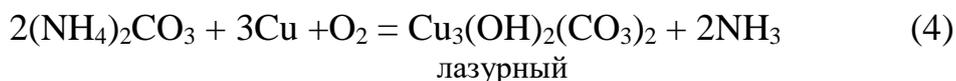
На рентгенограмме, представленной на рисунке Б 1 наблюдаются слабый импульс от меди (углы 2Th: 43,29°; 50,42°; 74,08°), помимо этого есть немного размытый и очень неяркий пик на угле 2Th: ~36,4, что соответствует яркому пику фазы Cu<sub>2</sub>S.

При нанесении раствора № 2 происходит реакция (2) окисления поверхности меди нитратом серебра, с образованием металлического серебра:



На поверхности меди протекает окислительно-восстановительная реакция, в которой ионы серебра окисляют медную пластину и образуют на ее поверхности слой металлического серебра черно-серого цвета.

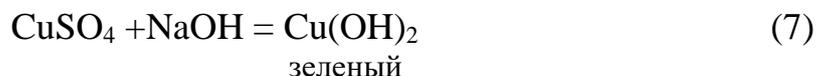
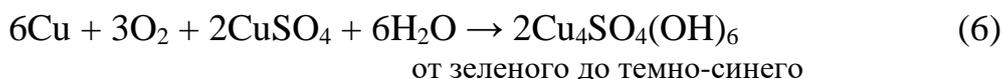
Реакция после нанесения растворов №№ 3 и 4 на медное напыленное покрытие протекает согласно уравнениям (3-5):



Цвет, образующийся при нанесении растворов хлорида аммония и карбоната аммония носит название хлорная патина. Она представляет собой смесь основных хлоридов меди, при этом их соотношение зависит от длительности обработки поверхности, температуры и состава тонирующих растворов.

Рентгенограмма образцов с покрытием меди и последующим тонированием растворами №№ 3 и 4 представлена на рисунке Б 2. На рентгенограмме наблюдаются яркие импульсы от меди (углы 2Th: 43,4°; 50,49°; 74,16°).

При нанесении раствора № 5 на образцы протекают следующие реакции (6-8):

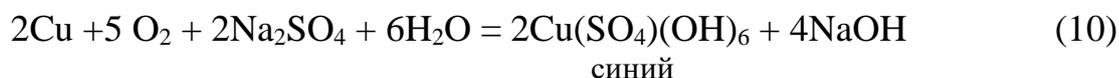


Обработка меди в сульфатсодержащих водных растворах приводит к образованию основных сульфатов, основным из которых является брошантит  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , окраска которого меняется от зеленого до темно-синего.

Образованию цитрата меди  $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2$  способствует последовательное взаимодействие в водном растворе сульфата меди с гидроксидом натрия, с образованием не растворимого гидроксида меди (II), адсорбированного на поверхности медной пластины, и гетерогенная реакция гидроксида меди с раствором лимонной кислоты с образованием нерастворимой соли.

Рентгенограмма образцов с покрытием меди и последующим тонированием раствором №5 представлена на рисунке Б 3. На рентгенограмме наблюдаются яркие импульсы от меди (углы  $2\text{Th}$ :  $43,29^\circ$ ;  $50,42^\circ$ ;  $74,08^\circ$ ).

Изменения цвета медного покрытия при нанесении раствора № 6 протекает при химических реакциях (9, 10):



Выдержка меди в растворах, содержащих сульфат-ионы приводит к образованию сульфатной патины, состоящей в основном из минерала брошантита. Данная химическая реакция была рассмотрена выше в растворе №5. Вторым окрашенным соединением является ярь-медянка  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CuO}$ , старинный пигмент зеленого цвета, получаемый выдержкой меди в уксусной кислоте.

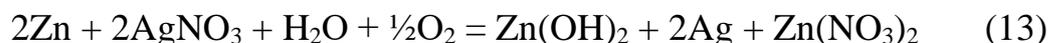
Реакция после нанесения раствора № 1 на латунное напыленное покрытие протекает согласно реакциям (11, 12):



Латунь является медьсодержащим сплавом, поэтому процессы приводящие к тонированию на медных поверхностях, протекают и на ее поверхности. Однако содержание более активного металла цинка приводит к образованию гальвано пары на поверхности латуни. В такой гальванопаре цинк выступает в роли анода и на его поверхности в первую очередь протекают реакции окисления. По этой причине наиболее вероятно окисление цинка полисульфидом калия с образованием белого сульфида цинка, который может подвергаться гидролизу с образованием гидроксида цинка. Кроме того, за счет щелочной среды в растворе, образующееся в результате процесса гидролиза полисульфида калия, возможно окисление поверхности цинка, с образованием гидроксоцинката натрия. Взаимодействие меди с полисульфидом калия в данных условиях представляется менее вероятным.

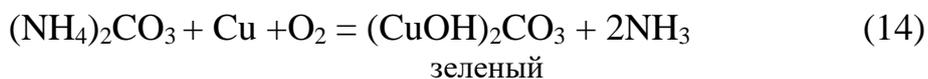
Рентгенограмма образцов с покрытием латуни и последующим тонированием раствором №1 представлена на рисунке Б 4. На рентгенограмме наблюдаются яркие импульсы от латуни (углы  $2\text{Th}$ :  $42,7^\circ$ ;  $49,42^\circ$ ;  $72,51^\circ$ ).

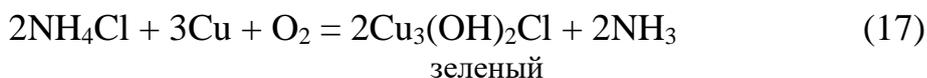
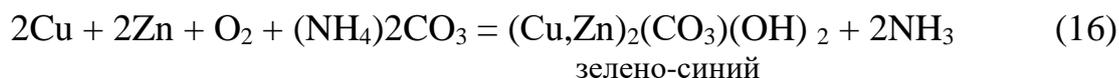
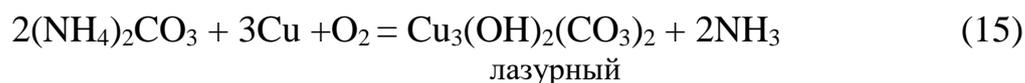
При нанесении раствора № 2 на латунное напыленное покрытие происходит следующая реакция (13):



Образование  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  при воздействии раствора № 2 на латунное покрытие соответствует белому цвету, что объясняется появлением небольших вкраплений на поверхности покрытия, а образование  $\text{Ag}$  соответствует серо-черному цвету.

Реакция после нанесения растворов №№ 3 и 4 на латунное напыленное покрытие протекает по формулам (14-17):

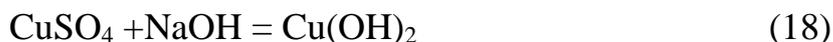




Процессы, протекающие на медной поверхности в присутствии данных растворов показаны в реакциях 3-5. В случае латуни в состав покрывной тонирующей пленки входит цинк, с образование двойных основных солей переменного состава.

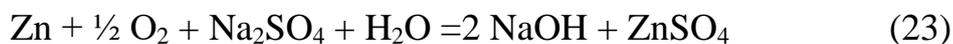
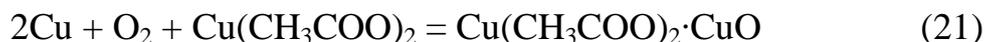
Реакция происходит с образованием соединения  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , что соответствует зеленому цвету. Образование  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  дает на покрытии лазурный оттенок.

При нанесении раствора № 5 на латунное покрытие происходят следующие реакции (18-20):



Рентгенограмма образца представлена на рисунке Б 5.

При нанесении раствора № 6 на латунное покрытие происходят следующие реакции (21-24):



На поверхности латуни протекают химические реакции, аналогичные реакциям 9 и 10, а также происходит коррозия цинка в растворе сульфата натрия и его взаимодействие с сульфатом меди.

Рентгенограмма образца представлена на рисунке Б 6.

Для измерения цвета был применен спектрофотометр Gretag Macbeth Spectroeye, представленный на рисунке 14, который позволил провести

колористическую оценку лабораторных образцов при постоянном дневном источнике освещения D65.



Рисунок 14 — Спектрофотометр Gretag Macbeth Spectroeye, Швейцария

Основываясь на общей информации о понятии и понимании цвета [77, 78] были представлены конкретные результаты по цветовым измерениям тонированных покрытий. Измерения проводились в цветовых моделях *Lab*, *XYZ* и *RGB*, определяющих значение цвета по трем составляющим из которых при смешении можно добиться результата, отражающего заданный цвет видимого спектра.

Колористические характеристики изменения цвета напыленных покрытий представлены в Приложении В: для медных покрытий в таблице В 1, для латунных покрытий таблица В 2.

Анализ результатов спектрофотометрических исследований после нанесения тонирующих составов показал влияние химического состава на колористические показатели покрывного слоя. Применение химически активных составов позволило расширить цветовую гамму цветов и оттенков медных ХГДН покрытий, что способствует улучшению их декоративных свойств.

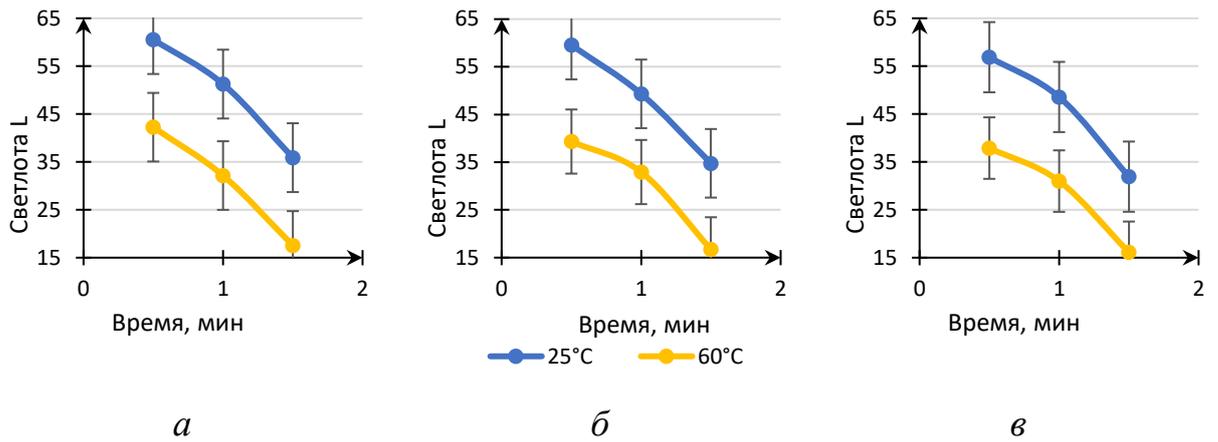


Рисунок 15 — Анализ светлоты (L) медных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №1: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

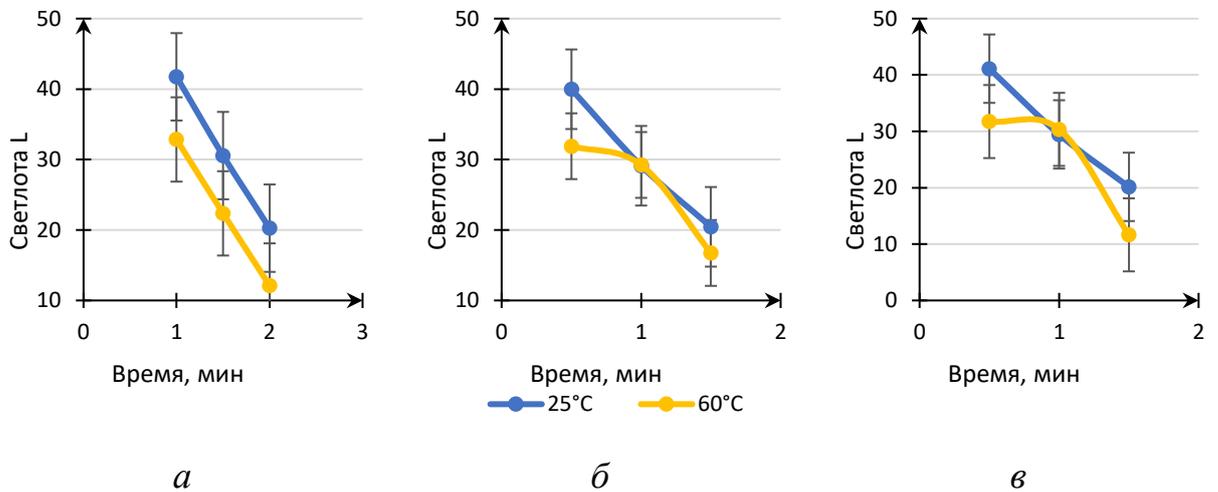


Рисунок 16 — Анализ светлоты (L) медных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №2: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

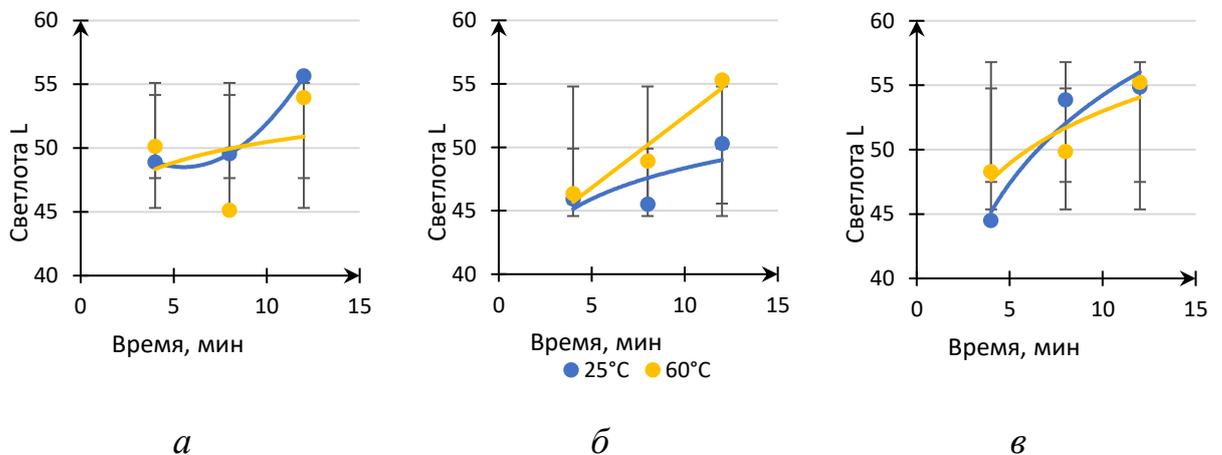


Рисунок 17 — Анализ светлоты (L) медных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №3: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

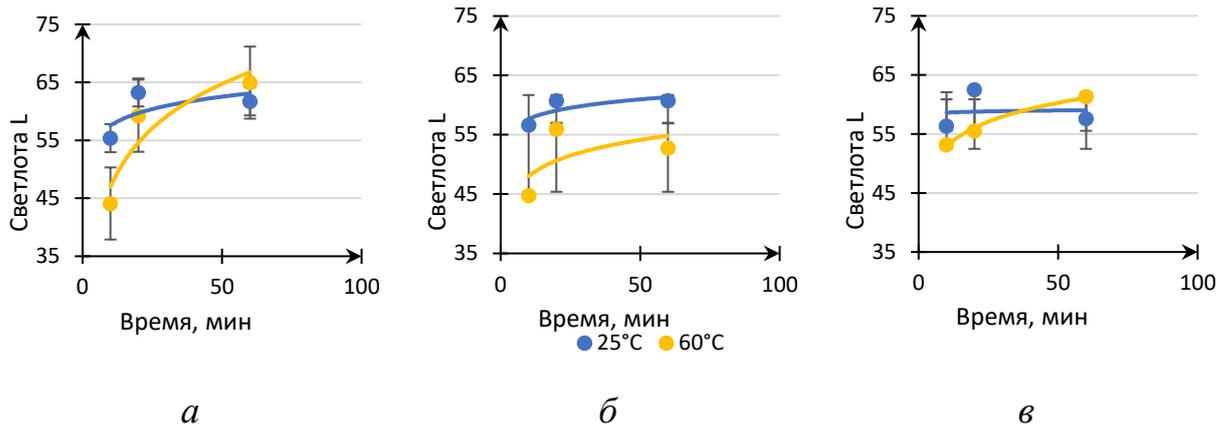


Рисунок 18 — Анализ светлоты (L) медных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №4: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

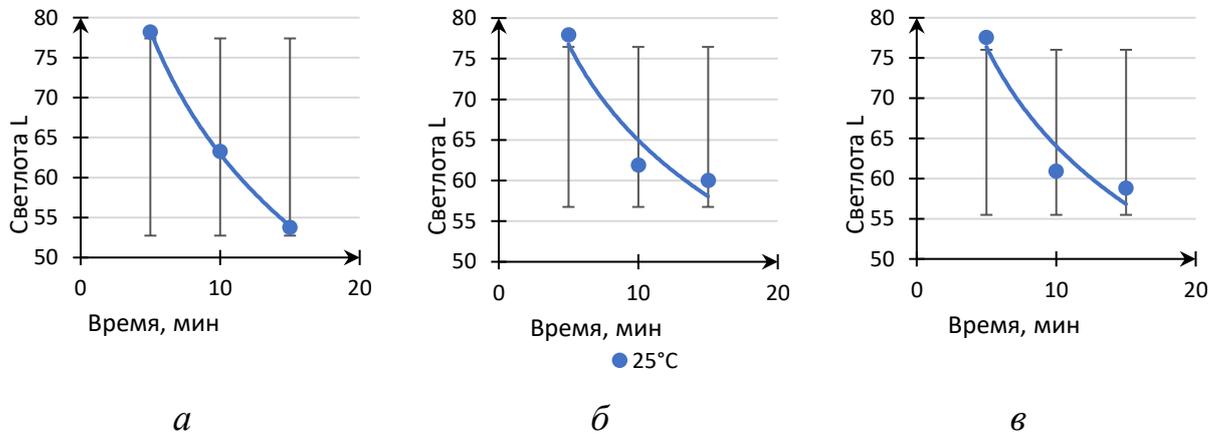


Рисунок 19 — Анализ светлоты (L) медных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №5: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

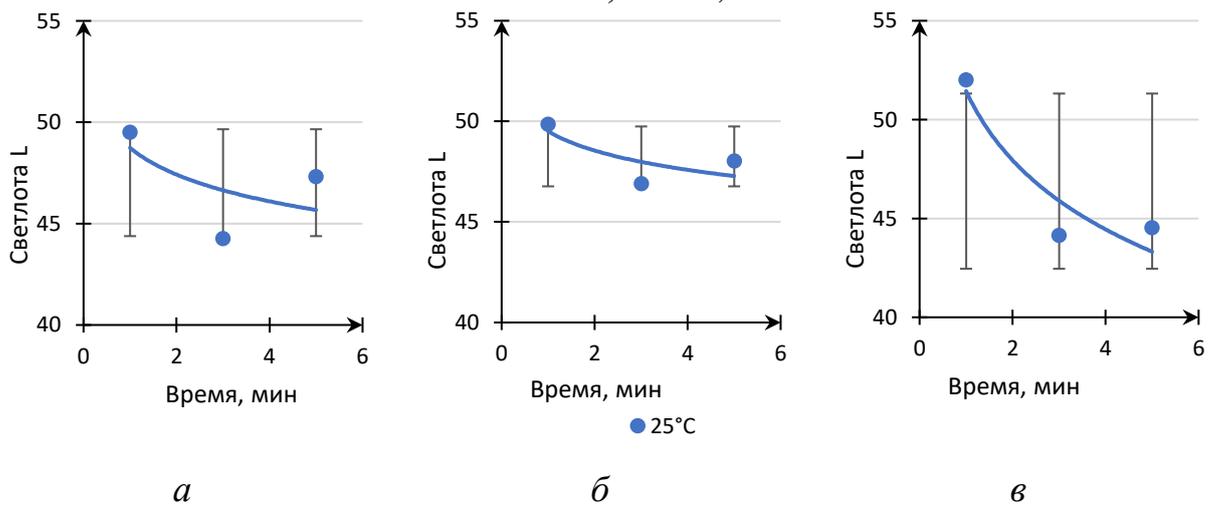


Рисунок 20 — Анализ светлоты (L) медных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №6: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

При анализе показателей LAB можно определить, что координаты L, показывающие светлоту цвета, варьируются в зависимости от тонирующих составов и технологических режимов их нанесения. Влияние времени воздействия в зависимости от температуры нагрева раствора и шероховатости покрытия на светлоту медных покрытий представлен на рисунках 15-20.

Результаты сравнительного анализа светлоты при шероховатостях Ra от 0,7 до 7 мкм показали, что светлота цвета L, показывающая яркость цвета у всех образцов изменяется в зависимости от химического раствора и времени его воздействия. При нанесении раствора № 1 образуется полисульфид меди, который с увеличением времени выдержки уменьшает показатель светлоты на поверхности, что говорит о получении более темных коричневых оттенков. При нанесении раствора № 3 образование основных хлоридов меди приводит к повышению показателя светлоты L с увеличением времени воздействия раствора. На поверхностях, обработанных раствором № 5 образование брошантита  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  с увеличением времени воздействия приводит к снижению показателя светлоты поверхности до темно-бирюзовых оттенков. Раствор № 6 при взаимодействии с медной поверхностью образует соединение  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CuO}$  которое с увеличением времени воздействия приводит к уменьшению светлоты L в сторону фиолетово-коричневых оттенков.

Исследования изменений цветовых составляющих RGB (Приложение В, таблица В 1) в зависимости от шероховатости поверхности показали, что чистота поверхности непосредственно влияет на цвет покрытий. По данным таблицы можно определить химический состав раствора, при нанесении которого показатель цветовой составляющей характеризуется ее максимальным значением. При нанесении полисульфида калия покрытия обладают максимальным значением цветовой составляющей R, что соответствует красному цвету. Максимальное значение G (зеленый) и B (синий) приобретают покрытия при нанесении раствора № 5.

Анализ показателей LAB для латунных покрытий дает возможность определить, что координаты L, показывающие светлоту цвета, варьируются в

зависимости от тонирующих составов и технологических режимов их нанесения. Влияние времени воздействия химического состава в зависимости от температуры нагрева раствора и шероховатости покрытия на светлоту латунных покрытий представлен на рисунках 21-26.

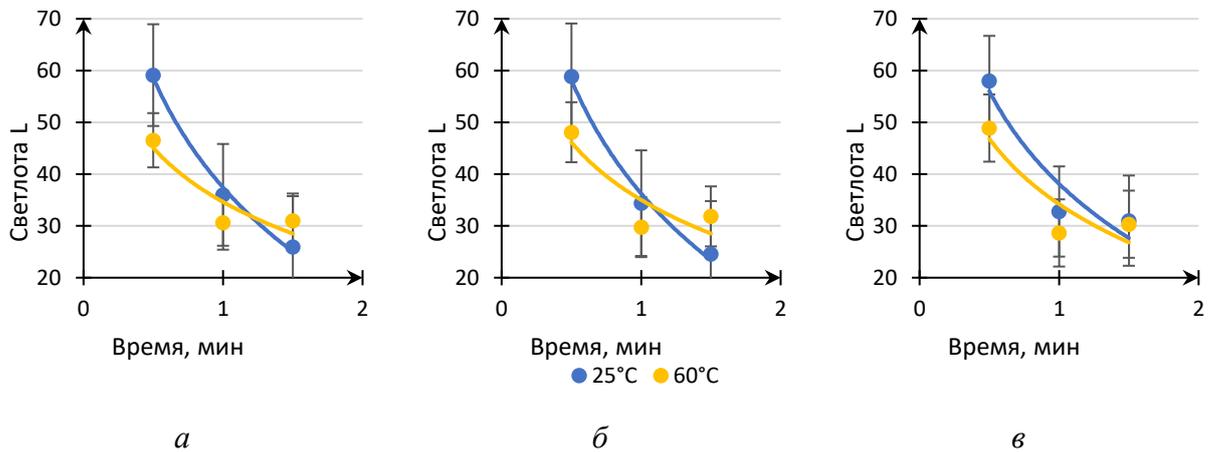


Рисунок 21 — Анализ светлоты (L) латунных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №1: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

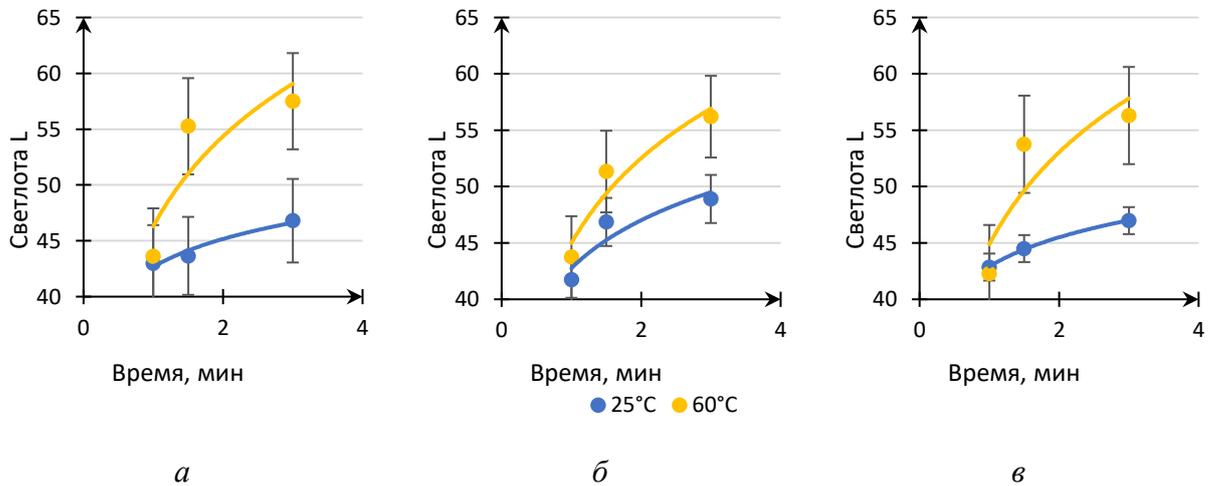


Рисунок 22 — Анализ светлоты (L) латунных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №2: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

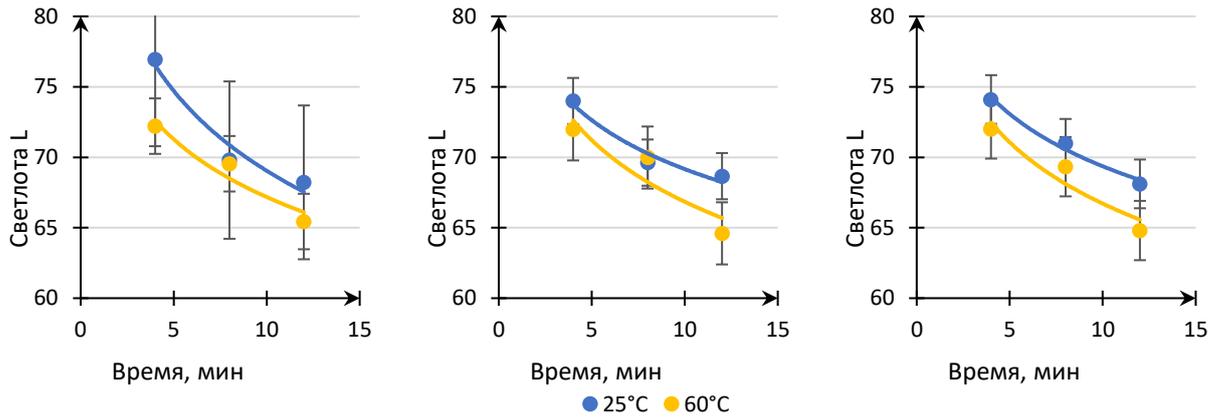
*a**б**в*

Рисунок 23 — Анализ светлоты (L) латунных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №3: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

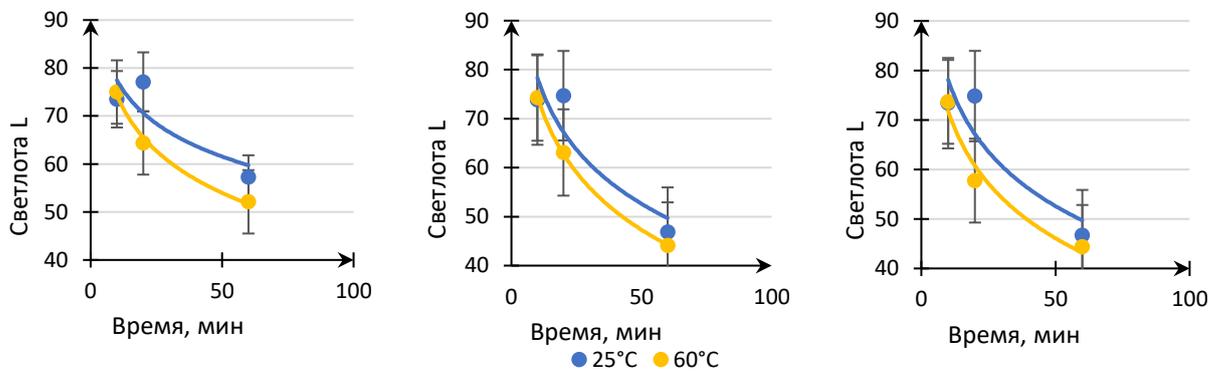
*a**б**в*

Рисунок 24 — Анализ светлоты (L) латунных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №4: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

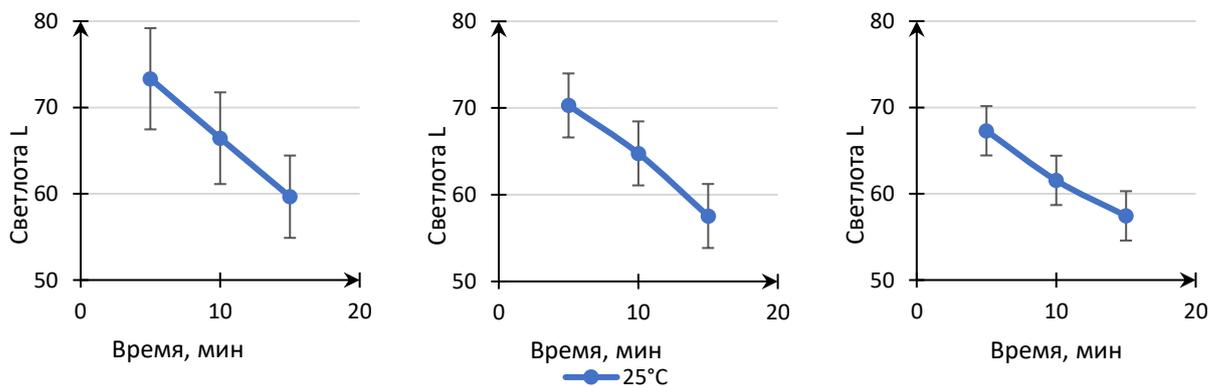
*a**б**в*

Рисунок 25 — Анализ светлоты (L) латунных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №5: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

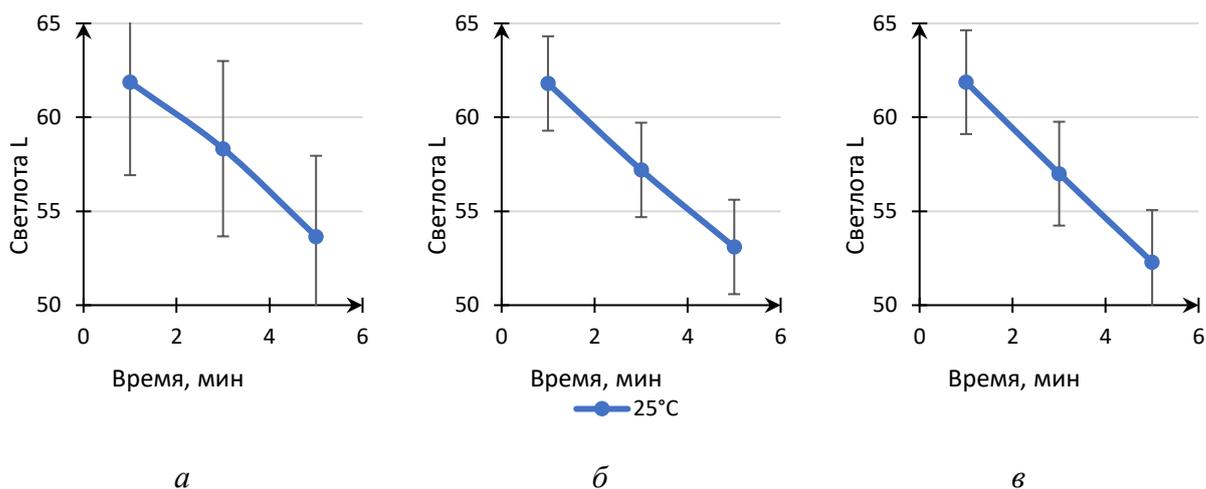


Рисунок 26 — Анализ светлоты (L) латунных покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №6: *a* — *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

Результаты сравнительного анализа светлоты при шероховатости Ra от 4 до 7 мкм показали, что светлота цвета на образце, покрытом реактивом №№ 3 и 4, содержащим карбонат и хлорит аммония, при разном времени воздействия и температуре 25 °С с образованием на поверхности гидроксида цинка приводит к увеличению показателей L. Низкие значения светлоты показали образцы, покрытые нитритом серебра и полисульфидом калия. Это обусловлено созданием на поверхности покрытий плотной темной покрывной пленки, которая с увеличением времени воздействия раствора и температуры нагрева раствора приобретает оттенки от коричневого до темно-коричневого.

При анализе показателей RGB были выявлены зависимости влияния химически активных составов на каждую составляющую цветовой величины в зависимости от шероховатости поверхности. По показателям можно определить состав, при нанесении которого возможно получать цветовую составляющую в ее максимальном значении. Показатели RGB в зависимости от шероховатости поверхности и времени воздействия химически активного состава представлены в Приложении В, таблица В 2.

## 2.2.2 Колористические свойства алюминиевых и цинковых покрытий

Тонирование алюминиевого покрытия дает возможность получать цветовую окраску от бронзового до темно коричневого цвета в зависимости от времени воздействия растворов на образцы. Окраска происходит при последовательном воздействии сначала одного раствора на 10-30 минут, а затем другого раствора на определенный временной промежуток [43].

Для тонирования алюминиевых ХГДН покрытий были определены тонирующие составы, которые представлены в таблице 9.

Растворы наносились на механически обработанные образцы. Для наилучшего результата и наиболее ровного образования тона, а также для исследования влияния шероховатости на цвет, перед нанесением химически активных растворов поверхность образца была обработана до определенного диапазона шероховатости способами, описанными в главе 2.1.

Таблица 9 — Составы химических растворов для тонирования алюминиевых напыленных покрытий

№ раствора	Химически активные составы для тонирования напыленных покрытий	Цвет тонированных напыленных покрытий
7	Раствор ацетата кобальта и перманганата калия	Бронзово-коричневый
8	Раствор ортофосфорной кислоты, фторида калия и оксида хрома	Серо-зеленый
9	Раствор оксида хрома и кремнефтористого натрия	Золотистый

Растворы для тонирования были нанесены в двух режимах:

- холодные растворы (25-30 °С)
- горячие растворы (не менее 60-80°С)

Раствор наносили кистью, смоченной в растворе. Горячие растворы наносили при рабочей температуре 70°С.

Раствор ацетата кобальта и перманганата калия позволяет тонировать алюминиевые покрытия в цвет от бронзового до темно-коричневого в

зависимости от концентрации и температуры раствора. Были проведены испытания с нагретым раствором № 7 содержащим 50 г/л ацетата кобальта и 25 г/л перманганата калия при изменении продолжительности времени воздействия на образцы, как показано в таблице 10.

Таблица 10 — Состав раствора и параметры тонирования алюминиевого напыленного слоя раствором № 7.

Состав раствора	Концентрация, г/л	Температура, °С	Продолжительность, мин.
Ацетат кобальта	50	60	10-30
Перманганат калия	25	60	10-30

Время воздействия растворов изменялось согласно таблице 11. Количественную составляющую цвета определяли с помощью спектрофотометра.

Таблица 11 — Влияние продолжительности воздействия раствора № 7 при температуре 60 °С на цветовые характеристики алюминиевых покрытий

№ образца	Время в растворе $\text{Co}(\text{CH}_3\text{OO})_2$ , мин	Время в растворе $\text{KMnO}_4$ , мин	Оптическая плотность, D	Координаты цветности		
				LAB	XYZ	RGB
175	10	10	0,97	37,32	9,62	86
				-3,28	10,32	88
				7,47	6,17	75
176	10	15	0,99	35,68	9,68	82
				-4,38	10,53	85
				9,83	6,15	69
177	15	10	1,2	36,66	10,01	86
				-2,78	10,58	86
				9,35	6,69	70
178	15	15	1,42	33,1	7,57	95
				5,07	7,25	75
				13,18	3,24	59
179	30	30	1,65	12,32	1,56	40
				4,25	1,48	29
				4,35	0,99	26

Анализ результатов спектрофотометрических исследований после нанесения тонирующего состава показал, что применение химически активных составов при температуре 60 °С тонирует алюминиевые покрытия в цвет от темно-коричневого до черного. Координаты L, характеризующие

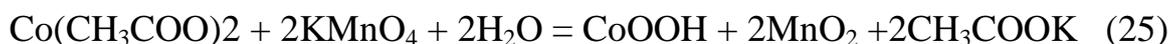
светлоту, изменяются от 37,32 до 12,32, что соответствует плотному покрытию темного цвета.

Нанесение аналогичных составов при температуре 25°C позволяет получать золотисто-бронзовые оттенки и изменять интенсивность продолжительностью воздействия раствора.

Для увеличения декоративности алюминиевых покрытий были проведены испытания с использованием растворов ортофосфорной кислоты с фторидом калия и оксидом хрома (VI), для придания зеленоватых оттенков, растворов оксида хрома (VI) и кремнефтористого натрия для золотистых оттенков.

Результаты влияния составов на цвет алюминиевых напыленных покрытий, в зависимости от времени выдержки и шероховатости поверхности представлены в таблице 12.

Изменение цвета алюминиевых покрытий при нанесении химически активного раствора № 7 происходит по химическим реакциям (25, 26):



Темный цвет покрытия на алюминии можно объяснить протеканием двух окислительно-восстановительных реакций с перманганатом калия между металлическим алюминием и с ацетатом кобальта. Образование соединений  $\text{CoOOH}$  и  $\text{MnO}_2$  соответствует темно-коричневому цвету.

На рентгенограмме, представленной на рисунке Б 7 достаточно хорошо видна фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (углы 2Th: 25,6°; 35,17°; 37,76°; 43,35°; 52,59°; 57,5°; 66,54°; 68,27°)

Реакция после нанесения раствора № 8 происходила по формуле (27):

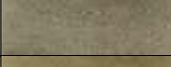
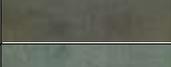
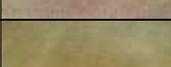
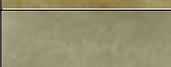
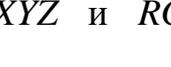


Образование соединений  $\text{CrPO}_4$  соответствует черному цвету,  $\text{CrF}_3$  – зеленому и  $\text{AlPO}_4$  – белые вкрапления.

Влияние раствора № 9 на цвет представлено в виде химической реакции (28):



Таблица 12 — Изменения цвета алюминиевых покрытий в зависимости от химически активных составов, времени воздействия и шероховатости поверхности при температуре 25°C

Номер образца	Состав реактива	Время воздействия, мин	Шероховатость поверхности, Ra, мкм	Образец
А-30-01				
181	7. Ацетат кобальта 50 г/л Перманганат калия 25 г/л	10	4-7	
182			2-4	
183			0,1-2	
184		20	4-7	
185			2-4	
186			0,1-2	
187		30	4-7	
188			2-4	
189			0,1-2	
190	8. Ортофосфорная кислота 40 г/л Фторид калий 3 г/л оксид хрома (VI) 5 г/л	5	4-7	
191			2-4	
192			0,1-2	
193		7	4-7	
194			2-4	
195			0,1-2	
196	9. Оксид хрома (VI) 3 г/л Кремнефтористый натрий 3 г/л	8	4-7	
197			2-4	
198			0,1-2	
199		10	4-7	
200			2-4	
201			0,1-2	

Измерения проводились в цветовых моделях *Lab*, *XYZ* и *RGB*, определяющих значение цвета по трем составляющим, колористические

характеристики изменения цвета напыленных алюминиевых покрытий представлены в Приложении В, таблица В 3.

Влияние времени воздействия раствора в зависимости от температуры его нагрева и шероховатости покрытия на светлоту алюминиевых покрытий представлен на рисунках 27 - 29.

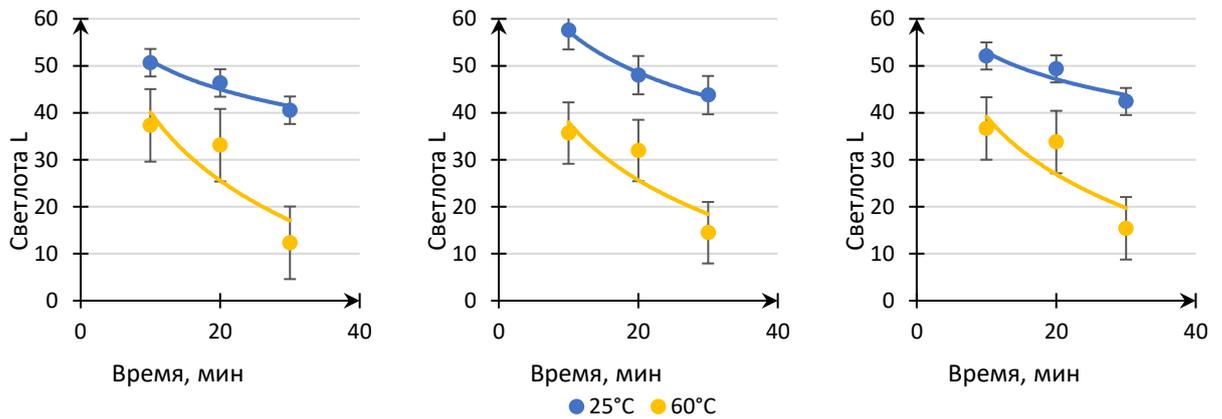
*a**б**в*

Рисунок 27 — Анализ светлоты (L) алюминиевых покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №7: *a* — *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

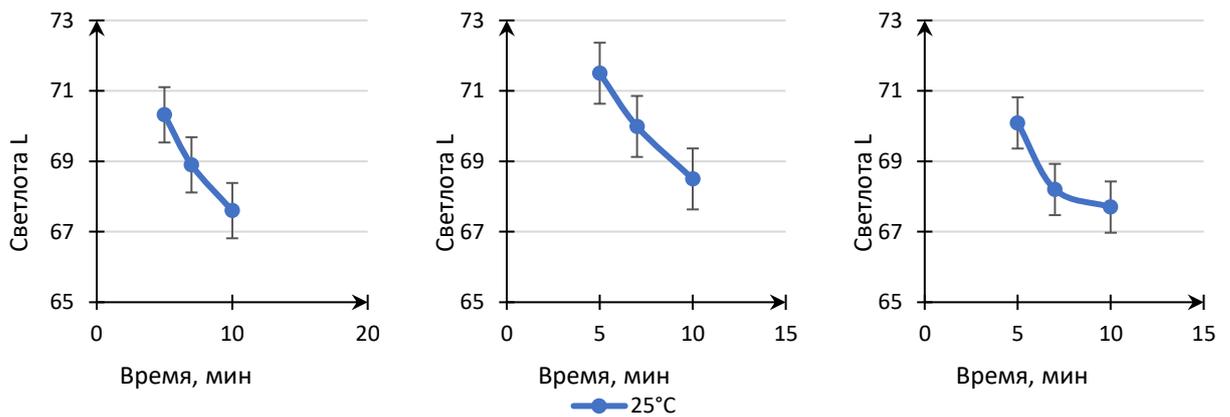
*a**б**в*

Рисунок 28 — Анализ светлоты (L) алюминиевых покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №8: *a* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

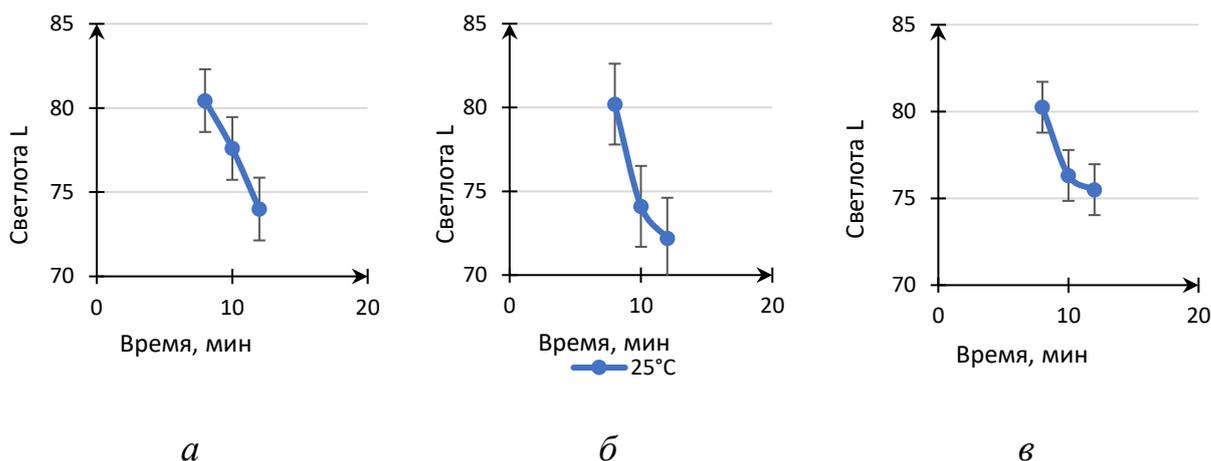


Рисунок 29 — Анализ светлоты (L) алюминиевых покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №9: *а* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

Результаты сравнительного анализа светлоты при шероховатости Ra = 4 – 7 мкм показали, что светлота цвета на образце, покрытом реактивом из оксида хрома (VI) и кремнефтористого натрия при разной выдержке и температуре 25 °С дает самый высокий показатель L. Низкие показатели светлоты показали образцы, покрытые ацетатом кобальта и перманганатом калия, на что подтверждают образования соединений CoOOH и MnO<sub>2</sub> на поверхностях из алюминия.

При анализе данных цветовой модели *RGB* были выявлены максимальные значения каждой из составляющих цветового показателя после воздействия химически активных составов в зависимости от шероховатости поверхности. Максимально значение R = 225 и G = 195 достигается при нанесении состава №9 с образованием фторида хрома, время воздействия 8 минут при шероховатости 4 – 7 мкм; значение B = 170 достигается также воздействием раствора № 9 на полированную поверхность.

Цинковые покрытия преимущественно выполняют защитные функции, поэтому декоративность тонированных покрытий представлена сравнительно не широкой гаммой цветов. Для тонирования цинковых покрытий были выбраны составы, представленные в таблице 13.

Таблица 13 — Составы химических растворов для тонирования цинковых напыленных покрытий

№ раствора	Химически активные составы для тонирования напыленных покрытий	Цвет тонированных напыленных покрытий
10	Раствор калий-натрия виннокислого, гидроксида натрия и сульфата меди (II)	Фиолетово-синий
11	Раствор ацетата меди и винной кислоты	Бронзовый
12	Раствор сульфата никеля (II) и хлорида аммония	Бледно-фиолетовый

Растворы были нанесены аналогичными методами, результаты влияния составов на цвет цинковых напыленных покрытий, в зависимости от времени воздействия и шероховатости поверхности представлены в таблице 14.

Измерения проводились в цветовых моделях *Lab*, *XYZ* и *RGB*, определяющих значение цвета по трем составляющим, колористические характеристики изменения цвета напыленных цинковых покрытий представлены в Приложении В, таблица В 4.

Изменение цвета цинковых покрытий при нанесении химически активного раствора № 10 происходит по химическим реакциям (29-31):



После реакции образуется Cu, который дает красный оттенок,  $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  – белые вкрапления и  $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – светло-синий.

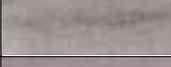
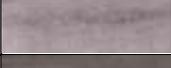
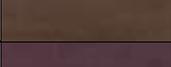
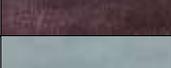
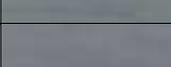
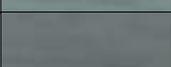
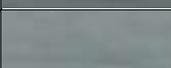
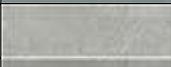
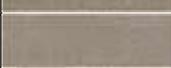
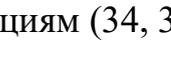
Рентгенограмма образца с тонированным цинковым покрытием представлена на рисунке Б 8.

При нанесении раствора № 11 происходят следующие реакции (32, 33):



Образование  $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  доказывает появление светло-синего оттенка на покрытиях.

Таблица 14 — Изменения цвета цинковых покрытий в зависимости от химически активных составов, времени воздействия и шероховатости поверхности при температуре 25°C

Номер образца	Состав реактива	Время воздействия, мин	Шероховатость поверхности, Ra, мкм	Образец	
Z-00-11					
211	10. Калий-натрий виннокислый 4 г/л Гидроксид натрия 8 г/л Сульфат меди (II) 2 г/л	10	4-7		
212			2-4		
213			0,1-2		
214		20	20	4-7	
215				2-4	
216				0,1-2	
217			30	4-7	
218				2-4	
219				0,1-2	
220	11. Ацетат меди 10 г Винная кислота 50 г	5	4-7		
221			2-4		
222			0,1-2		
223		7	4-7		
224			2-4		
225			0,1-2		
226	12. Сульфат никеля (II) 60 г/л Хлорид аммония 60 г/л	8	4-7		
227			2-4		
228			0,1-2		
229		10	4-7		
230			2-4		
231			0,1-2		

Нанесение раствора № 12 происходит по следующим реакциям (34, 35):



Образование на покрытии  $2Zn(OH)Cl$  доказывает появление белых оттенков. Серебристо-белые вкрапления соответствуют образованию металлического никеля.

Влияние времени выдержки в зависимости от температуры нагрева раствора и шероховатости покрытия на светлоте цинковых покрытий представлен на рисунках 30 – 32.

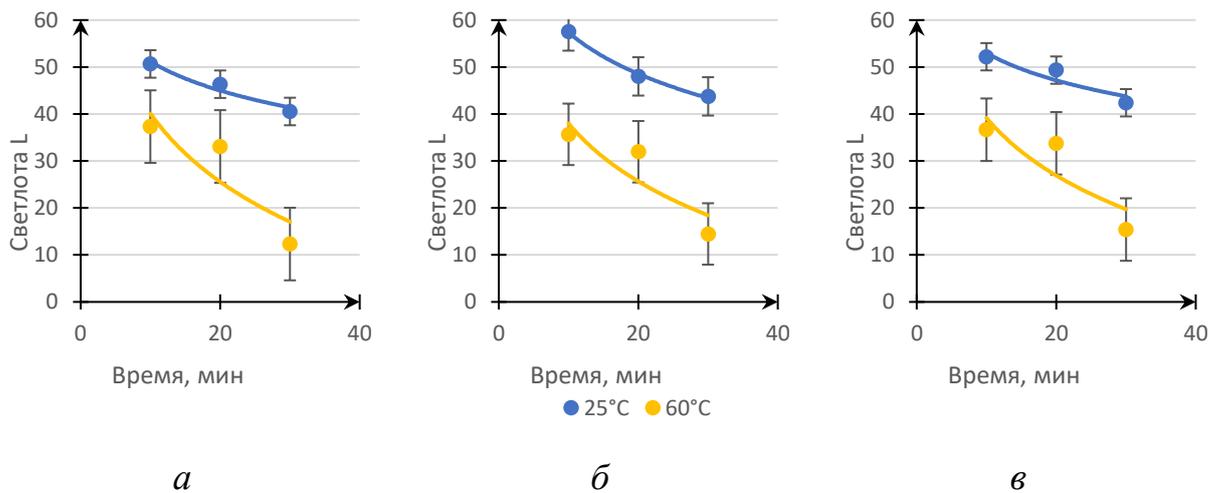


Рисунок 30 — Анализ светлоты (L) цинковых покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №10: *а* —  $Ra=4-7$  мкм, *б* —  $Ra 2-4$  мкм, *в* —  $0,1-2$  мкм

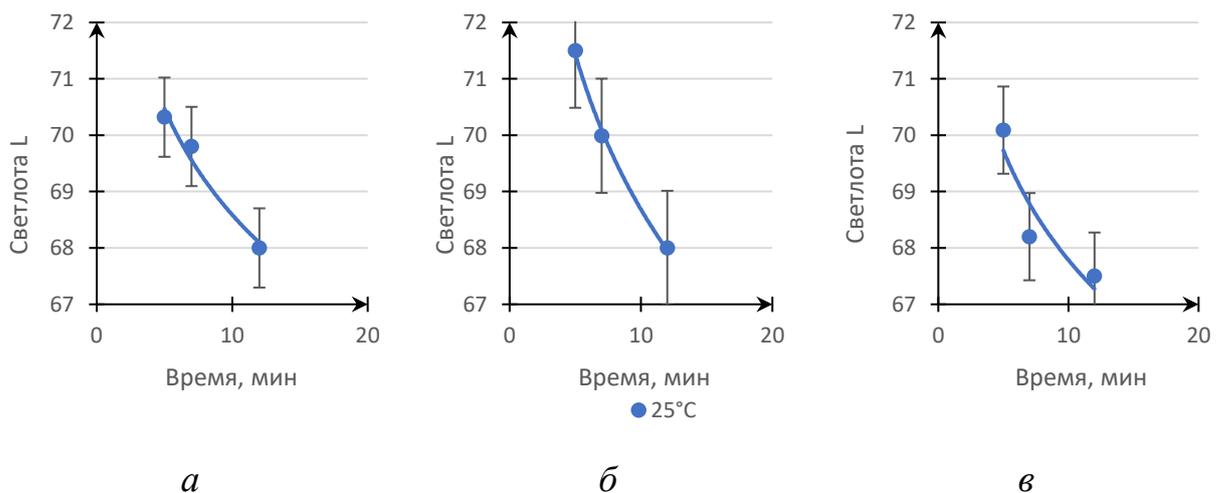


Рисунок 31 — Анализ светлоты (L) цинковых покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №11: *а* —  $Ra 4-7$  мкм, *б* —  $Ra 2-4$  мкм, *в* —  $0,1-2$  мкм

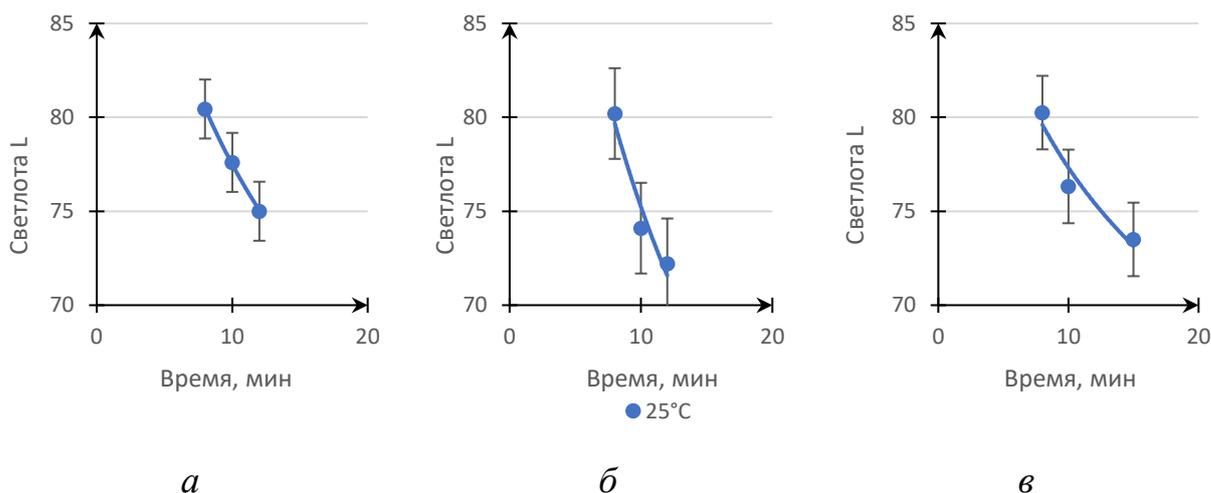


Рисунок 32 — Анализ светлоты (L) цинковых покрытий в зависимости от времени воздействия раствора №12: *а* — Ra 4 – 7 мкм, *б* — Ra 2 – 4 мкм, *в* — 0,1 – 2 мкм

По показателям светлоты L можно сделать вывод, что на цинковых покрытия после тонировки преобладают светлые оттенки. Образование соединения металлического никеля оказывает влияние на максимальные среди всех исследуемых покрытий значения светлоты.

Проводили сравнительный анализ цветовых характеристик тонированных литых металлов (медь марки М4, латунь марки Л63, алюминиевый сплав марки АЛ2 и цинковый сплав марки ЦА4) и ХГДН покрытий после их обработки химически активными растворами, состав которых приведен в таблице 2. Цветовые характеристики определяли для диапазона шероховатости поверхности Ra от 2 до 3 мкм, размер образцов 40x20 мм.

За эталон были приняты литые образцы. Для определения цветового отличия образца с напыленным покрытием от эталона, использовали координаты цветового пространства  $\underline{Lab}$ , где  $L_1 a_1 b_1$  – координаты цвета тонированного литого образца,  $L_2 a_2 b_2$  – координаты цвета тонированного напыленного покрытия и рассчитывали по формуле (4):

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2} \quad (4)$$

Известно [77], что  $\Delta E_{ab} = 2,3$  соответствует минимально различимому для человеческого глаза отличию между цветами. Результаты измерений, представленные в таблице 12, показали различие координат цветности между литыми поверхностями и напыленными после тонирования: для меди  $\Delta E_{ab} = 3,2 \dots 10,57$ , латуни  $\Delta E_{ab} = 2,18 \dots 9,12$ , алюминия  $\Delta E_{ab} = 5,74 \dots 12,91$ , цинка  $\Delta E_{ab} = 6,15 \dots 10,94$ .

Также была измерена оптическая плотность покрытий, которая определяется как мера отражения света непрозрачными предметами. Вычисляется как десятичный логарифм отношения потока излучения, падающего на объект, к потоку излучения прошедшего через него, то есть это логарифм от величины, обратной к коэффициенту пропускания (отражения) (7) [80]:

$$D = \lg \frac{\Phi_{in}}{\Phi_{out}} \quad (5)$$

где  $\Phi_{in}$  – поток излучения, падающий на объект;

$\Phi_{out}$  – поток излучения, проходящий через объект.

Результаты измерений оптической плотности  $D$  представлены в Приложении В. По результатам измерений было выявлено, что в зависимости от технологии получения основы цвет химически активных растворов дает различные координаты цветности с цветовой разницей от 2,18 до 12,51. Это означает, что влияние химически активных растворов на цвет напыленных покрытий значительно отличается от влияния аналогичных растворов на цвет литых поверхностей.

Таблица 15 — Цветовая разница напыленных покрытий и литых поверхностей в результате нанесения химически активных растворов при шероховатости поверхности Ra = 2-3 мкм

№, п/п	Состав реактива	Время выдержки, мин	Цветовая разница при температуре нагрева раствора 25°С	Цветовая разница при температуре нагрева раствора 60°С
С-01-01				
1	1. Полисульфид калия 10 г/л	0,5	4,91	3,85
2		1	4,82	3,94
3		1,5	4,68	3,79
4	2. Нитрат серебра	1	5,12	4,95
5		1,5	5,94	4,7
6		2	6,74	5,97
7	3. Карбонат аммония 120 г/л Хлорид аммония 40 г/л	4	10,34	10,68
8		8	9,96	10,12
9		12	8,73	9,64
10	4. Карбонат аммония 250 г/л Хлорид аммония 250 г/л	10	10,57	10,68
11		20	10,25	10,94
12		60	10,03	10,59
13	5. Сульфат меди 70 г/л Гидроксид натрия 85 г/л Лимонная кислота (45%) 1л	5	3,95	-
14		10	3,64	-
15		15	3,2	-
16	6. Сульфат натрия 150 г/л, ацетат меди 10 г/л сульфат меди 25 г/л	1	4,12	-
17		3	4,96	-
18		5	4,7	-
СZ-70-21				
19	1. Полисульфид калия 10 г/л	0,5	3,98	3,64
20		1	3,91	3,47
21		1,5	3,45	3,12
22	2. Нитрат серебра	1	3,41	3,14
23		1,5	3,64	3,1
24		2	3,9	3,6
25	3. Карбонат аммония 120 г/л Хлорид аммония 40 г/л	4	8,94	9,56
26		8	8,7	9,78
27		12	8,1	9,12
28	4. Карбонат аммония 250 г/л Хлорид аммония 250 г/л	10	9,12	9,94
29		20	8,97	10,1
30		60	8,74	10,68
31	5. Сульфат меди 70 г/л Гидроксид натрия 85 г/л Лимонная кислота (45%) 1л	5	5,65	-
32		10	5,46	-
33		15	5,1	-
34	6. Сульфат натрия 150 г/л, ацетат меди 10 г/л сульфат меди 25 г/л	1	3,1	-
35		3	2,18	-
36		5	2,97	-
А-30-10				
37	7. Ацетат кобальта 50 г/л Перманганат калия 25 г/л	10	5,96	6,84
38		20	5,74	6,32
39		30	10,09	9,8

Окончание таблицы 15

40	8. Ортофосфорная кислота 40 г/л	5	8,3	-
41	фторид калия 3 г/л оксид хрома (VI) 5 г/л	7	9,16	-
42	9. Оксид хрома (VI) 3 г/л	8	11,46	-
43	Кремнефтористый натрий 3 г/л	10	12,51	-
Z-00-11				
44	10. Калий-натрий виннокислый 4 г/л	2	9,7	8,4
45	Гидроксид натрия 8 г/л Сульфат меди 2 г/л	10	9,36	6,3
46	11. Ацетат меди 10 г	5	6,15	-
47	Винная кислота 50 г	7	9,67	-
48	12. Сернокислый никель 60 г/л	8	8,73	-
49	Хлорид аммония 60 г/л	10	10,94	-

Влияние времени воздействия раствора на напыленные поверхности и на показатель цветовой разницы в зависимости от температуры нагрева тонирующих растворов для медных покрытий представлены на рисунке 33, *a-e*, для латунных покрытий – на рисунке 34, *a-e*, для алюминиевых покрытий – на рисунке 35, *a-в* и для цинковых покрытий – на рисунке 36, *a-в*.

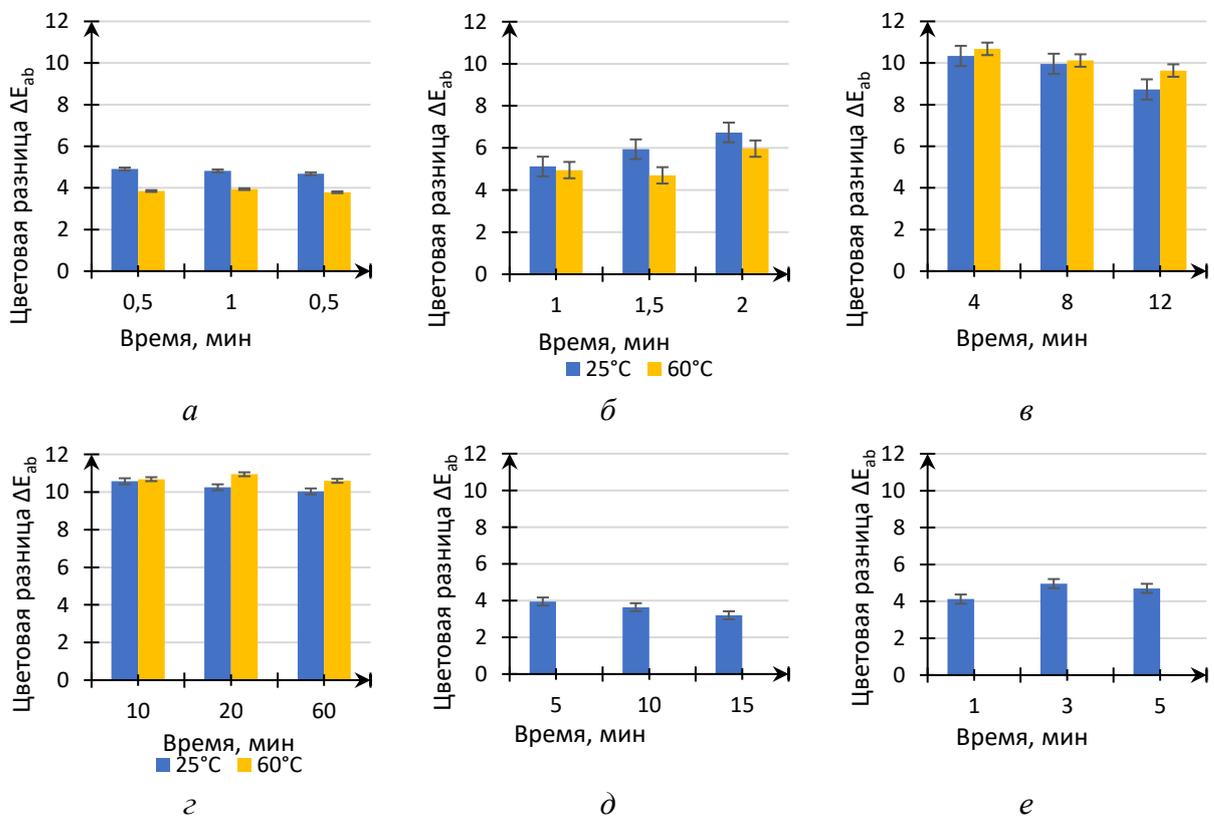


Рисунок 33 — Анализ цветовой разницы ( $\Delta E_{ab}$ ) медных покрытий в зависимости от времени воздействия: *a* — раствора №1, *б* — раствора №2, *в* — раствора №3, *г* — раствора №4, *д* — раствора №5, *e* — раствора №6

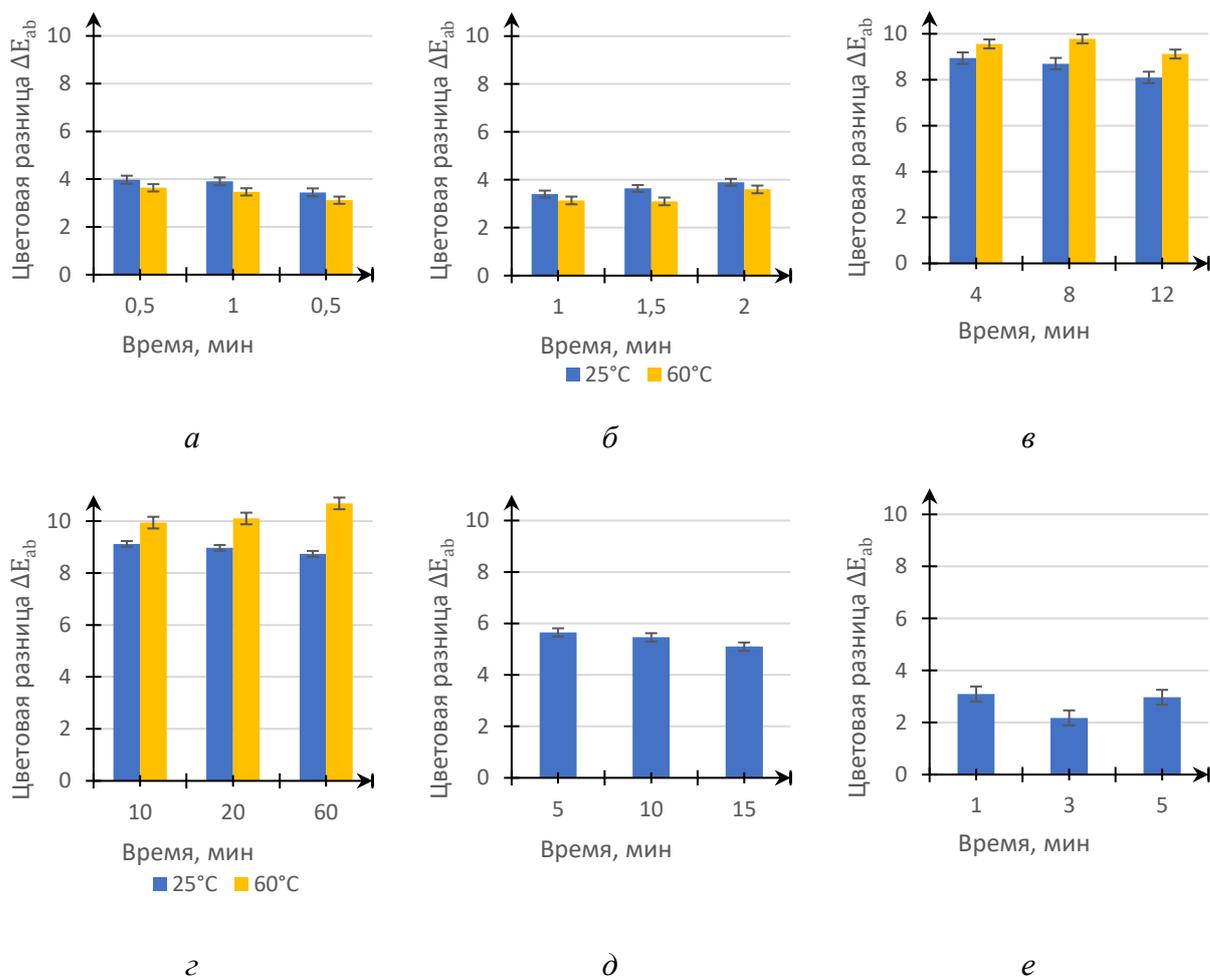


Рисунок 33 — Анализ цветовой разницы ( $\Delta E_{ab}$ ) латунных покрытий в зависимости от времени воздействия: *а* — раствора №1, *б* — раствора №2, *в* — раствора №3, *г* — раствора №4, *д* — раствора №5, *е* — раствора №6

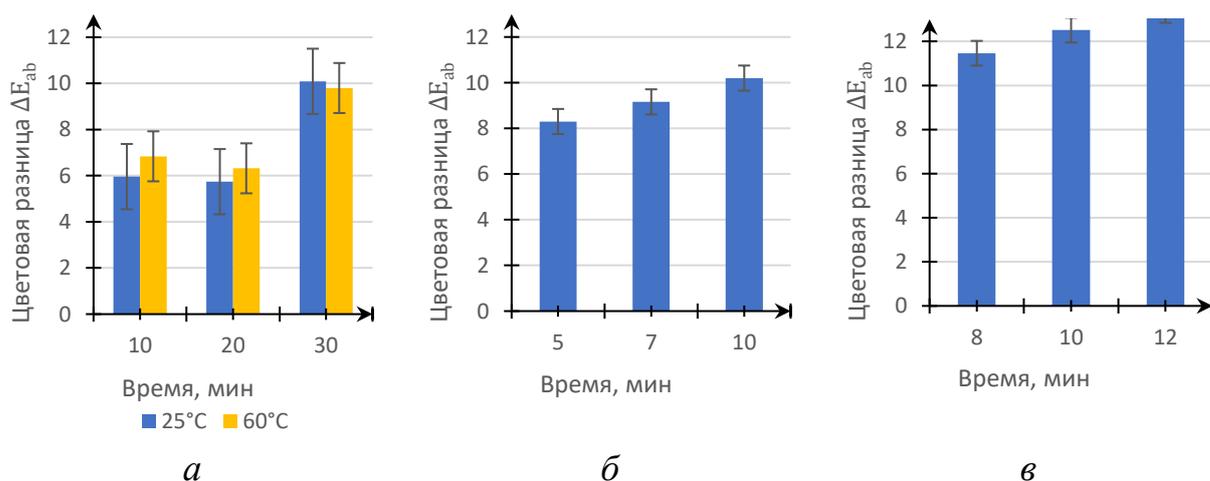


Рисунок 34 — Анализ цветовой разницы ( $\Delta E_{ab}$ ) алюминиевых покрытий в зависимости от времени воздействия: *а* — раствора №7, *б* — раствора №8, *в* — раствора №9

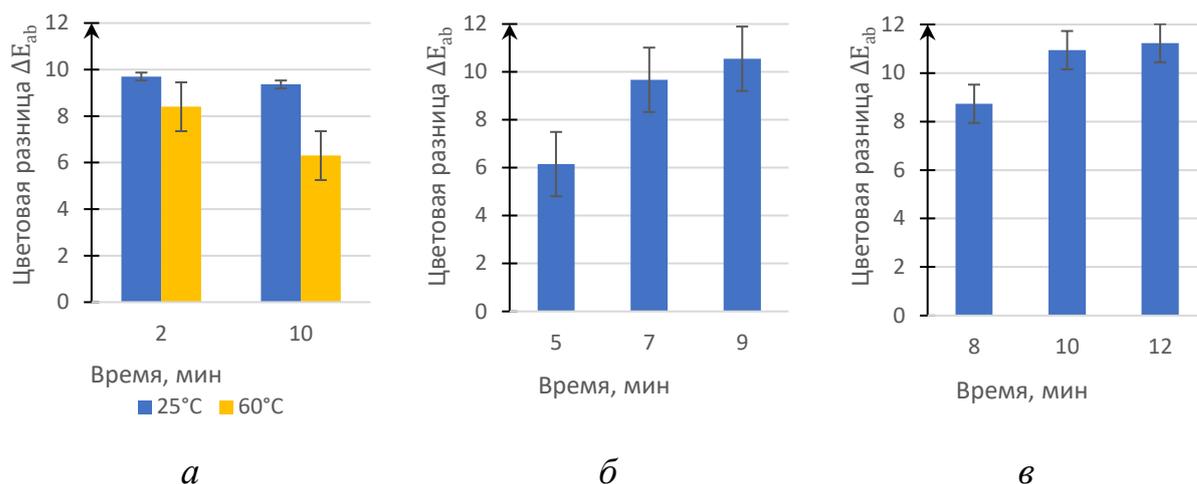
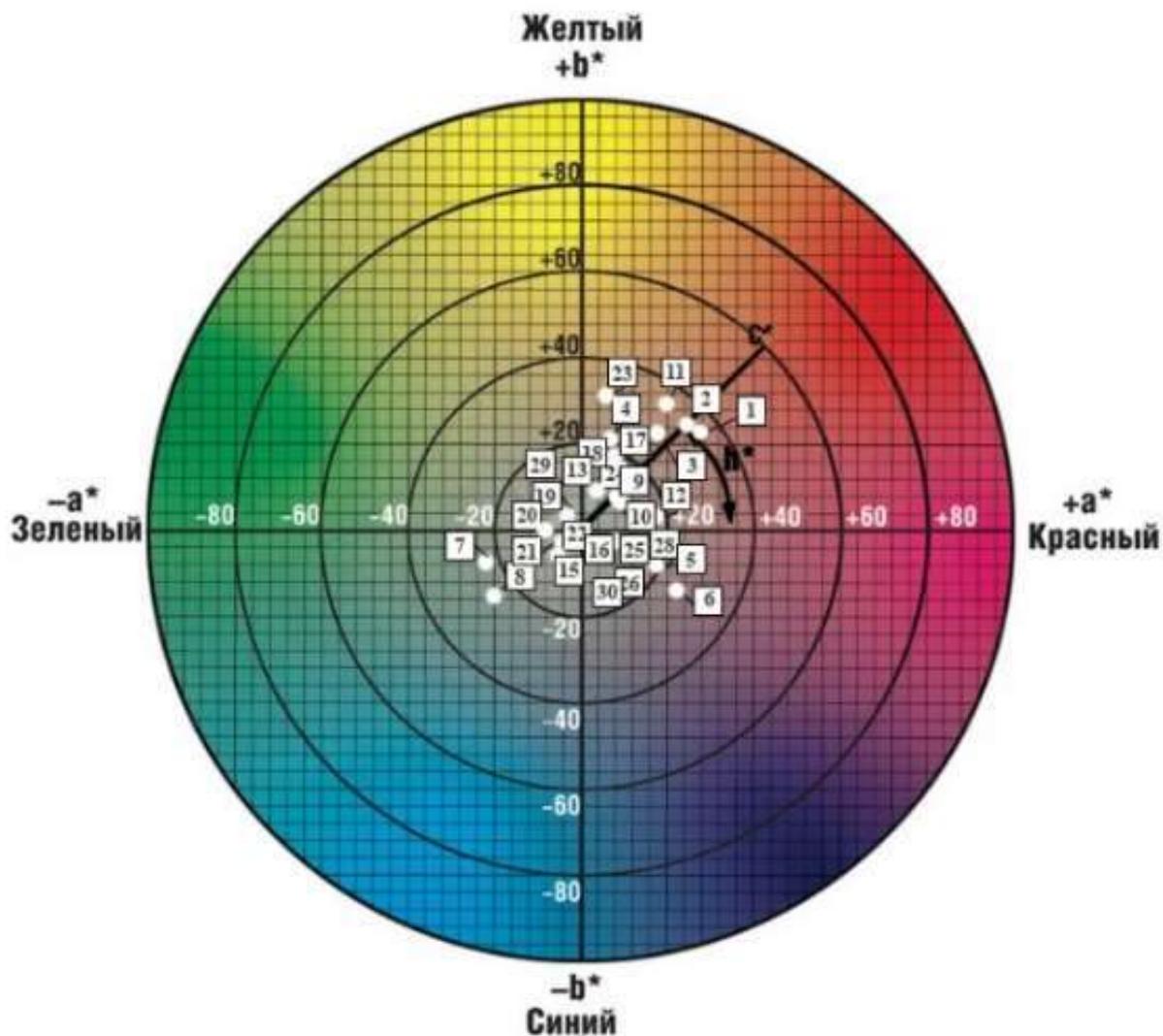


Рисунок 34 — Анализ цветовой разницы ( $\Delta E_{ab}$ ) цинковых покрытий в зависимости от времени воздействия: *a* — раствора №10, *б* — раствора №11, *в* — раствора №12

Анализ результатов исследования показал влияние химически активных составов на цвет образцов в зависимости от шероховатости ХГДН покрытий. По результатам исследования был построен цветовой график с координатами цветности напыленных покрытий, который представлен на рисунке 35.

Из цветового графика видно, что тонирование химически активные растворами позволяет увеличить колористическую гамму цветов: на напыленном слое из меди от светло-коричневого до фиолетово-коричневого, от бледно-зеленого до ярко-бирюзового; на напыленном слое из латуни от светло-коричневого – до темно-коричневого, от светло-зеленого до сине-зеленого; на напыленном слое из алюминия от бронзового до золотистого, на напыленном слое из цинка – от бледно фиолетового до бронзового.

Таким образом, применение химически активных составов позволило расширить гамму цветов и оттенков ХГДН покрытий, что способствует улучшению их декоративных свойств.



- 1, 2 Раствор полисульфида калия Ra-1-2 мкм, 0,1-0,2 мкм  
 3, 4 Раствор нитрата серебра (I) Ra-1-2 мкм, 0,1-0,2 мкм  
 5, 6 Раствор сульфата меди, гидроксида натрия и лимонной кислоты Ra-1-2 мкм, 0,1-0,2 мкм  
 7, 8 Раствор карбоната аммония и хлорида аммония Ra-1-2 мкм, 0,1-0,2 мкм  
 9, 10 Раствор сульфата натрия, ацетата меди и сульфата меди Ra-1-2 мкм, 0,1-0,2 мкм  
 11, 12 Раствор полисульфида калия Ra-3 мкм, 0,1-0,3 мкм  
 13, 14 Раствор сульфата натрия, ацетата меди и сульфата меди (II) Ra-3 мкм, 0,1-0,3 мкм  
 15, 16 Раствор карбоната аммония и хлорида аммония Ra-3 мкм, 0,1-0,3 мкм  
 17, 18 Раствор сульфата натрия, ацетата меди и сульфата меди Ra-3 мкм, 0,1-0,3 мкм  
 19, 20 Раствор ацетата кобальта и перманганата калия Ra-1,5-2,9 мкм, 0,1-0,2 мкм  
 21, 22 Раствор ортофосфорной кислоты, фторида калия и оксида хрома Ra-1,5-2,9 мкм, 0,1-0,2 мкм  
 23, 24 Раствор оксида хрома и кремнефтористого натрия Ra-1,5-2,9 мкм, 0,1-0,2 мкм  
 25, 26 Раствор калий-натрия виннокислого, гидроксида натрия и сульфата меди (II) Ra-1-2,5 мкм, 0,2 мкм  
 27, 28 Раствор ацетата меди и винной кислоты Ra-1-2,5 мкм, 0,2 мкм  
 29, 30 Раствор сульфата никеля (II) и хлорида аммония 1-2,5 мкм, 0,2 мкм

Рисунок 35 — Цветовой график с координатами цветности напыленных тонированных покрытий

### **2.3 Экспертная оценка декоративности напыленных тонированных покрытий**

Оценка декоративности определяет эксплуатационные возможности художественных изделий из металла с защитно-декоративными покрытиями, их стоимость и художественную выразительность. Существуют методические указания по оценке декоративности, разработанные ВНИИПИ стромсырье в 1973 г. Их применяют для оценки декоративности облицовочных и строительных камней. Для оценки декоративности металлических покрытий в настоящее время отсутствует общепринятый стандарт и ГОСТ.

При анализе потребительских требований к изделиям из металла были выявлены основные эстетические критерии оценки по цвету получаемых покрытий. Цвет характеризуется рядом параметров, при оценке которых выставляется определенное количество баллов. Показатель в баллах формируется путем опроса группы экспертов.

При необходимости выбора лучшего из множества вариантов экспертные требования находят широкое применение. Если показатели качества объектов не имеют числовой меры, то экспертные методы являются основным инструментом оценивания качества продукции [81]. Экспертная оценка производится с точки зрения потребительских качеств изделия и рассматривается как совокупность мнений разных потребителей продукции. Эксперты были отобраны из практикующих специалистов в области художественной обработки металлов и реставрации предметов средового дизайна, обладающие опытом оценки объекта и его критического анализа. Оценка производилась методом органолептического анализа.

Осуществление оценки декоративности напыленных покрытий производили исходя из меры соответствия цветов покрытий, применяемых в художественном литье, цветам тонированных покрытий, а также индивидуальным предпочтениям экспертов.

Образцы для оценки были представлены в виде металлических пластинок с напыленным слоем ХГДН покрытия и тонированным химически активными составами при определенных технологических условиях. Образцы были представлены группами в соответствии с металлом покрытия: медные, латунные, алюминиевые и цинковые. Оценка каждого покрытия производилась по параметру цвет, имеющим признаки: цветность, насыщенность, сложность, светлота, цветовое предпочтение, тепло-холодность, однородность. Шкала оценки декоративных свойств тонированных ХГДН покрытий представлена в таблице 16.

Таблица 16 — Шкала оценки декоративности тонированных ХГДН покрытий

Основной параметр декоративности	Признак декоративности	Характеристика признака	Оценка в баллах	Примечание
Цвет	Цветность	1.Хроматические цвета	4-5	Желтый, красный, синий, оранжевый, фиолетовый, зеленый и их оттенки
		2.Ахроматические цвета	2-3	Черный, черно-серый, темно-серый, светло-серый, серый
	Насыщенность	1.Интенсивно насыщенный	5-6	Использование признака для хроматических цветов: интенсивно насыщенный – бирюзовый, средненасыщенный – бирюзово-серый, слабонасыщенный – бледно-бирюзовый. Использование признака для ахроматических цветов: ненасыщенный – цвет с едва уловимым тоном или оттенком.
		2.Средненасыщенный	4-5	
		3. Слабонасыщенный	2-3	
		4. Ненасыщенный	1-2	
Сложность	1.Сложные	4-5	Пурпурный, желтый, голубой и оттенки	
	2.Простые	2-3	Синий, зеленый, красный и оттенки	

Окончание таблицы 16

	Светлота (контрастность)	1.Черные, бело-серые 2.Светло-серые, среднесерые 3.Темно-серые, черно- серые	3-4 1-2 0-1	Признак преимущественно для ахроматического ряда оценок. Для хроматических используется обобщенная визуальная оценка светлоты покрытия
	Цветовое предпочтение (уникальность, частота встречаемости)	1.Уникальные	5-6	Редко встречающиеся в практике декоративной обработки металлов
		2.Сравнительно редко встречающиеся	3-4	Цвета покрытий, характерные для металлов, но редко используемые на практике
		3.Рядовые	1-2	Часто встречающиеся на практике цвета
Тепло-холодность	1.Теплые 2.Холодные	4-5 2-3	Характеристика по температурному ощущению. Желто-красные – теплые, сине-зеленые - холодные	
Однородность	1.Однородное 2.Неоднородное	4-5 2-3	ХГДН покрытия без механической обработки после напыления более однородные при тонирования. Шлифованные и полированные неоднородны, ввиду технологических параметров обработки	

Главным параметром декоративности был выделен цвет. Представленные образцы с ХГДН покрытиями из меди, латуни, алюминия и цинка были обработаны химически активными составами для расширения цветовой гаммы покрытий методом тонирования.

Выявлены семь основных признаков оценки декоративности по параметру цвет: цветность, насыщенность, сложность, светлота (контрастность), цветовое предпочтение (уникальность, частота встречаемости), тепло-холодность и однородность.

Цветность определяется принадлежностью к хроматическим или ахроматическим цветам. Хроматическими считаются все цвета и их оттенки, кроме черных и белых. Ахроматическими – черные, серо-черные, бело-серые и др.

Насыщенностью характеризуется степень интенсивности цвета, по сравнению с серым. Использование признака для покрытий интенсивно насыщенных, средненасыщенных, слабонасыщенных и ненасыщенных. Определяется интенсивностью тона или оттенка преобладающего цвета покрытия.

Сложность цвета определяется методом смешивания основных цветов (красный, синий, желтый) и дополнительных (оранжевый, зеленый, фиолетовый). Также сложность формируется глубоким, нестандартным для данного покрытия оттенком.

Светлота (контрастность) формируется преобладанием светлых тонов в оттенках и цветах. Преимущественно определяется для хроматических цветов.

Цветовое предпочтение характеризуется субъективной оценкой одного конкретного эксперта. Влияние на предпочтения оказывают мода на цвет в данный промежуток времени и вкус эксперта.

Тепло-холодность - температурное ощущение цвета. Принято, что красно-желтые оттенки и цвета считаются теплыми, а сине-зеленые – холодные. На тонированных покрытиях существенную роль играют оттенки. Светлые оттенки и цвета считаются холодными, а темные – теплыми.

Однородность – равномерное распределение цвета по покрытию. Полное и однородное покрытие считается однородным, пятна и разводы – неоднородным. Технологические параметры напыления позволяют получать однородные шероховатые поверхности, при нанесении растворов на них получают ровные по цвету слои.

В результате методом органолептической оценки были получены качественные характеристики декорированных ХГДН покрытий. Оценку

декоративности проводили методом Делфи (метод экспертных оценок). Результаты обрабатывались, используя методы математической статистики.

Необходимо учитывать, что различные мнения экспертов обуславливаются противоположностью взглядов и оказывают существенное различие в оценках. Большинство баллов могут мало отличаться между собой, либо показывать кардинально противоположные результаты. При оценке одного параметра по нескольким признакам возникает проблема, определяемая как «безразличие» эксперта, что означает нейтральное отношение эксперта к качеству изделий.

Мерой согласования экспертов служит коэффициент конкордации  $W$ , значения которого всегда находятся в пределах  $0 \leq W \leq 1$ . Это означает, что при единогласной оценке всех экспертов значения  $W = 1$ , при несогласованности мнений  $W = 0$ .

Для определения коэффициента конкордации при отсутствии связных рангов используется формула (6):

$$W = \frac{12 \sum_{j=1}^n (S_j - S)^2}{m^2 n (n^2 - 1)} \quad (6)$$

где  $m$  – количество экспертов,

$n$  – количество признаков для оценки

$$S_j - \text{ранг } j\text{-го признака, } S_j = \sum_{i=1}^m R_{ij},$$

где  $R_{ij}$  – ранг  $j$ -го признака поставленный  $i$ -м экспертом,

$S$  – средняя сумма рангов для одного объекта;

При наличии связных рангов используется формула (7)

$$W = \frac{12 \sum_{j=1}^n (S_j - S)^2}{m^2 n (n^2 - 1) - m \sum_{i=1}^m T_i} \quad (7)$$

где  $T_i$  – поправочные коэффициенты,  $T_i = \sum_{l=1}^{k_i} n_{il} (n_{il}^2 - 1)$

$k_i$  – выделенное  $i$ -м экспертом число уровней,

$n_{il}$  – число элементов, которые  $i$ -м экспертом отнесены к  $l$ -му уровню.

$l=1,2,\dots,k_i$ .

Чем ближе это значение к 0, тем согласованность считается более низкой. При величине данного коэффициента менее 0,3 мнения экспертов считаются несогласованными. Средний коэффициент конкордации по данным разработанных таблиц, приведенных в Приложении Г, по оценке декоративности покрытия равен 0,7. Результат исследования показал высокую согласованность мнений экспертов. Оценка декоративности ХГДН покрытий с последующим тонированием была оценена по параметру цвет. Полученные коэффициенты имеют важное значение, что подтверждает оправданность технологии декоративного тонирования исследуемых покрытий.

#### **2.4 Влияние процесса напыления покрытия на прочность сцепления**

Известно [82], что коррозионная стойкость покрытий в значительной степени определяется не только природой напыляемого материала, но и его адгезионными свойствами. Исследование адгезионной прочности соединений, полученных методом холодного газодинамического напыления (ХГДН) на чугунную и бронзовую основы дает возможности к проектированию надежного и коррозионно устойчивого покрытия для предметов среднего дизайна. Способ прогнозирования адгезионной прочности защитно-декоративного покрытия является важным инструментом для инженеров-дизайнеров при изучении влияния отдельных технологических параметров при холодном газодинамическом напылении.

Исследование основных закономерностей формирования покрытий методом ХГДН на объектах дизайна из металла требует проведения цикла экспериментов по изучению взаимодействия потока частиц с подложкой. Частицы при высоком ускорении воздействуют на подложку с высокой кинетической энергией, вследствие чего испытывают интенсивную

деформацию. Эта интенсивная пластическая деформация частиц и значительное количество локализованного тепла при ударе приводят к механическому и металлургическому связыванию с подложкой [83].

Определение оптимальной температуры нагрева, выбор материала и способа обработки подложки обеспечивают максимальную прочность сцепления при заданных технологических условиях. Температура нагрева поверхности существенно влияет на адгезионную прочность покрытия. Кроме того, качество предварительно обработанной поверхности является одним из факторов, обеспечивающим прочность сцепления покрытия с подложкой [84].

Зависимости влияния температуры нагрева образца и шероховатости поверхности позволяют максимально точно прогнозировать прочность сцепления [85].

Задачей исследования является определение изменения адгезионных свойств в зависимости от предварительной обработки поверхности и температурных параметров подложки.

При количественной оценке прочностных свойств использовался штифтовый метод [10].

Анализ адгезионных свойств проводился на основах из чугуна и бронзы с напылением медного С-01-01, латунного CZ-70-21, цинкового Z-00-11, никелевого N3-00-02 и алюминиевого покрытиях А-30-01, нанесенных с расходом порошка 0,4 – 0,5 г/с и давлением воздуха 0,5 МПа.

В качестве изменяемых параметров была выбрана температура подложки и шероховатость исходной поверхности.

Прочность сцепления покрытий с подложкой существенно зависит от температуры напыления. Это связано с повышением энергии твердых и пластичных частиц и их соударением с подложкой. Как было доказано [86] при повышении температуры напыления от 180 до 540° С прочность сцепления уменьшается, что не является благоприятным условием для получения необходимых свойств покрытий. С целью оптимизации процесса

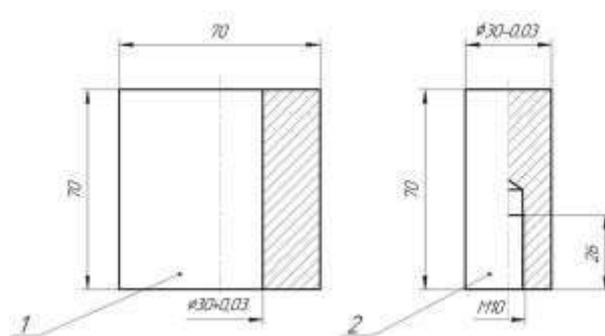
напыления выбраны режимы с нагревом подложки до 200°C, обеспечивающие требуемый уровень адгезии при газодинамическом напылении покрытий.

При отработке технологии нанесения декоративных покрытий на образцы из чугуна и бронзы был проведен цикл специальных исследований по измерению адгезионно-когезионных свойств покрытий с предварительной подготовкой поверхности разной шероховатости.

Для проведения прочностных испытаний были изготовлены штифты и матрица как показано на рисунке 36, а, б), имеющие цилиндрическую форму.



а



б

Рисунок 36 — Образцы для испытаний: а — штифты из чугуна и матрица для испытаний, б — чертеж, где 1 – матрица, 2 – штифт

Измерение шероховатости поверхности образцов производилось щуповым методом по стандартным методикам с помощью профилометра модели Mitutoyo SurfTest SJ-210. Для выявления средних значений шероховатости на каждом образце показания снимали пятикратно. Результаты измерений представлены в таблице 17.

Напыление производилось на вращающиеся заготовки. Образцы были закреплены в самоцентрирующемся патроне, который через вал сообщался с червячным редуктором.

Вращение передавалось от коллектора двигателя с регулятором частоты вращения как показано на рисунке 37.

Посредством непрерывного вращения со скоростью 3 об/мин. производилось напыление слоя металлических покрытий толщиной ~3 мм.

Таблица 17 — Измерения шероховатости исходных поверхностей

Номер образца	Способ обработки поверхности	Измерение 1, Ra1, мкм	Измерение 2, Ra2, мкм	Измерение 3, Ra3, мкм	Измерение 4, Ra4, мкм	Измерение 5, Ra5, мкм	Среднее значение, Ra <sub>ср</sub> , мкм
СЧ-15							
1	Пескоструйная обработка карбид кремния М28	3,220	2,693	2,249	2,565	2,412	<b>2,627</b>
2	Пескоструйная обработка карбид кремния М50	3,257	5,748	2,663	4,649	3,987	<b>4,060</b>
3	Пескоструйная обработка карбид кремния М80	2,610	4,242	5,281	3,269	2,955	<b>3,671</b>
4	Фрезерование	6,694	6,876	7,625	9,070	8,174	<b>7,687</b>
БРОЦС5-5-5							
5	Пескоструйная обработка карбид кремния М28	1,856	2,058	2,1	3,896	2,465	<b>2,475</b>
6	Пескоструйная обработка карбид кремния М50	3,495	4,258	3,192	3,786	4,592	<b>3,107</b>
7	Пескоструйная обработка карбид кремния М80	5,862	5,236	4,873	6,549	4,625	<b>5,429</b>
8	Фрезерование	6,985	7,562	7,895	8,346	9,925	<b>8,142</b>

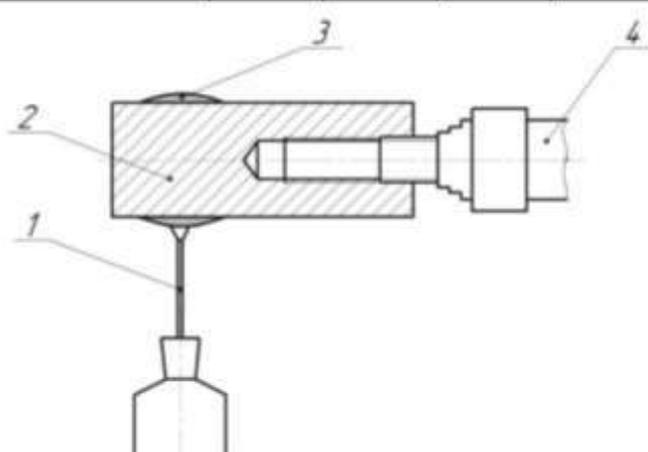


Рисунок 37 — Схема напыления образцов: 1- сопло Димет-403, 2 - образец, 3 - покрытие, 4 – выходной вал червячного редуктора.

Для придания кольцевой формы области напыления на штифте использовалась токарная обработка.

Для измерения прочности готовый образец устанавливался в матрице на испытательной машине УММ-5. Нагружение производилось по схеме, как показано на рисунке 38, до отделения покрытия от основы с последующей фиксацией разрушающего усилия.

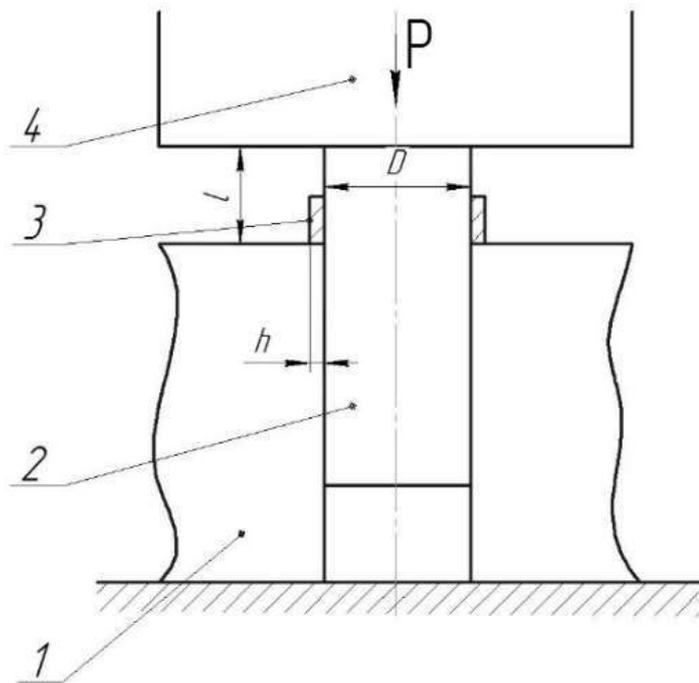


Рисунок 38 — Схема нагружения образцов: 1 – матрица, 2 – штифт, 3 – покрытие, 4 – пресс,  $l$  – длина участка с покрытием;  $h$  – толщина покрытия;  $P$  – сила;  $D$  – диаметр штифта

При оценке прочности соединения необходимо учитывать сложный характер напряженного состояния, возникающего в элементах под нагрузкой. В данном эксперименте предполагается принимать границу взаимодействия подложки с напыленным слоем как паяное соединение. Прочность паяного соединения определяется, прежде всего, особенностями напряженного состояния в паяном шве [85]. Напряжения в контактном шве не превышают предела упругости припоя, тогда для паяного соединения можно использовать данные такие же как для клеевых и адгезионных соединений (в пределах упругости).

Для увеличения прочности сцепления были проведены эксперименты на подогретой подложке. Температура подогрева подложек составляла 100 и 200 °С.

Предел прочности  $\tau$  МПа (кгс/мм<sup>2</sup>) на срез вычислялось по формуле (8):

$$\tau = \frac{P_{max}}{F_n}, \quad (8)$$

где  $P_{max}$  - максимальная разрушающая нагрузка, Н (кгс);

$F_n$  – площадь напыленного слоя, мм<sup>2</sup>.

Результаты измерений представлены в таблице 18.

Таблица 18 — Результаты измерения прочности сцепления покрытия в зависимости от материала и метода подготовки поверхности

№ п/п	Материал покрытия	Способ обработки основы	СЧ15		БРОЦС5-5-5	
			Подогрев образца, °t	Предел прочности, МПа	Подогрев образца, °t	Предел прочности, МПа
1	С-01-00	Пескоструйная обработка карбид кремния М28	25	27,6	25	40,3
2			100	30,8	100	46,1
3			200	35,4	200	50,4
4	СZ-70-21		25	20,5	25	45,9
5			100	26,4	100	49,1
6			200	28,9	200	51,7
7	Z-00-11		25	15	25	12,8
8			100	20,8	100	21,7
9			200	26,7	200	27,5
10	N3-00-02		25	31,9	25	40,1
11			100	36,3	100	58,4
12			200	40,9	200	63,9
13	A-30-10		25	21,3	25	32,6
14			100	29,8	100	44,9
15			200	30,1	200	57,1
16	С-01-00	Пескоструйная обработка карбид кремния М50	25	30,8	25	42,1
17			100	32,4	100	47,4
18			200	37,7	200	51,9
19	СZ-70-21		25	21,4	25	46,1
20			100	28,7	100	50,8
21			200	30,9	200	52,6
22	Z-00-11		25	16,9	25	14,1
23			100	20,4	100	24,6
24			200	27,9	200	28,4
25	N3-00-02		25	32,9	25	47,6
26			100	36,7	100	63,8
27			200	40,4	200	65,4
28	A-30-10		25	24	25	37,61
29			100	30,8	100	49,8

№ п/п	Материал покрытия	Способ обработки основы	СЧ15		БРОЦС5-5-5		
			Подогрев образца, °t	Предел прочности, МПа	Подогрев образца, °t	Предел прочности, МПа	
30			200	32,6	200	60,4	
31	С-01-00	Пескоструйная обработка карбид кремния М80	25	33,1	25	44,9	
32			100	35,4	100	47,8	
33			200	39,8	200	52,4	
34	СZ-70-21		25	25,9	25	47,2	
35			150	30,1	100	51,4	
36			200	32,7	200	54,8	
37	Z-00-11		25	17,2	25	14,4	
38			100	21,9	100	25,8	
39			200	29,1	200	32,6	
40	N3-00-02		25	34,8	25	55,4	
41			100	39,4	100	64,9	
42			200	43,2	200	66,8	
43	A-30-10		25	27,4	25	40,94	
44			100	31,7	100	55,3	
45			200	36,4	200	62,1	
46	С-01-00		Фрезерование	25	35,9	25	46,4
47				100	38,4	100	49,9
48				200	40,7	200	54,1
49	СZ-70-21	25		27,4	25	48,4	
50		100		31,9	100	52,9	
51		200		35,6	200	56,2	
52	Z-00-11	25		18,4	25	15,8	
53		100		24,5	100	26,7	
54		200		30,7	200	35,4	
55	N3-00-02	25		35	25	56,9	
56		100		41,9	100	68,3	
57		200		45,1	200	68,6	
58	A-30-10	25		29,95	25	41,52	
59		100		34,5	100	58,4	
60		200		38,1	200	64,7	

На рисунках 39, а и 40, а показана зависимость прочности покрытия от предварительного подогрева заготовки из чугуна СЧ15 и бронзы БРОЦС5-5-5. Заметно, что увеличение температуры от 25 до 200 °С сопровождается повышением адгезионной прочности сцепления. На рисунке 39, б и 40, б показана зависимость прочности сцепления от механической обработки основы изделия. Используя данные о шероховатости исходной поверхности возможно повышать прочность сцепления покрытия с основой. Полученные результаты показывают возможность повышения прочности сцепления в 1,3-

1,5 раз за счет увеличения температура основы с 25 до 200 °С, а также варьируя значения шероховатости исходной поверхности чугуна от 2,627 до 7,687 мкм, и поверхности бронзы от 2,475 до 8,142 мкм при идентичных параметрах напыления.

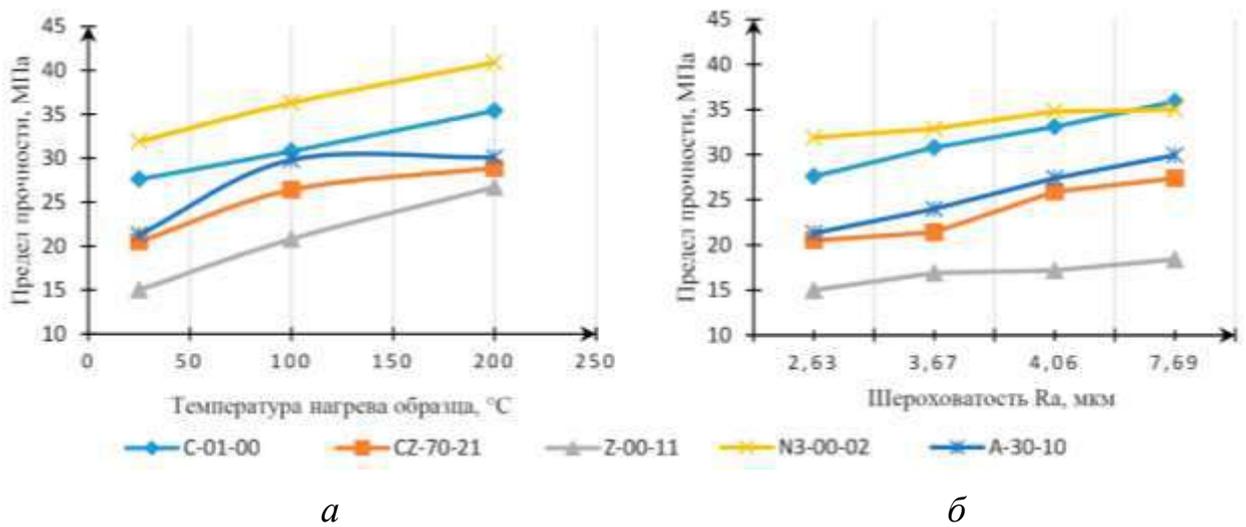


Рисунок 39 — Зависимость прочности сцепления покрытия с основой из чугуна СЧ15: *а* — от температуры нагрева, *б* — от шероховатости поверхности

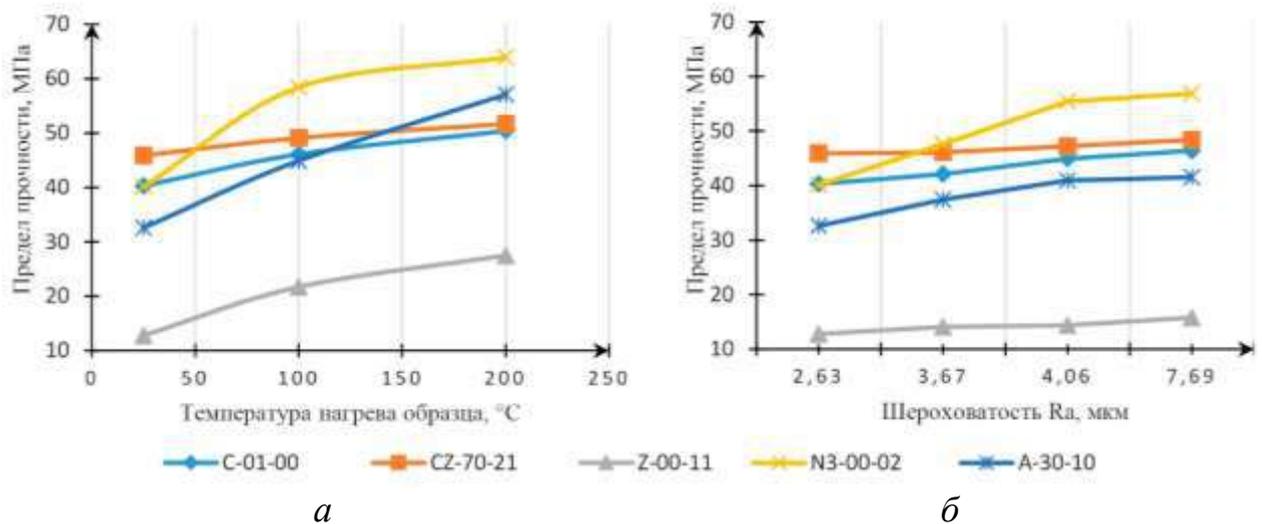


Рисунок 40 — Зависимость прочности сцепления покрытия с основой из бронзы БРОЦ5-5-5: *а* — от температуры нагрева, *б* — от шероховатости поверхности

Таблица 19 — Уравнения регрессии второго порядка описывающие, зависимость предела прочности покрытий с основой из чугуна СЧ15 от температуры нагрева

x	y	Марка порошкового материала	Материал подложки	Уравнения регрессии
Температура нагрева, С°	Предел прочности, МПа	С-01-01	СЧ15	$y = 0,7x^2 + 1,1x + 25,8 R^2 = 1$
		CZ-70-21		$y = -1,7x^2 + 11x + 11,2 R^2 = 1$
		N3-00-02		$y = 0,1x^2 + 4,1x + 27,7 R^2 = 1$
		A-30-01		$y = -0,0006x^2 + 0,1921x + 16,89 R^2 = 1$
		Z-00-01		$y = 0,05x^2 + 5,65x + 9,3 R^2 = 1$
		С-01-01	БРОЦС 5-5-5	$y = -0,75x^2 + 8,05x + 33 R^2 = 1$
		CZ-70-21		$y = -0,3x^2 + 4,1x + 42,1 R^2 = 1$
		N3-00-02		$y = -6,4x^2 + 37,5x + 9 R^2 = 1$
		A-30-01		$y = -0,05x^2 + 12,45x + 20,2 R^2 = 1$
		Z-00-01		$y = -1,55x^2 + 13,55x + 0,8 R^2 = 1$

Таблица 20 — Уравнения регрессии второго порядка описывающие, зависимость предела прочности покрытий с основой из бронзы БРОЦС5-5-5 от шероховатости поверхности

x	y	Марка порошкового материала	Материал подложки	Уравнения регрессии
Шероховатость поверхности, мкм	Предел прочности, МПа	С-01-01	СЧ15	$y = -0,1x^2 + 3,22x + 24,55, R^2 = 0,9974$
		CZ-70-21		$y = 0,15x^2 + 1,77x + 18,25, R^2 = 0,936$
		N3-00-02		$y = -0,2x^2 + 2,12x + 29,85, R^2 = 0,9501$
		A-30-01		$y = -0,0375x^2 + 3,1225x + 18,137, R^2 = 0,9972$
		Z-00-01		$y = -0,175x^2 + 1,925x + 13,375, R^2 = 0,9475$
		С-01-01	БРОЦС 5-5-5	$y = -0,075x^2 + 2,485x + 37,775, R^2 = 0,98$
		CZ-70-21		$y = 0,25x^2 - 0,39x + 46, R^2 = 0,992$
		N3-00-02		$y = -2,75x^2 + 19,07x + 24,2, R^2 = 0,97$
		A-30-01		$y = -1,0575x^2 + 8,3165x + 25,258, R^2 = 0,99$
		Z-00-01		$y = 0,025x^2 + 0,805x + 12,075, R^2 = 0,95$

Построенные регрессионные модели имеют высокую достоверность (коэффициент детерминации  $R^2 = 1$ ).

После осмотра образцов было выявлено, что в результате испытаний на разрывной машине, слой покрытия разрушился по граничным поверхностям, следовательно, необходимо применительно к каждому покрытию фиксировать наибольшее значение прочности как наилучшее показание прочности сцепления.

После всех испытаний на прочность было выявлено, что слой медного и

цинкового покрытия, нанесенного методом ХГДН на основе из чугуна СЧ15 разрушается по граничным поверхностям. По таблице 18 можно сделать вывод, что покрытие цинкового порошка Z-00-11 на чугунную подложку имеет лучшую прочность сцепления, поэтому целесообразно наносить на чугунные отливки сначала цинковое покрытие, а потом медное для придания им эстетических качеств [40].

Полученные результаты показывают возможность повышения прочности сцепления в 1,3-1,5 раз за счет увеличения температура основы с 25° до 200°С, а также варьируя значения шероховатости исходной поверхности чугуна от 2,627 до 7,687 мкм, и поверхности бронзы от 2,475 до 8,142 мкм при идентичных параметрах напыления.

## **2.5 Реализация результатов исследования**

По результатам колористических исследований влияния тонирующих составов на цвет покрытия проведен опыт по созданию декоративно-защитного покрытия на фрагменте городского фонтана. На деталь, отлитую из серого чугуна марки СЧ15, был нанесен порошковый материал марки С-01-01, главный компонент которого составляют частицы меди, как показано на рисунке 41, *а*.

Производительность по массе наносимого покрытия на основе меди составляет 1-6 г/мин, что позволило достаточно эффективно обработать крупный объект и равномерно распределить наносимый материал, по поверхности позволяя уменьшить толщину покрытия. Покрытие меди служит для придания изделию декоративных свойств, имитирующих бронзовое литье, а покрытие цинка обеспечивает коррозионную защиту чугунной отливки. Медные покрытия, создаваемые методами гальваническим, газопламенным или любыми другими обладают повышенной пористостью и не позволяют обеспечить получение покрытия, обладающего достаточными защитными свойствами, поскольку такое покрытие не предотвращает контакт агрессивной

среды с защищаемым объектом, кроме того, из-за наличия пор обладает высокой реакционной поверхностью и относительно быстро разрушается. Покрытие, создаваемое методом ХГДН, позволило получить почти беспористую поверхность за счет эффекта холодного динамического прессования.



*а*



*б*

Рисунок 41 — Нанесение декоративного покрытия на отливку из чугуна: *а* — покрытие отливки из чугуна слоем цинка; *б* — нанесение полисульфида калия на медное покрытие детали фонтана

Для придания изделию эффекта благородной старины и получения более высоких эстетических свойств медное покрытие были обработано химически активным раствором. На деталь для получения коричнево-серого оттенка патины наносился водной раствор полисульфида калия, как показано на рисунке 41, *б*. Окончательный вид отливки представлен на рисунке 42.

При изучении коррозионной стойкости чугунных объектов дизайна, было выявлено, что существующие способы защиты чугунного художественного статуарного литья традиционными лакокрасочными материалами уже не являются достаточно эффективными и не способны в требуемой степени обеспечить долговременную защиту от коррозии,

характер которой в последнее время существенно изменился, в отличие от рассмотренного метода холодного газодинамического напыления.



Рисунок 42 — Деталь фонтана из чугуна с защитно-декоративным ХГДН покрытием из цинка и меди с последующим тонированием под бронзу

1 марта 2020 года указом президента России 44 городам было присвоено звание «Город трудовой доблести» - почётное звание Российской Федерации, установленное федеральным законом «в целях увековечения подвига тружеников тыла во время Великой Отечественной войны 1941—1945 годов». Присваивается городам Российской Федерации, жители которых «внесли значительный вклад в достижение Победы в Великой Отечественной войне 1941—1945 годов, обеспечив бесперебойное производство военной и гражданской продукции на промышленных предприятиях, располагавшихся на территории города, и проявив при этом массовый трудовой героизм и самоотверженность».

Увековечить подвиг тружеников тыла во времена Великой Отечественной войны было решено в виде мемориального комплекса.

Единое архитектурное решение мемориального объекта разработало Российское военно-историческое общество, затем каждый регион, где размещались стелы, мог доработать композицию. Автором дизайн-проекта памятника стал скульптор-монументалист Денис Стритович – известный скульптор, автор более 100 памятников. Окончил МГХПУ имени С. Г. Строганова. Основная тематика его работ – увековечивание героев Великой Отечественной войны. С 2002 года член Московского Союза художников.

Реализация дизайнерской задумки с барельефами на пилонах изначально планировалась с использованием нержавеющей стали. После было принято решение отливать рельефы из бронзы с нанесением на выступающие части слоя никеля. Ни одна технология нанесения покрытий не соответствовала по техническим возможностям данному проекту, кроме ХГДН. Метод холодного газодинамического напыления позволил не только нанести локально слой никеля, но и отполировать его после нанесения до зеркального блеска.

По заказу ООО "Медный Голем" – экспериментальной литейной лаборатории, на основании полученных в диссертационной работе теоретических и практических данных была реализована НИОКТР «Исследование защитно-декоративных свойств металлических покрытий холодного газодинамического напыления на художественных отливках из алюминия и чугуна», номер государственной регистрации АААА-А20-120102690054-4. Затем по результатам данных была осуществлена реализация метода при изготовлении пилонов в некоторых городах. Процесс изготовления показан на рисунке 43.



Рисунок 43 — Напыление слоя никеля на бронзовые литые барельефы.

Магнитогорск среди всех городов, которым было присвоено почетное звание, стал первым, где была открыта такая стела как показано на рисунках 44, 45. Композиция состоит из 17-метровой стелы и шести гранитных плит с ретроспективой трудовых достижений коломненских предприятий в период Великой Отечественной войны. Обелиски внешне напоминают осколки снаряда.

Изображения на стеле и пилонах подобраны совместно с историками и краеведами музея ПАО «ММК» и краеведческого музея Магнитогорска.



Рисунок 44 — Установка стелы «Город трудовой доблести» в г. Магнитогорске



Рисунок 45 — Пилоны с бронзовым барельефом, часть монумента «Город трудовой доблести» в Магнитогорске

Далее в Челябинске на Аллее Славы торжественно открыли стелу в честь присвоения городу звания «Город трудовой доблести».

Монумент украшен барельефами, которые рассказывают о вкладе жителей города в победу в войне, фрагмент показан на рисунке 46. Монумент "Город трудовой доблести" состоит из стелы 14 м высотой из восьми элементов с гранями сложной формы, пилоны, собранные в две гранитные дуги вокруг стелы и изображения из бронзы рабочих танкового завода, врачей и металлургов.



Рисунок 46 — Мемориал «Город трудовой доблести» в Челябинске

В Красноярске в сквере около ДК 1 Мая установили стелу «Красноярск-город трудовой доблести» что показано на рисунке 47.

В Самаре торжественно открыли мемориальный комплекс «Город трудовой доблести», что представлено на рисунке 48. Центральный элемент комплекса – стела из стекла и металла высотой около 26 метров, обрамляют ее информационные пилоны, выполненные в технике графического коллажа.



Рисунок 47 — Открытие стелы «Город трудовой доблести»  
в г. Красноярске

На центральной части композиции — изображения легендарного самолета ИЛ-2 и военного парада 1941 года в Куйбышеве, а на пилонах — информация о памятных датах и основных событиях военных лет.



Рисунок 48 — Открытие стелы «Город трудовой доблести» в г. Самаре

В Чебоксарах стела установлена Российским военно-историческим обществом и администрацией города Чебоксары в самом центре города - в сквере на пересечении пр. Ленина и ул. К. Маркса что показано на рисунке 49.



Рисунок 49 — Открытие стелы «Город трудовой доблести» в г. Чебоксары

Уникальная технология холодного газодинамического напыления дала возможность реализовать идею дизайн-проекта впервые в мире. Мемориальные комплексы на многие годы станут достопримечательностью каждого города. На стеле «Город трудовой доблести» скульпторы изобразили реальных людей с фотографий того времени. Теперь их образы сохранятся в памяти следующих поколений на многие годы, и будут впечатлять жителей на протяжении долгого времени.

## Выводы по главе 2

- для оценки декоративных свойств были выделены параметры покрытия, напрямую влияющие на его визуальное восприятие. Среди этого блеск, цвет поверхности, отражательная способность и величина шероховатости. Эти параметры были рассмотрены и оценены на исследуемых поверхностях;

- установлено влияние шероховатости покрывного слоя объектов среднего дизайна на отражающую способность ХГДН покрытий из меди, латуни, алюминия, цинка и никеля;

- вид графика позволяет нам предполагать, что значения блеска в большей степени подвержены изменениям на фоне изменений шероховатости и

отражательной способности металла. Подбор шероховатости, при выверенной закономерности, позволит прогнозировать и добиваться смоделированного значения блеска с высокой точностью;

– оценка декоративных свойств цвета определяется необходимостью сохранять и поддерживать качественный визуальный облик изделий, при этом не нарушая эксплуатационных параметров;

– удобство методик оценивания позволяет с требуемой точностью проектировать цвет покрытия. По цветовым характеристикам можно судить о состоянии поверхности, оценивать характер влияния внешних факторов на формирование цвета и продолжительность жизни покрытия. Основываясь на этом можно точнее прогнозировать дальнейший срок службы изделия, а также, если покрытие начинает разрушаться, методика позволит проконтролировать восстановление поврежденного участка таким образом, чтоб целостность визуальной составляющей была завершена;

– количественное определение координат цветности дает возможность достоверно определять цвет при проектировании и реставрации изделий с заданными параметрами цвета;

– были опробованы известные рецепты патинирующих и окрашивающих составов, корректируя время выдержки и концентрацию которых, можно добиться различных эффектов на медных, латунных, алюминиевых и цинковых покрытиях, полученных методом холодного газодинамического напыления. Так, становится возможным совместить технологичность изготовления изделий из любого металла и благородные оттенки бронзы в одном художественном изделии, также обеспечив защиту отливки от воздействия агрессивной городской среды;

– в результате работы определены основные технологические параметры цветного тонирования алюминиевых покрытий с целью получения цветовых характеристик, имитирующих латунь и бронзу, используемых при проектировании и реставрации художественных изделий;

– полученные результаты показывают возможность повышения прочности сцепления в 1,3-1,5 раз за счет увеличения температура основы с 25 до 200 °С, а также варьируя значения шероховатости исходной поверхности чугуна от 2,627 до 7,687 мкм, и поверхности бронзы от 2,475 до 8,142 мкм при идентичных параметрах напыления.

– разработаны критерии качественной оценки декоративности напыленных покрытий с последующим тонированием и проведена их экспертная оценка.

## ГЛАВА 3 КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

### 3.1 Открытая пористость покрытий

Коррозионная стойкость покрытия и возможность его применения зависит от его пористости. В связи с этим при оценке защитных свойств покрытий определение их пористости имеет большое значение.

Существуют несколько методов определения пористости защитных и защитно-декоративных покрытий. Пористость ХГДН покрытий была исследована по методике, описанной в ГОСТ 9.304-87 [33]. Метод основывается на измерении массы образцов на воздухе и в дистиллированной воде. Для испытаний были изготовлены образцы из бронзы размером 35×45 мм. На образцы с двух сторон были нанесены покрытия меди (С-01-01), цинка (Z-00-11), алюминия (А-30-01) при температуре потока воздуха 270°С и 450°С и покрытие никеля (N3-00-02) при температуре потока воздуха 360°С и 540°С. Образцы взвешивались в исходном состоянии и после напыления с точностью 0,001 г. Затем образцы вакуумировались при разрежении  $5 \times 10^{-2}$  мм.рт.ст. в течении 40 мин. и пропитывались дистиллированной водой в течении 45 мин. С пропитанных образцов перед взвешиванием фильтрованной бумагой удалялись излишки воды.

Открытая пористость в процентах вычисляется по формуле (9) [33]:

$$P_{\text{откр.}} = \frac{(m_2 - m)\gamma_0}{(m_2 - m_1)\gamma - m_0\gamma_{H_2O}} \times 100, \quad (9)$$

где  $m_0$  – масса образца без покрытия, г;

$m$  – масса сухого образца с покрытием на воздухе, г;

$m_1$  – масса пропитанного образца с покрытием в воде, г;

$m_2$  – масса пропитанного образца с покрытием на воздухе, г;

$\gamma_0$  – плотность материала основы, г/см<sup>3</sup>;

$\gamma_{H_2O}$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>

Повышение температуры напыления покрытия меди с 270 до 450 °С приводит к изменению толщины слоя металла с 130 до 330 мкм, что

практически не оказывает влияния на открытую пористость покрытия, которая составляет 3,92 и 3,99% соответственно. Результаты измерений представлены в таблице 21.

Таблица 21 — Результаты исследования открытой пористости покрытий.

№ п/п	Напыляемый материал	Температура напыления	Толщина покрытия, мкм	Открытая пористость, %
Напыление покрытия в один проход				
1	С-01-01	270	130	3,92
2		450	330	3,99
3	А-30-01	270	250	4,19
4		450	720	5,06
5	Z-00-11	270	180	3,93
6		450	210	4,06
7	N3-00-02	360	80	4,18
8		540	90	4,16
Напыление в три прохода				
9	С-01-01	270	400	4,03
10		450	900	3,99
11	А-30-01	270	830	4,39
12		450	2100	6,72

Из таблицы 21 видно, что увеличение продолжительности напыления сопровождается значительным ростом толщины слоя металла до 400 и 900 мкм, что не практически оказывает влияния на величину открытой пористости (4,03 и 3,99 %)

При напылении цинка на поверхность бронзы изменение температуры потока воздуха также не оказывает существенного влияния на открытую пористость покрытия (3,93 и 4,06%). Повышение температуры напыления покрытия алюминия с 270 до 450 °С сопровождается возрастанием открытой пористости покрытия с 4,19 до 5,06 % при увеличении слоя металла с 250 до 720 мкм. Увеличение продолжительности процесса сопровождается значительным ростом толщины (до 2100 мкм) и открытой пористости покрытия до 6,72%.

Доказано [86], что при увеличении температуры напыления с 180 до 540 °С массовая доля корунда в покрытии возрастает с 31,6 до 38,0 %. Наличие

корунда в структуре рассматривается как наличие пор, поэтому повышение содержания оксида алюминия влияет на величину открытой пористости.

Величина открытой пористости покрытия никеля не зависит от температуры напыления и находится в пределах 4,16 – 4,18 % при повышении температуры напыления с 360 до 540 °С.

### **3.2 Обзор методов проведения коррозионных испытаний**

Коррозионные исследования - это ряд испытаний, которым подвергаются изделия из металла для определения их долговечности в определенных атмосферных условиях. Под термином коррозия понимают разрушение поверхностных слоев металлов в результате электрохимического или химического воздействия. Примерно 80 процентов металлических конструкций эксплуатируется в атмосфере, при этом доля коррозионных потерь составляет около половины от общих потерь металла [83]. Особенно подвержены коррозионному разрушению изделия среднего дизайна из сплавов железа и бронзы.

Более детально основные цели коррозионных испытаний сформулировал Акимов Г. В. [81]. Их можно представить следующим образом:

- установление механизма, по которому протекает коррозионный процесс (электрохимическая коррозия, химическая или смешанная);
- определение активного компонента окружающей среды, который вызывает процесс электрохимической коррозии или химической (пары воды, кислород, углекислый газ и т. п.);
- установление контроля процесса коррозии (если химическая коррозия – смешанный, кинетический или диффузионный; в случае электрохимического разрушения – катодного при основной роли диффузии кислорода и др.);
- определение внешних и внутренних факторов, которые влияют на протекание процессов коррозии и коррозионную стойкость металлов, сплавов

(структура, состав металла и коррозионной среды, внешняя температура, давление, внутренние напряжения и т. д.);

– выбор сплава или металла, который будет отличаться самой высокой коррозионной стойкостью в данных условиях эксплуатации (при этом нужно также учитывать его стоимость, прочностные характеристики и т. п.);

– определение эффективности методов защиты металлов от коррозии (устойчивости защитных покрытий, эффективности ингибирующих добавок, электрохимической защиты и др.);

– сравнение устойчивости разных металлов в одной и той же коррозионной среде, определение коррозионной активности сред, по отношению к металлам или сплавам.

Объекты средового дизайна из металла в наибольшей степени подвержены воздействию атмосферных осадков, что приводит к коррозионному разрушению.

В зависимости от среды, где предполагается размещать объект дизайна, одни и те же металлы могут проявлять различную скорость коррозии. От коррозионной стойкости металлов зависит выбор упрощенных методов коррозионных испытаний. Таким образом, выдвигаются различные требования по коррозионной стойкости к изделиям, расположенным в интерьере и экстерьере. Следовательно, выбор испытания объектов дизайна из металла определяется не коррозионной стойкостью сплавов и металлических покрытий, а условиями, в которых предполагается экспонирование изделия. Поэтому не существует универсального метода коррозионного испытания [88].

Ускоренные методы коррозионных испытаний предполагают сокращение времени исследования, за счет ускорения процесса в лабораторных условиях. Важным условием проведения испытаний является точное воспроизведение атмосферной среды, в которой металл будет находиться, чтобы характер коррозии в лабораторных и естественных условиях был аналогичен.

Атмосферы подразделяются на следующие группы: промышленные, морские, сельские [89]. Исходя из этого, подбираются электролиты для испытания.

В настоящее время атмосфера в крупных промышленных городах существенно изменилась из-за большого содержания агрессивных веществ, таких как промышленные газы ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ). Эти вещества вызывают наибольшую скорость коррозии среди металлов, применяемых в художественном литье.

Известные методы [90] позволяют проводить испытания, которые максимально достоверно характеризуют воздействия атмосферной коррозии на металл [91].

В большинстве случаев для проведения испытаний необходимо иметь специальную аппаратуру, что обуславливает достаточно высокую стоимость испытаний.

Существует ряд требований, которые необходимо соблюдать при ускоренных методах коррозионных испытаний [92]:

- ускорение коррозионного процесса не должны быть результатом изменения его механизма;
- при выборе ускоренного метода испытания нужно учитывать состав и свойства коррозионной среды, в которой будет эксплуатироваться изделия. Нельзя применять один и тот же электролит для имитации всех коррозионных сред;
- ускоренный метод испытания должен учитывать условия работы изделия;
- ускоренные методы испытаний необходимо разрабатывать и выбирать для каждой группы сплавов в отдельности;
- при оценке коррозионной стойкости сплавов и средств противокоррозионной защиты важно правильно выбирать показатель коррозии;

– при выборе метода ускоренного коррозионного испытания необходимо учитывать, что скорость любого коррозионного процесса, протекающего по электрохимическому механизму и зависит от анодной реакции, заключающейся в переходе ионов металла из металлической решетки в электролит и сопровождающейся освобождением электронов, и катодной, заключающийся в ассимиляции освобождающихся при анодной реакции электронов. При выборе метода ускорения процесса, необходимо учитывать данный контролирующий фактор. Если скорость коррозии характеризуется электрохимической реакцией, необходимо ускорять реакцию, которая определяет общую скорость коррозии и является наиболее замедленной;

– метод и режимы испытаний обеспечивают протекание коррозионного процесса с большой скоростью в течение значительной части времени. Одним из способов повышения скорости коррозии является увеличение времени воздействия электролита на металл, что применительно к атмосферной коррозии. Известно [93], что при взаимодействии агрессивной внешней среды с металлическими поверхностями, воздействие электролита на металл ограничено. Увеличение времени выдержки при контакте с поверхностями увеличит эффект и может сократить время испытаний. Поэтому, для ускорения испытаний, имитирующих атмосферные условия, необходимо, чтобы электролит действовал на металлическую поверхность как можно дольше;

– при ускоренных испытаниях не следует чрезмерно ускорять процессы коррозии. Скорость коррозии большинства металлов в основном зависит от свойств образующихся защитных пленок или скорости их разрушения, если они имелись на поверхности металла до испытания. В естественных условиях для возникновения защитных слоев или их разрушения требуется длительное время, поэтому значительное сокращение времени испытания за счет увеличения агрессивности среды может привести к изменению характера процесса, свойств продуктов коррозии и их распределения по поверхности;

– ускоренные лабораторные испытания следует по возможности использовать для получения сравнительных данных [94]. При выборе защитного покрытия, необходимо учитывать ряд факторов, таких как особенности эксплуатационной среды, природа и возможный метод нанесения покровных пленок, природа и способ формирования покрытия. Особенно важен дифференцированный, учитывающий все технико-экономические показатели подход к определению вида и толщины защитных покрытий при создании художественных изделий [95].

### **3.3 Метод и оборудование для ускоренного коррозионного испытания в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента**

Для определения коррозионных показателей серого чугуна и бронзы, а также покрытий, нанесенных на них, в городской атмосфере проводятся ускоренные испытания в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента [96].

Целью испытаний является получение практических данных в лабораторных условиях за наименьший промежуток времени, позволяющих оценить коррозионное поведение исследуемых материалов в условиях промышленного района.

Сущность метода заключается в ускорение коррозионного процесса посредством введения в атмосферу коррозионно-активного агента. Так как наличие частиц солей и газов приводит к значительному увеличению коррозии металлов, за счет увеличенного доступа кислорода создаются благоприятные условия для протекания катодного процесса.

Образцы были изготовлены из чугуна марки СЧ15 и бронзы марки БРОЦС5-5-5 размером 50x50x5 мм. На поверхность напылялись контрастные по цвету покрытия, что определяло одну из эстетических составляющих декоративного покрытия. Также были изготовлены образцы с подложкой из

цинка, алюминия, меди, чтобы определить и сравнить насколько целесообразно применение двухслойных покрытий.

В роли коррозионно-активного агента выступил сернистый ангидрид ( $\text{SO}_2$ ). Данный выбор обуславливается тем, то  $\text{SO}_2$  при относительно положительном потенциале может восстанавливаться на большинстве металлов, применяемых в художественном литье, принимая, таким образом, непосредственное участие в процессе катодной деполяризации. Кроме того, следует учитывать, что сернистый газ обладает в 1300 раз большей растворимостью в воде, чем кислород. Поэтому даже при значительном содержании сернистого газа в воздухе концентрация его в электролите может стать соизмеримой с концентрацией кислорода, считающегося основным катодным деполяризатором. Так же использование  $\text{SO}_2$  оправдывается при имитации условий промышленного района, поскольку он в том или ином количестве содержится в подобных атмосферах.

Испытания проводили в упрощенном приборе, представленном на рисунке 50, собранном по примеру прибора З. А. Иофа.



Рисунок 50 — Прибор для проведения испытаний в атмосфере с постоянной влажностью, содержащий сернистый ангидрид, где: 1 — пробка; 2 — дозатор; 3 — раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 4 — кран; 5 — эксикатор; 6 — подставка с образцами; 7 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Испытания коррозионной стойкости проводили над раствором серной кислоты на дне эксикатора, к которому, при повороте крана на  $90^\circ$ , добавляли сернистокислый натрий, поступающий из дозатора. После этого в камере получалась определенная концентрация сернистой кислоты, над раствором которой создавалось определенное парциальное давление сернистого ангидрида. Подвешивали образцы на коррозионностойком неэлектропроводящем материале. Все стыки, зазоры на приборе обрабатывали герметиком.

Сернистый ангидрид - соединение серы с кислородом состава  $\text{SO}_2$ . В нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Молекула имеет угловую форму. Температура плавления  $75,46^\circ\text{C}$ , температура кипения  $10,6^\circ\text{C}$ , плотность газа –  $2,92655\text{ г/л}$ .

Легко сжижается в бесцветную легкоподвижную жидкость при температуре  $25^\circ\text{C}$  и давлении около  $0,5\text{ МПа}$ . Для жидкой формы плотность равна  $1,4619\text{ г/см}^3$  (при  $-10^\circ\text{C}$ ).

Серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) - сильная двухосновная кислота, отвечающая высшей степени окисления серы (+6). При обычных условиях концентрированная серная кислота - тяжёлая маслянистая жидкость без цвета и запаха, с кислым «медным» вкусом.

Реактивная серная кислота имеет плотность  $1,84\text{ г/см}^3$  и содержит около  $95\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Молекулярная масса  $98,08\text{ г/моль}$ . Плотность  $1,836\text{ г/см}^3$ . Чистая  $100\%$  серная кислота (моногидрат) застывает в кристаллическую массу при температуре  $+10^\circ\text{C}$ .

Сернистокислый натрий - неорганическое соединение, соль натрия и сернистой кислоты. Соединение имеет вид бесцветных кристаллов гексагональной сингонии с параметрами:  $a=0,5459\text{ нм}$ ,  $c=0,6160\text{ нм}$ ,  $z=2$ , пространственная группа  $\text{C3}$ . Плотность  $2,633\text{ г/см}^3$ . Растворим в воде, при этом с ростом температуры растворимость сначала растёт (в  $100\text{ г}$  воды):  $14,29$

г (при 0 °С), 26,10 г (при 20 °С), 36,99 г (при 40 °С), дальше падает: 29,20 г (при 80 °С). Предел температуры, после которой начинается уменьшение растворимости и начало кристаллизации — 33,4 °С.

Сернистоокислый натрий использовали с небольшим избытком, вводили в виде водного раствора после того, как поместили в эксикаторе образцы.

Для создания в воздушной атмосфере заданной концентрации SO<sub>2</sub> использовали реакции (36, 37) взаимодействия серной кислоты с сернистоокислым натрием и данные из таблицы 22:



Таблица 22 — Данные для создания заданной концентрации SO<sub>2</sub> [94].

Относительная влажность воздуха, %	96
Нормальность H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2
Концентрация SO <sub>2</sub> в воздухе, %	0,1
Давление SO <sub>2</sub> , 1,3 × 10 <sup>-3</sup> бар (мм рт. ст.)	0,76
Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , г/дм <sup>3</sup>	0,46
Концентрация SO <sub>2</sub> в растворе, г/дм <sup>3</sup>	0,32
Отношение объема камеры к объему раствора H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5

Продолжительность испытаний составила для всех образцов 240 ч.

По окончании программы испытаний образцы промывали в питьевой, затем дистиллированной воде по ГОСТ 6709.

Контрольные образцы хранили в эксикаторе с осушителем. В роли осушителя выступила концентрированная серная кислота.

### **3.4 Метод и оборудование для ускоренного коррозионного испытания при переменном погружении в электролит**

Для определения коррозионных показателей покрытий, нанесенных на образцы, проводились ускоренные испытания при переменном погружении в электролит [90].

Целью испытаний является получение практических данных в лабораторных условиях за наименьший промежуток времени, позволяющих оценить коррозионное поведение отливок из литейных сплавов с ХГДН покрытием в естественных условиях.

Сущность метода заключается в ускорение коррозионного процесса посредством чередования погружения образцов в электролит и последующим извлечением, при котором происходит высушивание на воздухе слоя электролита.

Образцы были изготовлены из основных металлов и сплавов, используемых при создании литых предметов экстерьера – чугун марки СЧ15 и бронза марки БРОЦ5-5-5 размером 50x50x5мм. На поверхность напылялись контрастные по цвету покрытия, что определяло одну из эстетических составляющих декоративного покрытия. Также были изготовлены образцы с подложкой из цинка, алюминия, меди, чтобы определить и сравнить насколько целесообразно применение двухслойных покрытий.

В качестве оборудования была использована специально разработанная установка типа "Штоковое коромысло", общий вид которой представлен на рисунке 51. Технические требования и принцип работы установки приведены в Приложении Д. Установка была специально разработана и выполнена совместно с кафедрой «Автоматизация производственных процессов» в Донском государственном техническом университете.

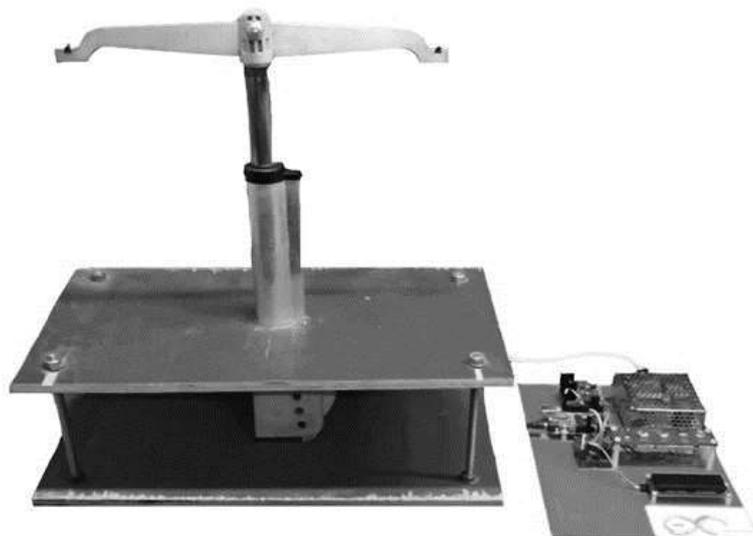


Рисунок 51 — Общий вид экспериментальной установки типа  
«штоковое коромысло»

Система реализовала возможность циклического погружения образцов в электролит. Вес перемещаемых образцов – до 1 кг каждый. Высота перемещения образцов – 200 мм. Время перемещения образцов из крайних положений – не более 60 с. Программируемое время испытаний – 120 ч. или 240 ч. Схема установки с образцами представлена на рисунке 52. Питание установки осуществлялось от сети переменного тока 220 В 50 Гц, потребляемый ток – не более 0,5 А. В установке использовались преобразователи напряжения 220 В – 24 В (для питания привода) и 220 В - 9 В (для питания микроконтроллера).

Время цикла формировалось из времени в погруженном состоянии ( $T_{п}$ ) и времени нахождения образца на воздухе ( $T_{в}$ ). Каждое из времен задавалось отдельно в диапазоне от 1 минуты до 1 часа с помощью ручек на панели управления. Регулировка времен осуществлялась плавно, в диапазоне от минимальных до максимальных значений. Допускалась возможность регулировки времени следующего цикла во время работы установки.

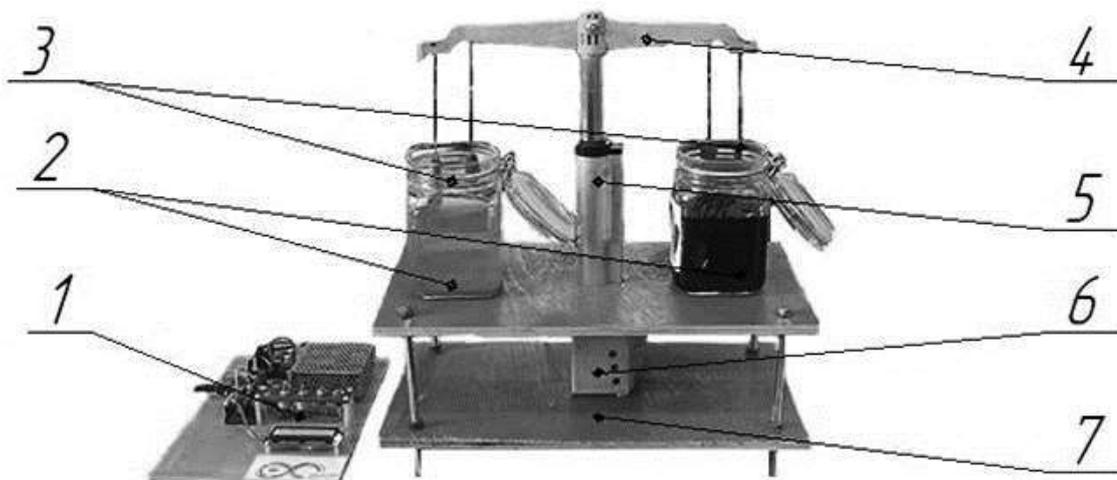


Рисунок 52 — Установка типа «Штоковое коромысло»: 1 – контроллер; 2 – емкость с электролитом; 3 – образцы; 4 – коромысло; 5 – шток привода; 6 – привод; 7 – подставка.

Запуск цикла погружений осуществлялся кнопкой «ПУСК», приостановление цикла погружений – кнопкой «ПАУЗА», остановка цикла погружений – повторным нажатием кнопки «ПУСК». Панель управления представлена на рисунке 53.

На жидкокристаллическом дисплее осуществлялась индикация: заданных величин времени  $T_p$  и  $T_v$  (в минутах), обратный отсчет времени до окончания текущего режима (в минутах), тип текущего режима (символически): погружение, выдержка на воздухе, подъем, опускание, пауза.

Для управления системой использовался микроконтроллер типа Arduino UNO R3. Для управления линейным приводом перемещения образцов использовался драйвер L298N, позволяющий осуществлять реверсивное включение двигателя постоянного тока. Для перемещения образцов использовался линейный привод (актуатор) на основе двигателя постоянного тока и червячно-реечной передачи. Электромеханические характеристики актуатора представлены в таблице 23. Для ограничения перемещений использовались концевые выключатели.

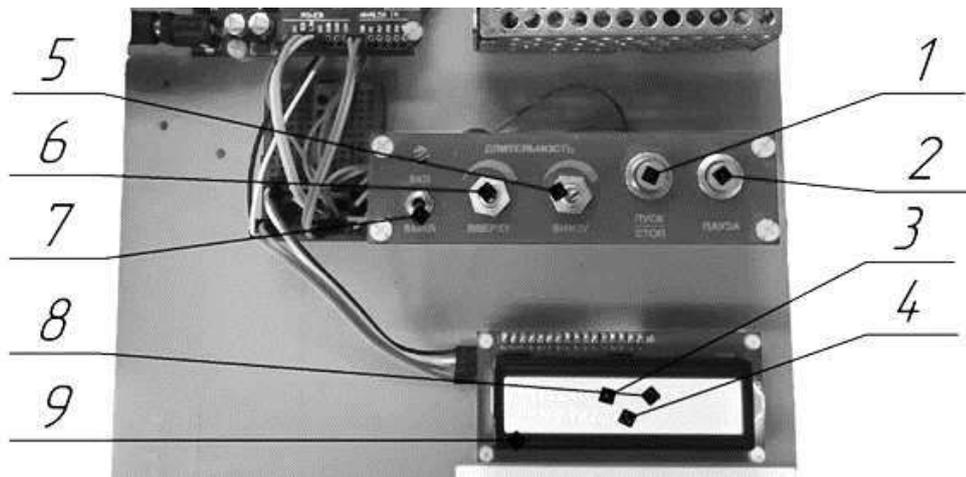


Рисунок 53 — Панель управления: 1 - кнопка «ПУСК»; 2 - кнопка «ПАУЗА»; 3 - время в погруженном состоянии; 4 - время нахождения образца на воздухе; 5 – ручка изменения времени в погруженном состоянии; 6 - ручка изменения нахождения образца на воздухе; 7 – тумблер «ВКЛ\ВЫКЛ»; 8 – тип текущего режима; 9 – жидкокристаллический дисплей.

Для дистанционного управления было разработано мобильное приложение, на основе интерфейса Virtuino, в рамках свободно распространяемой части лицензии, скриншоты экрана представлены на рисунке 54.

Таблица 23 — Электромеханические характеристики актуатора

Наименование параметра	Величина
принцип перемещения штока	телескопический
Усилие, макс.	900 Н
Скорость перемещения штока, макс	10 мм/с
Длина штока	300 мм
Тип двигателя	Двигатель постоянного тока
Напряжение питания двигателя	12 В, постоянный ток
Ток потребления, макс	1 А
Направление перемещения	Реверсивное, изменением полярности напряжение
Конечные выключатели, тип	Нормально разомкнутый

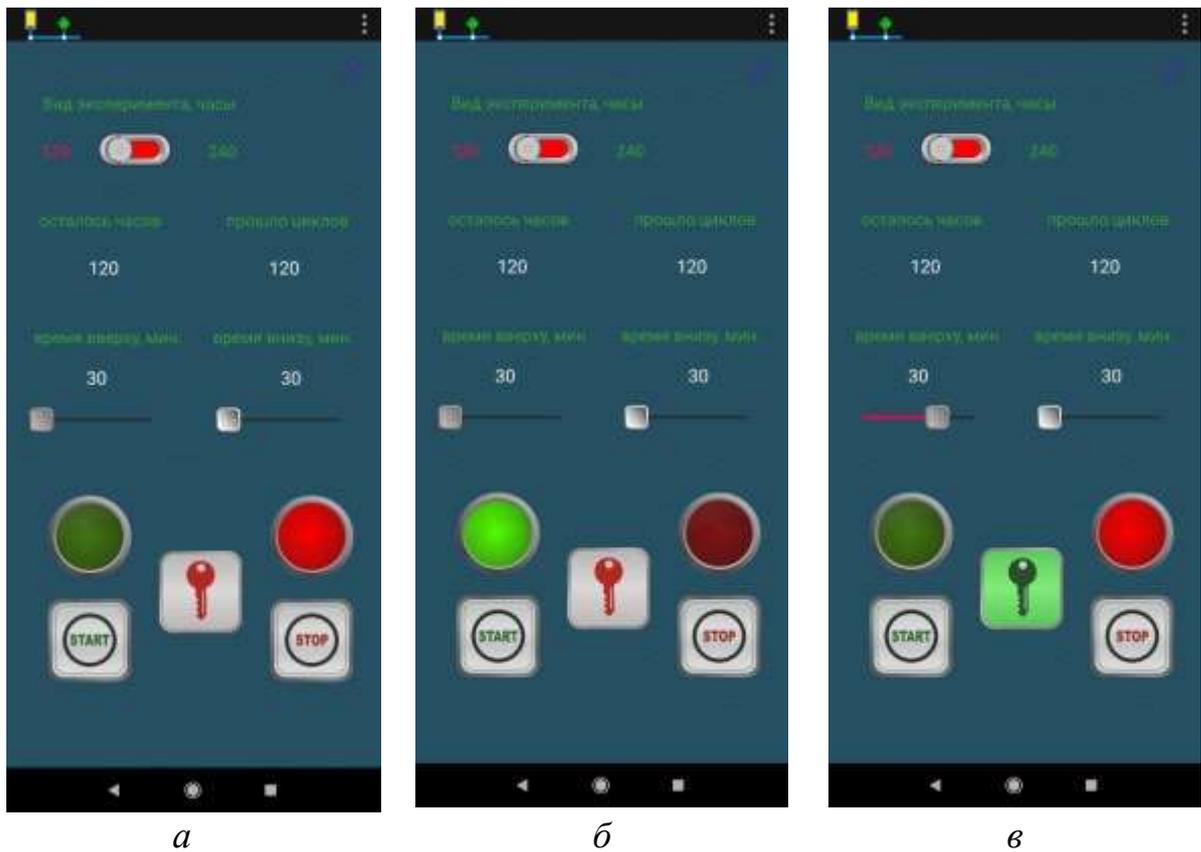


Рисунок 54 — Экраны мобильного приложения управления устройством

Переключатель в верхнем левом углу дублирует переключатель вида экспериментов на панели управления и может устанавливаться в значение «120 часов» (левое, красный цвет) и «240 часов» (правое, зеленый цвет).

Индикаторы следующей строки отображают время, которое осталось до окончания эксперимента, и число циклов, которые выполнены в ходе эксперимента.

Бегунки в средней части экрана позволяют задать время нахождения образца в нижнем положении (левый бегунок) и в верхнем положении (правый бегунок). Заданное время отображается на соответствующих индикаторах.

Лампы следующего уровня отображают режим работы установки. Красная лампа горит в режиме ожидания или конфигурации, зеленая – в режиме эксперимента. Кнопки под ними служат для перевода системы в режим эксперимента (зеленая кнопка «START»), и в режим ожидания (красная кнопка «STOP»).

Кнопка с ключом служит для перевода системы в режим конфигурации. Переход в режим конфигурации возможен только из режима ожидания. По аналогии с управлением с панели устройства, изменение типа эксперимента (120 или 240 часов) и изменение времени нахождения образца на верхнем или нижнем уровнях возможно только в режиме конфигурации, в режиме работы или ожидания изменения заблокированы.

В приложении не реализованы кнопки ручного перемещения штанги. В процессе отладки устройства и программы было выяснено, что временные задержки (лаги) передачи информации по сети от мобильного приложения к устройству достаточно велики и не позволяют точно выставить требуемые уровни. По этой причине выставление уровней должно производиться непосредственно с панели управления устройством.

Система позволила реализовать периодическое вертикальное возвратно – поступательное перемещение корродируемых образцов на расстояние до 250 мм, обеспечивая полное погружение или полное извлечение образцов из электролита.

Путем введения коррозионно-активного агента наблюдалось ускорение коррозионного процесса. За счет повышения доступа кислорода и наличия частиц газов и солей были созданы благоприятные условия для протекания катодного процесса.

В качестве электролитов были выбраны раствор хлористого натрия с концентрацией  $(30 \pm 3)$  г/дм<sup>3</sup> и раствор соляной кислоты с концентрацией  $(50 \pm 3)$  г/дм<sup>3</sup> в дистиллированной воде.

Испытания проводились в помещении с температурой  $(25 \pm 10)$  °С и относительной влажностью 45 – 80 %.

Для воспроизведения результатов испытаний скорость высушивания образцов между смачиваниями должна быть строго задана [96]. Частота смачивания и скорость высушивания выбирались таким образом, чтобы пленка электролита на образцах испарялась частично и оставалась в пределах

30 – 50 мкм. Данное условие обеспечивает протекание процесса коррозии в течение всего времени испытаний:

- продолжительность испытаний – 240 ч.;
- полный цикл – 60 мин.;
- время погружения – 10 мин.;
- время между погружениями – 50 мин.

Указанный режим испытаний рекомендован ASTM (Американское общество испытания материалов) для сплавов черных и цветных металлов.

Подготовка образцов и обработка с последующим хранением производилась по ГОСТ [90]. На рисунке 55 представлена установка с закрепленными образцами над растворами и пультов управления.

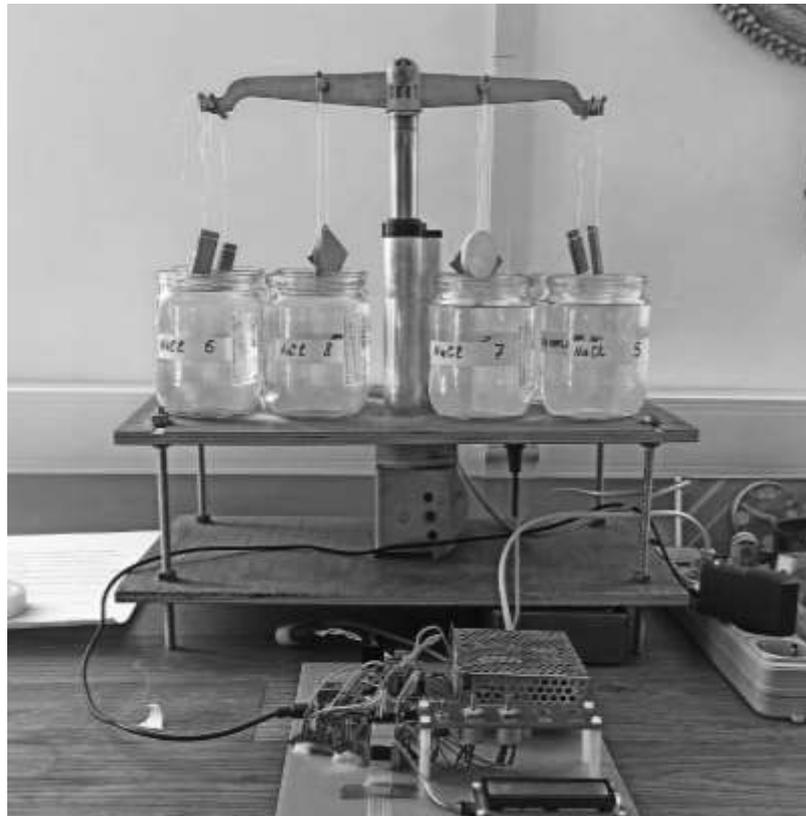


Рисунок 55 — Общий вид установки типа «штоковое коромысло» с пультом управления и образцами для исследования.

По окончании программы испытаний образцы промывались в проточной, затем дистиллированной воде [97].

### 3.5 Результаты коррозионного воздействия и анализ

Для оценивания показателей коррозии и коррозионной стойкости использовался весовой метод [90].

Весовой метод основан на определении изменения массы образцов после воздействия агрессивной среды. При этом определяют прибавку или убыль массы образца. В первом случае после действия агрессивной среды взвешивают образцы, собрав все продукты коррозии, во втором необходимо все продукты коррозии удалить. Образцы перед началом и после испытаний взвешивались пятикратно на лабораторных весах ЛВ 210-А, вид которых представлен на рисунке 56. Средние значения по показателям веса приведены в таблице 24 и 25.



Рисунок 56 — Лабораторные весы ЛВ 210-А

Таблица 24 — Значения весовых данных образцов испытанных по методу ускоренного коррозионного испытания в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента.

№ образца	Материал образца	Вес без покрытия, г	Покрытие	Вес с покрытием, г	Вес после испытания, г
1	СЧ15	55,8317	-	55,8317	55,8085
2		55,3562	С-01-01	55,5906	55,5952
3		54,6882	Z-00-11	54,9824	54,9828
4		54,1276	С-01-01-Z-00-01	54,6309	54,6321
5		54,0492	Z-00-01 -С-01-01	54,4535	54,4552
6	БРОЦС5-5-5	53,455	-	53,455	52,369
7		54,563	N3-00-02	55,456	53,569
8		54,369	Z-00-01 - N3-00-02	56,345	55,689
9		54,126	С-01-01 - N3-00-02	57,896	56,165
10		54,236	A-30-01- N3-00-02	56,326	55,198

Таблица 25 — Значения весовых данных образцов испытанных по методу при переменном погружении в электролит.

№ образца	Материал образца	Вес без покрытия, г	Покрытие	Вес с покрытием, г	Вес после испытания, г
Электролит: раствор хлористого натрия с концентрацией (30±3) г/дм <sup>3</sup>					
1	СЧ15	26,6817	-	26,6817	26,1603
2		25,1852	С-01-01	25,8650	25,5621
3		23,5254	Z-00-11	24,1405	23,960
4		24,4410	С-01-01 - Z-00-01	25,8410	25,6394
5		24,0663	Z-00-01 - С-01-01	24,8963	24,7062
6	БРОЦС5-5-5	49,9960	-	49,9960	48,0020
7		50,5342	N3-00-02	51,7364	50,7320
8		53,4760	Z-00-01 - N3-00-02	54,3760	53,3655
9		52,2045	С-01-01 - N3-00-02	52,8325	51,6563
10		48,1325	A-30-01 - N3-00-02	49,5325	48,2355
Электролит: раствор соляной кислоты с концентрацией (50±3) г/дм <sup>3</sup>					
11	СЧ15	29,0036	-	29,0036	27,9632
12		28,2542	С-01-01	28,9563	27,9784
13		29,0360	Z-00-11	29,7254	29,4263
14		28,6502	С-01-01 - Z-00-01	29,3933	28,9852
15		27,3760	Z-00-01 - С-01-01	28,3315	27,9634
16	БРОЦС5-5-5	53,6896	-	54,3062	53,1039
17		53,4562	N3-00-02	52,4615	52,1023

№ образца	Материал образца	Вес без покрытия, г	Покрытие	Вес с покрытием, г	Вес после испытания, г
18		53,6258	Z-00-01 - N3-00-02	55,1258	54,7561
19		51,3651	C-01-01 - N3-00-02	56,5563	55,8562
20		54,8563	A-30-01- N3-00-02	53,6896	52,5962

Среднюю толщину покрытий определяли по методу 9 [98], по формуле (11), значения данных приведены в таблице 26:

$$M_{\text{cp}} = \frac{m}{\rho \times S}, \quad (11)$$

где,  $M_{\text{cp}}$  – средняя толщина покрытия, мм;

$m$  – масса покрытия, г;

$\rho$  – плотность покрытия, г/мм<sup>3</sup>

$\rho_{\text{Cu}} = 8,9 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{Zn}} = 7,1 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ г/см}^3$ ;

$S$  - площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>

Плотность двухслойного покрытия определялась формуле (12):

$$\rho_{\text{AB}} = (\rho_{\text{A}} \times \alpha_{\text{A}} + \rho_{\text{B}} \times \alpha_{\text{B}}) / 100, \quad (12)$$

где  $\rho_{\text{A}}$  и  $\rho_{\text{B}}$  – плотность компонентов

$\alpha_{\text{A}}$  и  $\alpha_{\text{B}}$  – процентное содержание компонентов

Таблица 26 — Средние толщины покрытий

Материал образца	Вид покрытия	$M_{\text{cp}}$ , мкм
СЧ15	C-01-01	320
	Z-00-11	270
	C-01-01-Z-00-01	310
	Z-00-01 -C-01-01	320
БРОЦС5-5-5	N3-00-02	220
	Z-00-01 - N3-00-02	280
	C-01-01 - N3-00-02	300
	A-30-01- N3-00-02	350

Показатели коррозии, приведенные в таблице 27, рассчитывали по формулам (13 - 15) [99, 100].

Для оценивания показателей коррозии рассчитывали потерю массы на единицу площади поверхности г/мм<sup>2</sup> по формуле (13):

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S}, \quad (13)$$

где  $m_0$  – масса образца до испытаний, г;

$m_1$  – масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, г;

$S$  – площадь поверхности образца, мм<sup>2</sup>

Для оценивания коррозионной стойкости рассчитывали время ( $\tau_m$ ) до уменьшения массы на единицу площади на допустимую величину  $\Delta m$ , по формуле (14):

$$\tau_m = \frac{\Delta m}{v_m}, \quad (14)$$

где  $v_m$  – скорость убыли массы, г/(м<sup>2</sup>×ч).

Потерю массы  $\Delta m$  (%) рассчитывали по формуле (15):

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (15)$$

Таблица 27 — Результаты ускоренных испытаний

Образец	Материал образца	Покрытие	Потеря массы, Г/мм <sup>2</sup>	Время до уменьшения массы, ч	Потеря массы, %
испытания в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента (SO <sub>2</sub> )					
1	СЧ15	-	3,76×10 <sup>-4</sup>	239,6	3,9
2		С-01-01	2,82×10 <sup>-4</sup>	239,99	1,7
3		Z-00-01	2,36×10 <sup>-4</sup>	239,99	1,2
4		С-01-01 - Z-00-01	2,52×10 <sup>-4</sup>	239,99	1,5
5		Z-00-01- С-01-01	2,41×10 <sup>-4</sup>	239,99	1,4
6	БРОЦС5-5-5	-	4,56×10 <sup>-4</sup>	239,99	4,5
7		N3-00-02	1,36×10 <sup>-4</sup>	239,66	1,3
8		Z-00-01 - N3-00-02	1,77×10 <sup>-4</sup>	239,96	1,7

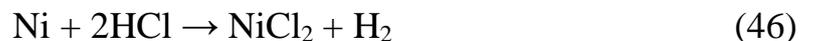
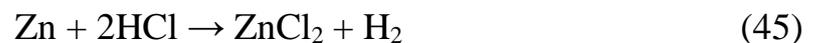
Образец	Материал образца	Покрытие	Потеря массы, г/мм <sup>2</sup>	Время до уменьшения массы, ч	Потеря массы, %
9		C-01-01 - N3-00-02	$2,55 \times 10^{-4}$	239,99	2,5
10		A-30-01- N3-00-02	$2,23 \times 10^{-4}$	239,99	2,3
испытания при переменном погружении в электролит (раствор хлористого натрия с концентрацией (30±3) г/л)					
11	СЧ15	-	$3.14 \times 10^{-4}$	239,37	1.9541
12		C-01-01	$1.82 \times 10^{-4}$	239,58	1.1517
13		Z-00-01	$1.09 \times 10^{-4}$	239,99	0.7477
14		C-01-01 - Z-00-01	$1.21 \times 10^{-4}$	239,01	0.7801
15		Z-00-01- C-01-01	$1.15 \times 10^{-4}$	239,99	0.7636
16	БРОЦС5-5-5	-	$12.01 \times 10^{-4}$	239,63	3.9883
17		N3-00-02	$3.06 \times 10^{-4}$	239,56	1.9413
18		Z-00-01 - N3-00-02	$3.08 \times 10^{-4}$	239,87	1.8584
19		C-01-01 - N3-00-02	$3.59 \times 10^{-4}$	239,57	2.2263
20		A-30-01- N3-00-02	$7.81 \times 10^{-4}$	239,74	2.6185
испытания при переменном погружении в электролит (раствор соляной кислоты с концентрацией (50±3) г/дм <sup>3</sup> )					
21	СЧ15	-	$6.3 \times 10^{-4}$	239,68	3.5871
22		C-01-01	$5.9 \times 10^{-4}$	239,99	3.3772
23		Z-00-01	$1.8 \times 10^{-4}$	239,99	1.0062
24		C-01-01 - Z-00-01	$2.4 \times 10^{-4}$	239,98	1.3884
25		Z-00-01- C-01-01	$2.2 \times 10^{-4}$	239,88	1.2993
26	БРОЦС5-5-5	-	$3.7 \times 10^{-4}$	239,87	2.2139
27		N3-00-02	$1.09 \times 10^{-4}$	239,89	0.6847
28		Z-00-01 - N3-00-02	$1.1 \times 10^{-4}$	239,97	0.6706
29		C-01-01 - N3-00-02	$2.13 \times 10^{-4}$	239,99	1.2379
30		A-30-01- N3-00-02	$3.3 \times 10^{-4}$	239,79	2.0365

Прирост массы обуславливается увеличением толщины продуктов коррозии, т.е. оксидных пленок прочно сцепленных между собой и основным металлом. После удаления всех продуктов коррозии на образцах наблюдается соответствующее снижение массы.

Реакции образования оксидных пленок на медном и цинковом покрытиях при испытаниях в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента протекают по формулам 38, 39:



Реакции образования оксидных пленок в среде NaCl и HCl на медном, цинковом, никелевом и алюминиевом покрытиях протекают по уравнениям 40- 47:



Скорость коррозии (U) определяли по формуле 16, результаты расчета представлены в таблице 28:

$$U = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \quad (16)$$

где  $U$  – скорость коррозии, г/(м<sup>2</sup>×ч);

$\Delta m$  – разность масс образца до и после испытания, г;

$S$  - площадь поверхности образца, мм<sup>2</sup>;

$\tau$  – время испытания, ч.

Таблица 28 — Скорость коррозии, усредненные значения

Образец	Материал образца	Покрытие	$U$ , г/(м <sup>2</sup> ×ч)
испытания в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента (SO <sub>2</sub> )			
1	СЧ15	-	$15.9563 \times 10^{-7}$
2		С-01-01	$6.9344 \times 10^{-7}$
3		Z-00-01	$3.4256 \times 10^{-7}$
4		С-01-01 - Z-00-01	$5.9875 \times 10^{-7}$
5		Z-00-01 - С-01-01	$4.256 \times 10^{-7}$
6	БРОЦС5-5-5	-	$20,8562 \times 10^{-7}$
7		N3-00-02	$10,3256 \times 10^{-7}$
8		Z-00-01 - N3-00-02	$13,1268 \times 10^{-7}$
9		С-01-01 - N3-00-02	$15,2356 \times 10^{-7}$
10		А-30-01 - N3-00-02	$18,3256 \times 10^{-7}$
испытания при переменном погружении в электролит (раствор хлористого натрия с концентрацией (30±3) г/л)			
11	СЧ15	-	$13.0873 \times 10^{-7}$
12		С-01-01	$7.6029 \times 10^{-7}$
13		Z-00-01	$4.5306 \times 10^{-7}$
14		С-01-01 - Z-00-01	$5.0602 \times 10^{-7}$
15		Z-00-01 - С-01-01	$4.7716 \times 10^{-7}$
16	БРОЦС5-5-5	-	$25.3302 \times 10^{-7}$
17		N3-00-02	$12.7591 \times 10^{-7}$
18		Z-00-01 - N3-00-02	$12.8366 \times 10^{-7}$
19		С-01-01 - N3-00-02	$16.2118 \times 10^{-7}$
20		А-30-01 - N3-00-02	$16.4761 \times 10^{-7}$
испытания при переменном погружении в электролит (раствор соляной кислоты с концентрацией (50±3) г/л)			
21	СЧ15	-	$26.1145 \times 10^{-7}$
22		С-01-01	$24.5457 \times 10^{-7}$
23		Z-00-01	$7.5075 \times 10^{-7}$
24		С-01-01 - Z-00-01	$10.2435 \times 10^{-7}$
25		Z-00-01 - С-01-01	$9.2395 \times 10^{-7}$
26	БРОЦС5-5-5	-	$15.2731 \times 10^{-7}$
27		N3-00-02	$4.5630 \times 10^{-7}$
28		Z-00-01 - N3-00-02	$4.6964 \times 10^{-7}$
29		С-01-01 - N3-00-02	$9.0206 \times 10^{-7}$
30		А-30-01 - N3-00-02	$13.8897 \times 10^{-7}$

Исходя из полученных результатов по показателям скорости коррозии получены диаграммы скорости коррозии СЧ15 в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента, как показано на рисунке 57 *а*, в растворе хлористого натрия с концентрацией  $(30\pm 3)$  г/л, как показано на рисунке 57 *б*, в растворе соляной кислоты с концентрацией  $(50\pm 3)$  г/л, как показано на рисунке 57, *в*, а также БРОЦ5-5-5 в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента, как показано на рисунке 58 *а*, в растворе хлористого натрия с концентрацией  $(30\pm 3)$  г/л, как показано на рисунке 58, *б* и в растворе соляной кислоты с концентрацией  $(50\pm 3)$  г/л, как показано на рисунке 58, *в*.

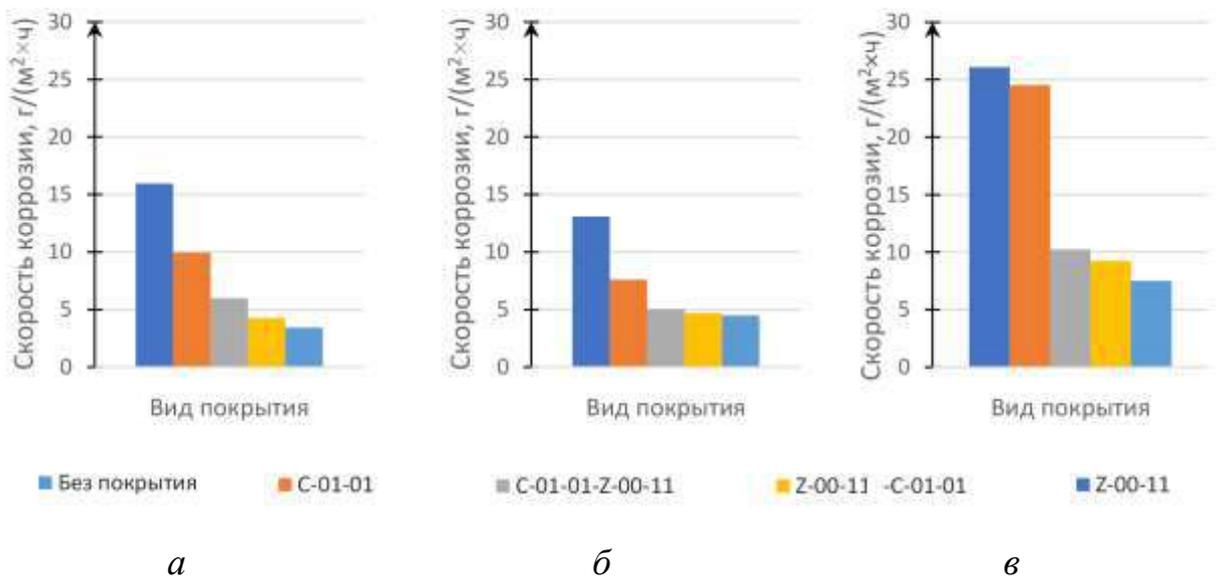


Рисунок 57 — Скорость коррозии СЧ15: *а* — в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента, *б* — в растворе хлористого натрия с концентрацией  $(30\pm 3)$  г/л, *в* — в растворе соляной кислоты с концентрацией  $(50\pm 3)$  г/л

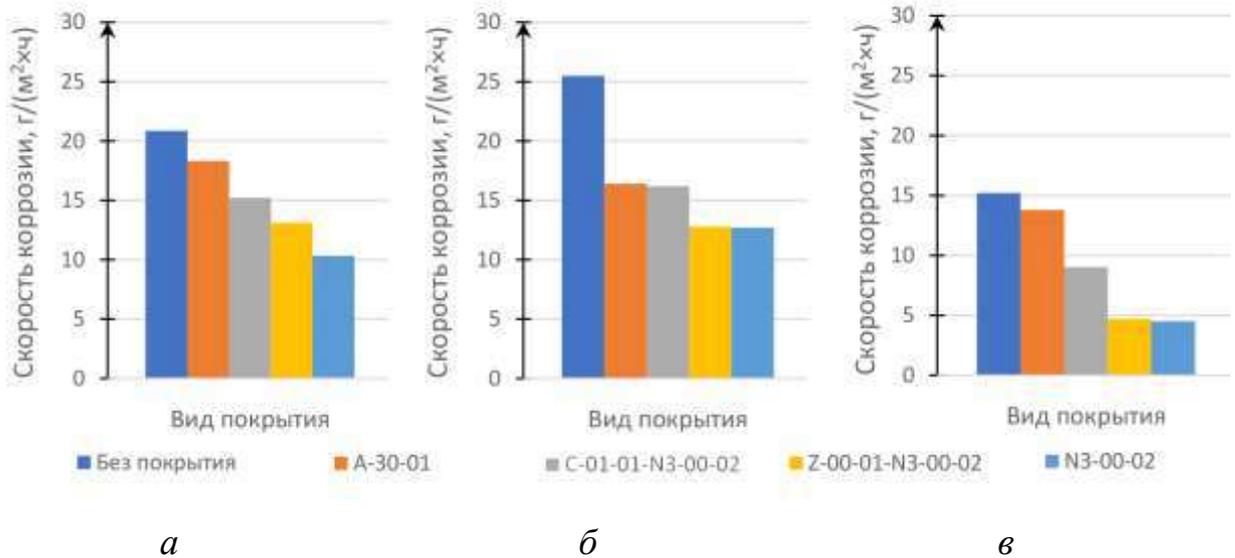
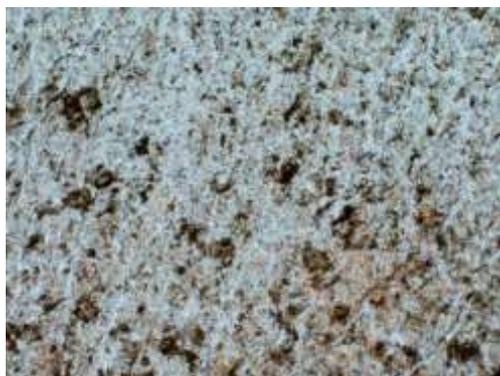


Рисунок 58 — Скорость коррозии БРОЦС5-5-5: *а* — в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента, *б* — в растворе хлористого натрия с концентрацией  $(30\pm 3)$  г/л, *в* — в растворе соляной кислоты с концентрацией  $(50\pm 3)$  г/л

Данные представленные на рисунке 56, *а* показали, что наибольшую скорость коррозии, то есть наибольшее разрушение поверхностного слоя образцов в среде  $\text{SO}_2$ , представляют образцы серого чугуна и бронзы без покрытия. Среди однокомпонентных и двухкомпонентных покрытий лучшей защитой в установленных условиях эксперимента выступила анодная защита (покрытие Zn). Достаточно высокая стойкость цинкового покрытия связана с образованием на его поверхности основных карбонатных пленок, создающих барьер для диффузии газов с повышенным содержанием влаги к металлу. Так же высокая степень защиты цинкового слоя обуславливается, по отношению к медному слою, большей толщиной покрытия. Из двухкомпонентных покрытий наименьшую скорость коррозии показало покрытие Zn-Cu. Разрушение происходило по электрохимическому механизму, при этом поверхность меди была катодом, в то время, как нижележащий слой цинка, проступающий в сквозных порах стал анодом электрохимической системы.

Результаты исследований скорости коррозии при переменном погружении в электролит показали, что наиболее устойчивым к воздействию раствора соляной кислоты с концентрацией  $(50\pm 3)$  г/л оказался СЧ15 с покрытием цинка, и двухслойным покрытием медь-цинк, цинк-медь, наименьшую – однослойным покрытием меди. На бронзовой основе наибольшую устойчивость к воздействию в растворе хлористого натрия с концентрацией  $(30\pm 3)$  г/л показало однослойное покрытие никеля.

Исходя из результатов можно предположить, что бронза и серый чугун требует защиты, это подтверждают данные скорости коррозии СЧ15 и БРОЦС5-5-5, где скорость коррозии чугуна без покрытия была равна  $13,0873\times 10^{-7}$  и  $26,1145\times 10^{-7}$  г/(м<sup>2</sup>×ч); бронзы без покрытия была равна  $25,3302\times 10^{-7}$  и  $15,2731\times 10^{-7}$  г/(м<sup>2</sup>×ч) в растворе хлористого натрия с концентрацией  $(30\pm 3)$  г/л и в растворе соляной кислоты с концентрацией  $(50\pm 3)$  г/л соответственно. Также в результате оптических исследований при увеличении X100 было установлено, что поверхность образцов, при испытаниях в растворе соляной кислоты с концентрацией  $(50\pm 3)$  г/л, имеет большее количество питтингов как показано на рисунке 59, а, чем при испытаниях в растворе хлористого натрия с концентрацией  $(30\pm 3)$  г/л, как показано на рисунке 59, б.



а



б

Рисунок 59 — Морфология поверхности СЧ15 после испытаний: а — в растворе соляной кислоты с концентрацией  $(50\pm 3)$  г/л; б — в растворе хлористого натрия с концентрацией  $(30\pm 3)$  г/л, х100

Проведенные испытания позволили установить, что покрытие Z-00-01 напыленное на основу из СЧ15 имеет наименьшую скорость коррозии относительно рассматриваемых покрытий.

Уменьшение скорости коррозии СЧ15 с двухкомпонентным покрытием цинк-медь объясняется образованием на поверхности образцов пленки основного гидрокарбоната с различным соотношением  $ZnO:CO_2:H_2O$ .

Каждая частица цинка, имеющая доступ к воздушной среде покрывается пленкой оксида цинка. Эта пленка, в отличие от ржавчины чугуна весьма тонкая, обладает высокой прочностью соединения с покрытием в виде медного покрытия и является сравнительно надежным барьером от коррозии [101]. Вместе с тем в случаях, когда пленка становится толстой или наряду с оксидами формируются хлориды и другие соли, пленка теряет свои защитные свойства. Пленка становится пористой и рыхлой, на ней появляются трещины. Последнее обусловлено тем обстоятельством, что формирующиеся из продуктов коррозии пленки имеют большую объемную плотность, что вызывает в поверхностных слоях остаточные напряжения, образование трещин и отслаивание. Продукты коррозии выделяются на поверхности в виде губчатой, пористой массы, резко увеличивая корродирующую поверхность. Впоследствии продукты коррозии либо частично переходят в раствор, либо выпадают в осадок в электролит.

В случае с покрытием никеля на бронзовых образцах наименьшую степень коррозии показало однокомпонентное покрытие. По способу защитного действия металлические покрытия можно разделить на катодные и анодные в зависимости от того, какую функцию выполняет покрытие в той или иной эксплуатационной среде [102]. В электрохимической паре бронза-никель, медь, как металл стоящий правее водорода в электрохимическом ряду напряжений, будет нерастворимым электродом - катодом, а никель – анодом, который усиленно растворяется. В паре цинк – медь анодом выступит цинк. Существующая разность потенциалов между медью и никелем создает условия для более интенсивной электрохимической коррозии, чем в случае

электрохимической пары цинк – бронза. Следовательно, когда напыляемый металл является менее активным, чем металл основы, сплошность и беспористость покрытий, является одним из главных условий коррозионной защиты металлов. Малая пористость покрытия, полученного методом ХГДН, позволяет получить надежную катодную защиту. Для выбранного материала (БРОЦС5-5-5) катодом выступил слой никеля N3-00-02 и двухкомпонентное покрытие, состоящее последовательно из порошков Z-00-01 и N3-00-02.

Исходя из гистограмм, представленных на рисунках 57 и 58 можно сделать вывод о том, что наиболее агрессивным фактором для исследуемых материалов является раствор соляной кислоты с концентрацией  $(50 \pm 3)$  г/дм<sup>3</sup>. Несколько ниже показал результаты раствор хлористого натрия с концентрацией  $(30 \pm 3)$  г/дм<sup>3</sup>. Полученные результаты коррозионных испытаний объясняются наличием в коррозионной среде иона-активатора, в роли которого выступает Cl.

Исследование коррозионно-электрохимического поведения одно- и двухкомпонентных систем показало, что покрытие цинка имеет наименьшую скорость коррозии среди исследованных покрытий, полученных холодным газодинамическим напылением. Поскольку при коррозии многослойных систем (покрытие Zn-Cu) в процессе последовательно участвуют несколько металлов, расположенных под медным слоем, то закономерности развития разрушений определяется соотношением скоростей их катодных реакций [103-105].

При наличии в коррозионной среде хлоридов и сернистого газа скорость коррозии покрытий возрастает, что объясняется активированием внешнего слоя одно- и двухкомпонентных покрытий, приводящим к увеличению скорости ионизации кислорода.

При проявлении на внешнем слое покрытия, через открывшиеся участки, каналы, либо поры, продуктов растворения отмечается резкое увеличение скорости процесса, так как, обладая достаточной проводимостью, продукты коррозии обеспечивают большую скорость катодной реакции.

Проведенные испытания позволили установить, что покрытие цинка напыленное на основу из чугуна имеет наименьшую скорость коррозии относительно покрытия меди без подслоя. Поэтому при нанесении декоративных покрытий на изделия из чугуна с повышенными эстетическими свойствами рекомендуется наносить 2-слойное покрытие цинка, а затем меди с последующим тонированием. Напыление никелевого покрытия на основу из бронзы показало наименьшую скорость коррозии равную  $4,5630 \times 10^{-7}$ , что доказывает целесообразность использования зеркальных покрытий на объектах средового дизайна из бронзы.

### **Выводы к главе 3**

– в ходе проведенной работы, были подтверждены данные о высокой скорости разрушения чугунных и бронзовых монументов в городской атмосфере.

– исследование коррозионно-электрохимического поведения одно- и двухкомпонентных систем показало, что покрытие N3-00-02 на художественной бронзе имеет наименьшую скорость коррозии среди исследованных покрытий, полученных холодным газодинамическим напылением. Поскольку при коррозии многослойных систем в процессе последовательно участвуют несколько металлов, расположенных под никелевым слоем, то закономерности развития разрушений определяется соотношением скоростей их катодных реакций

– продолжительность сохранения защитно-декоративных свойств покрытий медь-цинк и цинк-медь ограничивается появлением на их поверхности продуктов коррозии чугуна и определяется эффективностью работы микрокоррозионных элементов цинк-медь, а также в случае покрытия цинк-медь пористостью внешнего слоя.

– при наличии в коррозионной среде хлоридов и сернистого газа скорость коррозии покрытий возрастает, что объясняется активированием внешнего

слоя одно- и двухкомпонентных покрытий, приводящим к увеличению скорости ионизации кислорода.

– при проявлении на внешнем слое покрытия, через открывшиеся участки, каналы, либо поры, продуктов растворения Fe отмечается резкое увеличение скорости процесса, так как, обладая достаточной проводимостью, продукты коррозии Fe обеспечивают большую скорость катодной реакции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой предлагается новое научно обоснованное решение актуальной научной задачи по разработке способа нанесения покрытий методом ХГДН с последующим тонированием химически активными составами, что существенно расширяет декоративные свойства металлических покрытий с сохранением высоких показателей колористических свойств для декорирования объектов средового дизайна.

Рассмотрены основные методы нанесения покрытий напылением и применение их в декоративной обработке металлов при создании объектов средового дизайна.

Комплексный подход к исследованию художественного приема тонирования покрытий, включающий подбор химического состава, технологию нанесения, исследование физических, механических, технологических и эстетических свойств покрытия, создание области применения химических составов для использования в интерьерах и экстерьерах с учетом климатических и атмосферных условий позволили разработать управляемый процесс нанесения комбинированных покрытий на объекты средового дизайна.

Исследовали влияние технологических параметров химического тонирования ХГДН покрытий на защитно-декоративные свойства покрывного слоя в объектах средового дизайна из бронзы и чугуна.

Использование тонирующих составов на ХГДН покрытиях позволило получать прогнозируемые защитно-декоративные свойства, повысить воспроизводимость требуемого цвета или оттенка покрытия, с минимальными материальными затратами в процессе производства или реставрации объектов средового дизайна как из бронзы, чугуна, так и из других металлов.

Разработанная лабораторная установка с программным обеспечением позволила осуществить дистанционное управление проведением ускоренных

коррозионных испытаний. для исследования коррозионной стойкости напыленных покрытий.

Проанализированы перспективы развития направления декорирования и реставрации объектов средового дизайна с применением холодного газодинамического напыления с последующим тонированием.

В результате выполненной диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. На основании анализа информации о применении покрытий в декорировании экстерьеров был обоснован выбор холодного газодинамического напыления как основного вида покрытия в качестве базового объекта исследования при разработке новых методов нанесения покрытий для создания и художественного декорирования объектов средового дизайна больших размеров и возможностью локального нанесения покрывного слоя.

2. По результатам исследования физико-химических, физико-механических и защитно-декоративных свойств покрывного слоя был разработан метод декорирования объектов экстерьеров, включающий получение комбинированного покрытия с использованием холодного газодинамического напыления меди, цинка, алюминия, латуни и никеля с последующим его тонированием химически активными растворами для повышения защитных свойств и расширения цветовой гаммы.

3. По результатам влияния химического состава тонирующих растворов на эстетические свойства объектов средового дизайна из чугуна был усовершенствован метод холодного газодинамического напыления, позволяющий имитировать цветные металлы. Производство художественных изделий из чугуна является экономически выгодным в связи с его низкой стоимостью и высокими технологическими свойствами.

4. Разработан алгоритм проектирования дизайн-объектов из металла с возможностью модификации художественных элементов внешнего вида объекта за счет изменения цвета и блеска покрытия на изделии (фрагменте

изделии). На основе исследованных растворов созданы образцы с напыленными декорированными покрытиями. Создана интерактивная база данных, включающая различные способы получения заданных декоративных характеристик ХГДН покрытий.

5. Разработаны методы повышения прочности сцепления напыленных медных, латунных, никелевых, цинковых и алюминиевых покрытий за счет предварительной подготовки и нагрева поверхности из бронзы и чугуна.

6. Разработана экспериментальная установка типа «штоковое коромысло» с программным управлением, позволяющая реализовать ускоренные испытания по ГОСТ 9.905-82 методом переменного погружения в электролит. Разработанное мобильное приложение в качестве альтернативного способа управления устройством, позволяет осуществлять дистанционное управление установкой.

7. Разработаны методы повышения коррозионной стойкости покрытий путем нанесения двухслойного покрытия с последующим тонированием для придания эстетических качеств. На поверхности из чугуна были последовательно нанесены покрытие цинка, затем меди, что увеличило коррозионную стойкость покрытия и придало поверхности медный цвет, который можно тонировать химически активными растворами и задавать необходимый тон.

8. Разработаны критерии оценки декоративности покрытий, полученных методом ХГДН с последующим тонированием, включая цветовое предпочтение, насыщенность, сложность, тепло-холодность, однородность, что позволяет производить качественную оценку декоративных покрытий на художественных изделиях из металла для получения заданных эстетических свойств.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. **Хасуй А.** Техника напыления. Перевод с японского / А. Хасуй. — Москва : Машиностроение, 1975. — 288 с. — Текст : непосредственный.
2. **Саадаков Г. А.** Гальванопластика / Г. А. Саадаков. — Москва: Машиностроение, 1987 — 288 с. — Текст : непосредственный.
3. **Авдеев Н. В.** Металлирование / Н. В. Авдеев. — Москва: Машиностроение, 1978. — 184 с. — Текст : непосредственный.
4. **Вишенков С. А.** Химические и электротермохимические способы осаждения металлопокрытий / С. А. Вишенков. — Москва: Машиностроение, 1975. — 312 с. — Текст : непосредственный.
5. **Кудрявцев Н. Т.** Электрические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. — Москва: Химия, 1979. — 351 с. — Текст : непосредственный.
6. **Никандрова Л. И.** Химические способы получения металлических покрытий / Л. И. Никандрова. — Ленинград: Машиностроение, 1971 — 104 с. — Текст : непосредственный.
7. **Фролов В. Я.** Техника и технологии нанесения покрытий: Учебное пособие. / Фролов В.Я., Клубникин В.С., Петров Г.К., Юшин Б.А. — Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2008 — 387 с. — Текст : непосредственный.
8. **Алхимов, А. П.** Экспериментальное исследование обтекания тел сверхзвуковым двухфазным потоком. — Текст : непосредственный / А. П. Алхимов, Н. И. Нестерович, А. Н. Папырин // Прикладная механика и теоретическая физика, 1982, № 2, с.66-74.
9. **Алхимов, А. П., Косарев В. Ф., Папырин А. Н.** Метод «холодного» газодинамического напыления. — Доклад АН СССР, 1990 — том 315, № 5, с.1062 – 1065. — Текст : непосредственный.
10. **Алхимов А. П.** Холодное газодинамическое напыление : Теория и практика / А. П. Алхимов, С. В. Клинков, В. Ф. Косарев, В. М. Фомин / под

редакцией В. М. Фомина. — Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009. — 536 с. — Текст непосредственный.

11. **Жукова, Л. Т.** Технология покрытий : учеб. пособие / Л. Т. Жукова, С. В. Жукова. — Санкт-Петербург : ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2019. — 103 с. — Текст : непосредственный.

12. **Лисицин, П. Г.** Металлические покрытия в прикладном искусстве / Лисицин П. Г., Николенко С. В. — Текст : непосредственный // Дизайн. Материалы. Технология. — Санкт-Петербург: ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2010. — № 2 (13). — С. 81 – 84.

13. **Патент № 2203347 Российская Федерация.** Способ нанесения антикоррозионного покрытия на изделие из медных сплавов с приданием поверхности изделия заданного цвета : № 2001100280/02 : заявл. 04.01.2001 : опубл. 27.07.2001. — Бюл. № 21. — Текст : непосредственный.

14. **Патент № 1835865 Российская Федерация.** Способ плазменного напыления многофункциональных покрытий : № 2015127160/02 : заявл. 06.07.2015 : опубл. 10.12.2016. — Бюл. № 14. — Текст : непосредственный.

15. **Бирюкова, Н. Ю.** Западноевропейское прикладное искусство XVII–XVIII веков / Н. Ю. Бирюкова. — Ленинград : Искусство, 1972. — 239 с. — Текст : непосредственный.

16. **Кес, Д.** Стили мебели / Д. Кес. — Москва : В. Шевчук, 2001. — 268 с. — Текст : непосредственный.

17. **Кречмар, Э.** Напыление металлов, керамики и пластмасс / Э. Кречмар — Москва: Машиностроение, 1966. — 432 с. — Текст : непосредственный.

18. **Коробов, Ю. С.** Анализ свойств газотермических покрытий: учебное пособие / Ю. С. Коробов. — 2 ч. — Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2016. — 96 с. — Текст : непосредственный.

19. **Патент № 2237746 Российская Федерация.** Способ газодинамического нанесения покрытий и устройство для его осуществления:

№ 2003100745/02 : заявл. 14.01.2003 : опубл. 10.10.2004. — Бюл. № 28. — Текст : непосредственный.

20. **Клишков, С. В.** Влияние активации поверхности на процесс газодинамического напыления / С. В. Клишков, В. Ф. Косарев — Текст : непосредственный // Журнал Физическая мезомеханика. — 2006. — Т. 6 (3). — С. 85 – 90.

21. **Алхимов, А. П.** Научные основы технологии холодного газодинамического напыления и свойства напыленных материалов / А. П. Алхимов, В. Ф. Косарев, А. В. Плохов. — Новосибирск : ИТПМ, 2006. — 279 с. — Текст : непосредственный.

22. **Алхимов, А. П.** Место холодного газодинамического напыления среди газотермических методов нанесения покрытий / А. П. Алхимов, С. В. Клишков, В. Ф. Косарев. — Новосибирск : ИТПМ, 1995. — 537 с. — Текст : непосредственный.

23. **Патент № 2288970 Российская Федерация.** Устройство для газодинамического нанесения покрытий и способ нанесения покрытий: № 2005115327/02 : заявл. 20.05.2005 : опубл. 10.12.2006. — Бюл. № 34 — Текст : непосредственный.

24. **Дудник, М. Г.** Методика ускоренных коррозионных испытаний для объектов средового дизайна. / М. Г. Дудник, Л. Т. Жукова, Ю. А. Гордин. — Текст : непосредственный // Дизайн. Материалы. Технология. — Санкт-Петербург : ФГБОУ ВО «СПГУПТД», 2021. — № 2(62). — С. 37-43.

25. **Гордин, Ю. А.** Исследование коррозионной стойкости чугунного литья в объектах городского дизайна / Ю. А. Гордин, М. Г. Дудник — Текст : непосредственный // Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов: материалы XI международной научно-практической конференции вузов России (г. Санкт-Петербург, апрель 2019 г.). — Санкт-Петербург : ФГБОУ ВО «СПГУПТД», 2019. — С. 287 – 291.

26. **Гордин, Ю. А.** Влияние воздействия атмосферной коррозии на памятники г. Ростова-на-Дону / Ю. А. Гордин, М. Г. Дудник — Текст непосредственный // Актуальные проблемы науки и техники. 2019 : материалы национальной научно-практической конференции (г. Ростов-на-Дону, март 2019 г.). — Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2019. — 826 – 827.

27. **Розенфельд, И. Л.** Атмосферная коррозия металлов / И. Л. Розенфельд. — Москва: АН СССР, 1960 — 187 с. — Текст : непосредственный.

28. **Каданер, Л. И.** Защитные пленки на металлах / Л. И. Каданер. — Харьков: Издательство Харьковского университета, 1956 — 344 с. — Текст : непосредственный.

29. **Демидов, А. И.** Термодинамика образования патины / А. И. Демидов. — Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т.80. (4). — С. 12-18.

30. **Никитин, М. К.** Химия в реставрации / М. Н. Никитин, Е. П. Мельникова. — Ленинград: Химия, 2002. — 265 с. — Текст : непосредственный.

31. **Бондаренко, С. М.** К вопросу реставрации скульптур «Апостол Павел» и «Ангелы со светильником» ГМП «Исаакиевский собор» / С. М. Бондаренко, М. А. Дегтярев, С. В. Кузнецов. — Текст : непосредственный. // Журнал Реликвия. — 2012. — №28. — С. 66-73.

32. **Кабанов, Е. Б.** Реставрация сфинксов / Е. Б. Кабанов, В. С. Агеев, С. М. Бондаренко. — Текст : непосредственный. // Практика противокоррозионной защиты. — 2017 — № 4 (86) — С. 35-40.

33. **ГОСТ 9.304-87.** Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля. — URL : <https://docs.cntd.ru/document/1200014731> (дата обращения: 22.05.2020). — Текст : электронный.

36. **Меркулова, Г. А.** Металловедение и термическая обработка цветных сплавов / Г. А. Меркулова. — Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2008. — 320 с. — Текст : непосредственный.

35. **Гилл, М.** Гармония цвета. Естественные цвета : руководство по созданию цветовых комбинаций / М. Гилл. — Санкт-Петербург : Астрель, 2006. — 108 с. — Текст : непосредственный.

36. **Смирнов, В. И.** Metallургия меди и никеля / В. И. Смирнов — Москва : Свердловск, 1950. — 234 с. — Текст : непосредственный.

37. **Эванс, Ю. Р.** Коррозия и окисление металлов / Ю. Р. Эванс — Москва : Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1962. — 857 с. — Текст : непосредственный.

38. **Дриц, М. Е.** Свойства элементов: Справочное издание / М. Е. Дриц, П. Б. Будберг, Г. С. Бурханов и др. — Москва: Metallургия, 1985. — 672 с. — Текст : непосредственный.

39. **Шумахер, М. М.** Морская коррозия: справочное издание / М. М. Шумахер. — Москва: Metallургия, 1983. — 512 с. — Текст : непосредственный.

40. **Дудник, М. Г.** Эстетические свойства медных порошковых покрытий, нанесенных методом холодного газодинамического напыления / М. Г. Дудник, Л. Т. Жукова. — Текст : непосредственный // Дизайн. Материалы. Технология. — Санкт-Петербург: ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2019. — № 4 (56). — С. 73-77.

41. **Дудник, М. Г.** Патина на декоративных медных покрытиях, нанесенных методом холодного газодинамического напыления / Ю. А. Гордин, М. Г. Дудник — Текст : непосредственный // Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов: материалы XII международной научно-практической конференции вузов России (г. Санкт-Петербург, апрель 2020 г.). — Санкт-Петербург : ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2020. — С. 180 – 184.

42. **Одноралов, Н. В.** Декоративная отделка скульптуры и художественных изделий из металла: учебное пособие / Н. В. Одноралов. — Москва : Искусство, 1989. — 208 с. — Текст : непосредственный.
43. **Аверьянов, Е. Е.** Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. — Москва : Машиностроение, 1988. — 224 с. — Текст : непосредственный.
44. **Бобрикова, И. Г.** Технология художественно-декоративной обработки и реставрации: учеб. пособие / И. Г. Бобрикова — Новочеркасск: ЮРГПУ(НПИ), 2017. — 112 с. — Текст : непосредственный.
45. **Измайлов, Ч. А.** Психофизиология цветового зрения / Ч. А. Измайлов, Е. Н. Соколов, А. М. Чериоризов — Москва: МГУ, 1989. — 206 с. — Текст : непосредственный.
46. **Восприятие: механизмы и модели** / перевод с английского Л. Я. Белопольского и Ю. И. Лашкевича; под редакцией и с предисловием Н. Ю. Алексеенко. — URL : <https://tlib.gbs.spb.ru/dl/6/Восприятие.PDF/info> (дата обращения 15.03.20) — Текст : электронный.
47. **Ашкенази, Г. И.** Цвет в природе и технике / Г. И. Ашкенази. — Ленинград : Госэнергоиздат, 1959. — 89 с. — Текст : непосредственный.
48. **Канаев, И. И.** Очерки истории проблемы физиологии цветового зрения от античности до XX в / И. И. Канаев. — Ленинград : Наука, 1971. — 159 с. — Текст : непосредственный.
49. **Быков, З.** Художественное конструирование, проектирование и моделирование промышленных изделий / З. Быков. — Москва : Высшая школа, 1986. — 239 с. — Текст : непосредственный.
50. **Забазлаева, Т. Б.** Символика цвета / Т. Б. Забазлаева. — Санкт-Петербург: Невский ракурс, 1974. — 176 с. — Текст : непосредственный.
51. **Папаскири, И. Г.** Будущее дизайна / И. Г. Папаскири. — Текст : непосредственный // Журнал Ювелирный сад. — 2005. — № 2. — С. 44-46.
52. **Гуревич М. М.** Цвет и его измерение / М. М. Гуревич. — Москва: АН СССР, 1950. — 268 с. — Текст : непосредственный.
53. **Агюстон, Ж.** Теория цвета и ее применение в искусстве и дизайне:

Перевод с английского. — Москва : Мир, 1982. — 184 с. — Текст : непосредственный.

54. **Ажогин, Ф. Ф.** Гальванотехника / Ф. Ф. Ажогин [и др.] — Москва : Metallurgia, 1987 — 736 с. — Текст : непосредственный.

55. **Попилов, Л. Я.** Электрофизическая и электрохимическая обработка материалов / Л. Я. Попилов. — Москва : Машиностроение, 1982. — 400 с. — Текст : непосредственный.

56. **Тэрнер, В. У.** Проблема цветовой классификации в примитивных культурах / В. У. Тэрнер. — Москва : Наука, 1983. — 83 с. — Текст : непосредственный.

57. **Флёров, А. В.** Материаловедение и технология художественной обработки металлов / А. В. Флеров. — Москва : Высшая школа, 1981. — 288 с. — Текст : непосредственный.

58. **Дегтярев, М. А.** Исследование цветовых характеристик защитно-декоративных покрытий, нанесенных плазменным напылением на атмосфере / М. А. Дегтярев, П. Г. Лисицын — Текст : непосредственный // Дизайн. Материалы. Технология. — Санкт-Петербург : ФГБОУ ВО «СПГУПТД», 2008. — № 3(6). — С. 49–52.

59. **Миннарт, М.** Свет и цвет в природе / М. Миннарт. — Москва: Издательство, 1969. — 360 с. — Текст : непосредственный.

60. **Джадд, Д.** Цвет в науке и технике / Д. Джадд, Г. Вышецки, Перевод с английского под ред. д.т.н., проф. Л.Ф. Артюшина. — Москва : Мир, 1978. — 592 с. — Текст : непосредственный.

61. **Ефимов, А. М.** Оптические свойства материалов и механизмы их формирования / А. М. Ефимов. — Санкт-Петербург : СПбГУИТМО, 2008. — 103 с. — Текст : непосредственный.

62. **Войшвило, Н. А.** Отражение света шероховатой поверхностью стекла при больших углах падения освещающего пучка / Н. А. Войшвило. — Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия. — Санкт-Петербург : ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 1967. — № 6. — Т. 22. — С. 956-961.

63. **Городинский, Г. М.** Исследование отражения света от матовых стеклянных поверхностей при больших углах падения: диссертация кандидата технических наук / Городинский Г. М. — Ленинград, 1953. — 159 с. — Текст : непосредственный.
64. **Гуторов, М. М.** Основы светотехники и источники света / М. М. Гуторов — Москва: Энергоатомиздат, 1983. — 384 с. — Текст : непосредственный.
65. **Полянский, В. К.** Оптические свойства шероховатых поверхностей и тонких мутных слоев: диссертация кандидата физико-математических наук / В.К. Полянский — Черновцы, 1969. — 154 с.
66. **Пришивалко, А. П.** Отражение света от поглощающих сред / А. П. Пришивалко. — Минск: АН БССР, 1963. — 430 с. — Текст : непосредственный.
67. **Суслов, А. Г.** Качество машин / А. Г. Суслов. — Справочник в 2-х томах — Москва : Машиностроение, 1995. — 192 с. — Текст : непосредственный.
68. **Топорец, А. С.** Зеркальное отражение от шероховатой поверхности / А. С. Топорец — Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия. — Санкт-Петербург : ФТИ им. А.Ф.Иоффе, 1964. — № 1. — Т. 16. — С. 102-106.
69. **Топорец, А. С.** Зеркальное отражение поляризованного света от шероховатой поверхности / А. С. Топорец — Текст : непосредственный // Оптикомеханическая промышленность. — Санкт-Петербург, 1968. — №7. — с. 1-4.
70. **Шмальц, Г.** Качество поверхности / Г. Шмальц — Москва-Ленинград : Машгиз, 1941. — 312 с. — Текст : непосредственный.
71. **Шишкина, А. П.** Технологические особенности виброотделки сложнопрофильных деталей гранулированными средами из природных материалов: диссертация кандидата технических наук / А. П. Шишкина — Ростов-на-Дону, 2020. — 158 с. — Текст : непосредственный.

72. **Городинский, Г. М.** Новый оптический метод исследования и контроля чистоты поверхностей плоского шлифованного стекла / Г. М. Городинский — Текст : непосредственный // Стекло и керамика. — 1955. — №2. — С. 13-15.
73. **Городинский, Г. М.** К вопросу о влиянии вторичной структуры на рассеивающие свойства матовых стеклянных поверхностей / Г. М. Городинский, А. Н. Шестов — Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия. — 1970. — № 3. — Т. 29. — С. 600-603.
74. **Басс, Ф. Г.** Теоретические и прикладные проблемы рассеяния света. Рассеяние волн на статистически неровных поверхностях / Ф. Г. Басс, И. М. Фукс — Минск : Наука, 1972. — 128 с.
75. **Топорец, А. С.** Пространственное распределение света, рассеянного сильно мутными стеклами и шероховатой поверхностью / М. М. Мазуренко, М. Г. Игнатьева — Текст : непосредственный // Оптикомеханическая промышленность. — 1974. — № 11. — С. 5-7.
76. **Гончаревич, И. Ф.** Теория вибрационной техники и технологии / И. Ф. Гончаревич, К. В. Фролов — Москва : Наука, 1981. — 319 с. — Текст : непосредственный.
77. **Агостон, Ж.** Теория цвета и ее применение в искусстве и дизайне / Жорж Агостон ; перевод с английского И.В. Пеновой. — Москва : Мир, 1982. — 184 с. — Текст : непосредственный.
78. **Домасев, М. В.** Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения / М. В. Домасев, С. П. Гнатюк — Санкт-Петербург : Питер, 2009. — 224 с. — Текст : непосредственный.
79. **Бартенев, С. С.** Детонационные покрытия в машиностроении / С. С. Бартенев, Ю. П. Федько, А. И. Григоров — Ленинград : Машиностроение, Ленинградское отделение, 1982 — 215 с. — Текст : непосредственный.
80. **Капорский, Л. Н.** Оптическая плотность / Физическая энциклопедия / главный редактор А. М. Прохоров. — Москва : Большая Российская энциклопедия, 1992. — 672 с. — Текст : непосредственный.

81. **Федюкин, В. К.** Управление качеством производственных процессов : учебное пособие / В. К. Федюкин — 2-е издание — Москва : КНОРУС, 2016 — 230 с. — Текст : непосредственный.

82. **Акимов, Г. В.** Теория и методы исследования коррозии металлов / Москва, Ленинград : АН СССР, 1945. — 414 с. — Текст : непосредственный.

83. **Assadi, H.** Cold spraying – A materials perspective / H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, T. Klassen . — Текст : электронный // Acta Mater. — 2016, — Vol. 116. — URL : <https://www.sciencedirect.com/journal/acta-materialia/vol/116/suppl/C> (дата обращения: 20.05.21).

84. **Марченко, Н. В.** Metallurgy of heavy non-ferrous metals / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина — Текст : электронный // Красноярск : ИПК СФУ — 2009. — URL : <https://c-metal.ru/image/catalog/books/Marchenko.pdf> (дата обращения: 26.06.2021).

85. **ГОСТ 28830-90.** Соединения паяные. Методы испытаний на растяжение и длительную прочность / разработан и внесен Государственным комитетом СССР по управлению качеством продукции и стандартам. — URL : <https://docs.cntd.ru/document/1200008843> (дата обращения: 15.01.2020). — Текст : электронный.

86. **Архипов, В. Е.** Газодинамическое напыление. Структура и свойства покрытий / В. Е. Архипов, А. Ф. Лондарский, Г. В. Москвитин, М. С. Пугачев — Москва : КРАСАНД, 2017. — 240 с. — Текст : непосредственный.

87. **Лякишев, Н. П.** Энциклопедический словарь по металлургии / В двух томах / Н. П. Лякишев — Москва : Интермет Инжиниринг, 2000. — 821 с. — Текст : непосредственный.

88. **Россина, Н. Г.** Коррозия и защита металлов. В 2 частях. Часть 1. Методы исследований коррозионных процессов: учебно-методическое пособие / Н. Г. Россина, Н. А. Попов, М. А. Жиликова, А. В. Корелин —

Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2019. — 108 с. — Текст : непосредственный.

89. **Луканина, Т. Л.** Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: учебное пособие / Т. Л. Луканина, И. С. Михайлова, М. А. Радин — Санкт-Петербург : СПбГТУРП, 2014. — 85 с. — Текст : непосредственный.

90. **ГОСТ 9.308-85.** Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний / Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200014746> (дата обращения: 20.06.20) — Текст : электронный.

91. **Пестрецов, С. И.** Надежность технологического оборудования: лабораторные работы / С. И. Пестрецов, В. Я. Борщев, В. Н. Долгунин. — Тамбов: Издательство Тамбовского государственного технического университета, 2005. — 36 с. — Текст : непосредственный.

92. **Юркова, В. В.** Ускоренные испытания изделий машиностроения на надежность. Выпуск 2 / В. В. Юркова. — Москва : Металлургия, 1969. — 80 с. — Текст : непосредственный.

93. **Фокин, М. Н.** Методы коррозионных испытаний металлов / М. Н. Фокин, А. К. Жигалова — Москва : Металлургия, 1986. — 80 с. — Текст : непосредственный.

94. **Розенфельд, И. Л.** Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн, К. А. Жигалова — Москва : Химия, 1987. — 224 с. — Текст : непосредственный.

95. **Улиг, Г. Г.** Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревин ; перевод с английского под редакцией А. М. Сухотина. — Ленинград : Химия, 1989 — 456 с. — Текст : непосредственный.

96. **ГОСТ 9.905-82.** Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования — Москва : Издательство стандартов, 1983 — Текст : непосредственный.
97. **ГОСТ 6709-72** Вода дистиллированная. Технические условия — Москва: Издательство стандартов, 1974 — Текст : непосредственный.
98. **ГОСТ Р 51694-2000** Государственный стандарт Российской Федерации Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия — Москва : Издательство стандартов, 2002 — Текст : непосредственный.
99. **ГОСТ 9.908-85** Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. Москва : Издательство стандартов, 1999 — Текст : непосредственный.
100. **Герасименко, А. А.** Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений / Справочник в 2 томах. Т. 1 / под редакцией А. А. Герасименко. — Москва : Машиностроение, 1987. — 688 с. — Текст : непосредственный.
101. **Розенфельд, И. Л.** Ускоренные методы коррозионных испытаний (теория и практика) / И.Л. Розенфельд, К. А. Жигалова — Москва: Металлургия, 1996. — 349 с. — Текст : непосредственный.
102. **Химическая энциклопедия:** в 5 томах: том 4: Полимерные-Трипсин / Редколлегия: Зефиоров Н.С. (главный редактор) и др. — Москва : Большая Российская энциклопедия, 1995. — 639 с. — Текст : непосредственный.
103. **Справочник сернокислотчика** / под редакцией Малина К. — Москва, 1971. — 374 с. — Текст : непосредственный.
104. **Вишенков, С. А.** Повышение надежности и долговечности деталей машин химическим никелированием / С. А. Вишенков, Е. В. Каспарова - Москва : Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1963. — 208 с. — Текст : непосредственный.

105. **Кайдриков, Р. А.** Электрохимические методы исследования локальной коррозии пассивирующихся сплавов и многослойных систем: монография / Р. А. Кайдриков, Б. Л. Журавлев, С. С. Виноградова [и др.] — Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013. — 144 с. — Текст : непосредственный.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Составы химически активных растворов для тонирования

#### Рецепт раствора № 1.

Раствор полисульфида калия.

Состав раствора:

Сера	25 г
Карбоната калия (поташ)	50 г

Сера расплавляется в фарфоровой чашке, затем к расплаву постепенно при постоянном перемешивании добавляется сухой поташ.

Оттенки на медных сплавах получаются от серо-черного до черно-коричневого. Оптимальная концентрация раствора составляет 10 г состава на 1 л дистиллированной воды.

#### Рецепт раствора №2.

Раствор нитрата серебра (I)

Состав раствора:

Серебро 999,9 пробы	1 г
Азотная кислота	2 мл

Нарезанное серебро было помещается в фарфоровую чашу, содержащую азотную кислоту, и нагревается на песочной бане, при постоянном размешивании.

#### Рецепт раствора № 3.

Раствор карбоната аммония и хлорида аммония

Состав раствора:

Карбонат аммоний	120 г/л
Хлорид аммоний	40 г/л

Оттенок образуется быстро. Цвет можно получить от синего до желто-зеленого в зависимости от соотношения карбоната и хлорида.

Раствор не разрушает основной окраски, поэтому целесообразно его применять в тех случаях, когда цвет нужно получить только на отдельных частях поверхности.

#### Рецепт раствора №4.

##### Раствор карбоната аммония и хлорида аммония

##### Состав раствора:

Карбонат аммоний	250 г/л
Хлорид аммоний	250 г/л

Применяется раствор для получения синеватого оттенка.

#### Рецепт раствора №5.

##### Раствор сульфата меди, гидроксида натрия и лимонной кислоты

##### Состав раствора:

Сульфат меди	70 г/л
Гидроксид натрия	85 г/л
Лимонная кислота (45%)	1 л

Лимонную кислоту можно заменить винной, молочной или салициловой. Раствор дает зеленую патину, стойкую в атмосферных условиях.

#### Рецепт раствора №6.

##### Раствор сульфата натрия, ацетата меди и сульфата меди

##### Состав раствора:

Сульфат натрий	150 г/л
Ацетат меди	10 г/л
Сульфат меди	25 г/л

Раствор наносят на изделие на короткие промежутки времени, т.к. насыщенность цвета меняется достаточно быстро. Нужного оттенка можно

добиться продолжительностью выдержки. Тонированная таким же образом латунь будет иметь сходный спектр окраски, но с примесью желтого цвета.

#### Рецепт раствора №7.

Раствор ацетата кобальта и перманганата калия

Состав раствора:

Ацетат кобальта	50 г/л
Перманганат калия	25 г/л

Применяется раствор для получения окраски на алюминиевых сплавах. В зависимости от времени воздействия раствора и температуры нагрева можно получить цвета, имитирующие медь, бронзу и латунь.

#### Рецепт раствора №8.

Раствор ортофосфорной кислоты, фторида калия и оксида хрома

Состав раствора:

Ортофосфорная кислота	40 г/л
Фторид калия	3 г/л
Оксид хрома	5 г/л

Раствор для окрашивания алюминия в зеленый цвет. Насыщенность меняется в зависимости от времени воздействия раствора.

#### Рецепт раствора №9.

Раствор оксида хрома и кремнефтористого натрия

Состав раствора:

Оксид хрома	3 г/л
Кремнефтористый натрий	3 г/л

Раствор для окрашивания алюминия в цвет с оттенками желтого. Насыщенность меняется в зависимости от времени воздействия раствора.

## Рецепт раствора №10.

Раствор калий-натрия виннокислого, гидроксида натрия и сульфата меди (II)

Состав раствора:

Калий-натрий виннокислый	4 г/л
Сульфат меди	2 г/л
Гидроксид натрия	8 г/л

Раствор для окраски цинка. Совершенно чистый и не содержащий свинца металл натирается песком и соляною кислотой, промывается, высушивается и наносится раствор. В зависимости от продолжительности, окрашивание различно, от фиолетового и темно-синего, до желтого и пурпурно-красного.

## Рецепт раствора №11.

Раствор ацетата меди и винной кислоты

Состав раствора:

Ацетат меди	10 г/л
Винная кислота	50 г/л

Коричнево-бронзовый цвет цинк принимает в результате нанесения состава. Интенсивность цвета изменяется в зависимости от времени воздействия раствора.

## Рецепт раствора №12.

Раствор сульфата никеля (II) и хлорида аммония

Состав раствора:

Сульфат никеля (II)	60 г/л
Хлорид аммония	60 г/л

В зависимости от времени выдержки цинк приобретает светло синие оттенки.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**

**Рентгенограммы образцов с комбинированным покрытием, включающим в себя холодное газодинамическое напыление с последующим тонированием.**

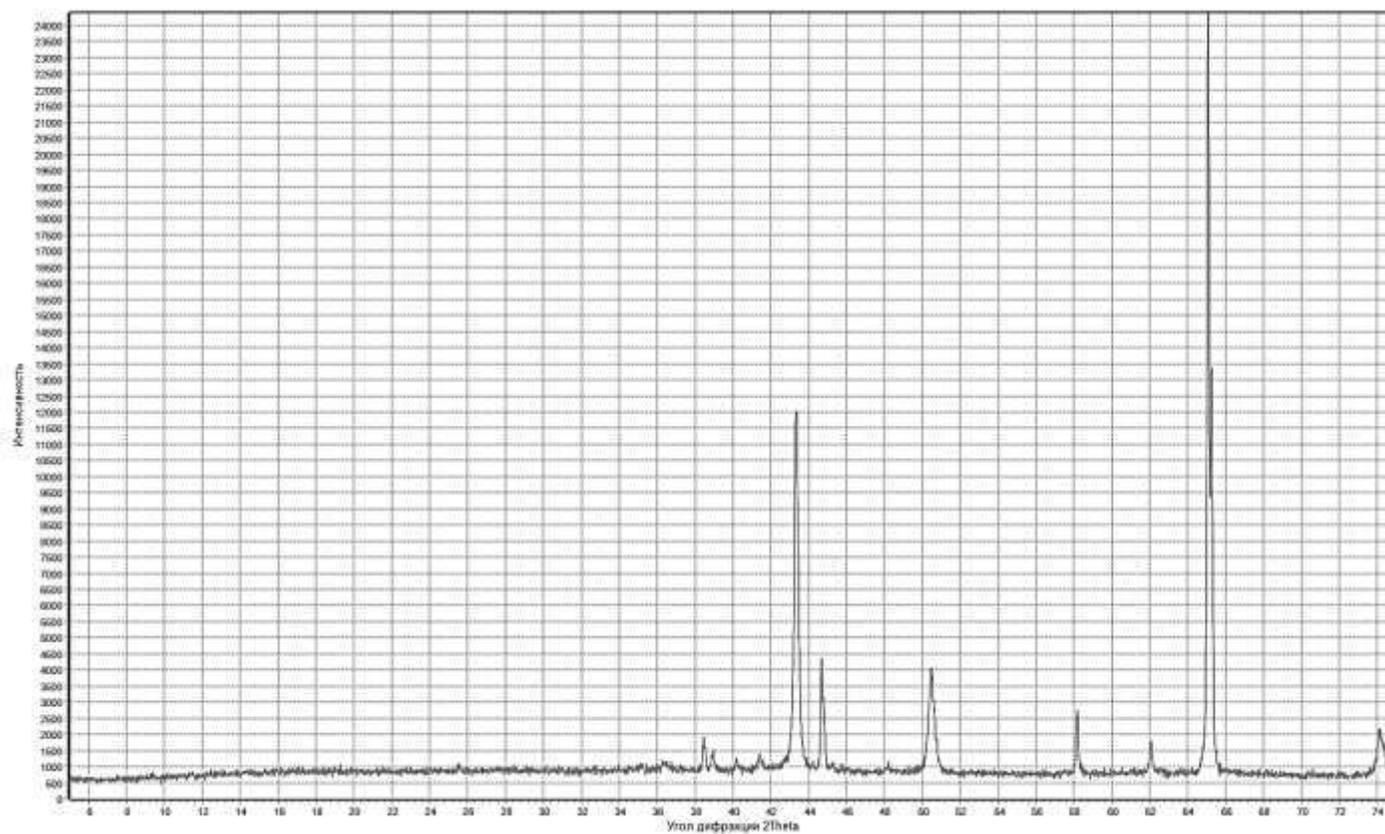


Рисунок Б 1 — Рентгенограмма образца с напылением медного порошка С-01-01 и последующим тонированием полисульфидом калия (раствор №1).

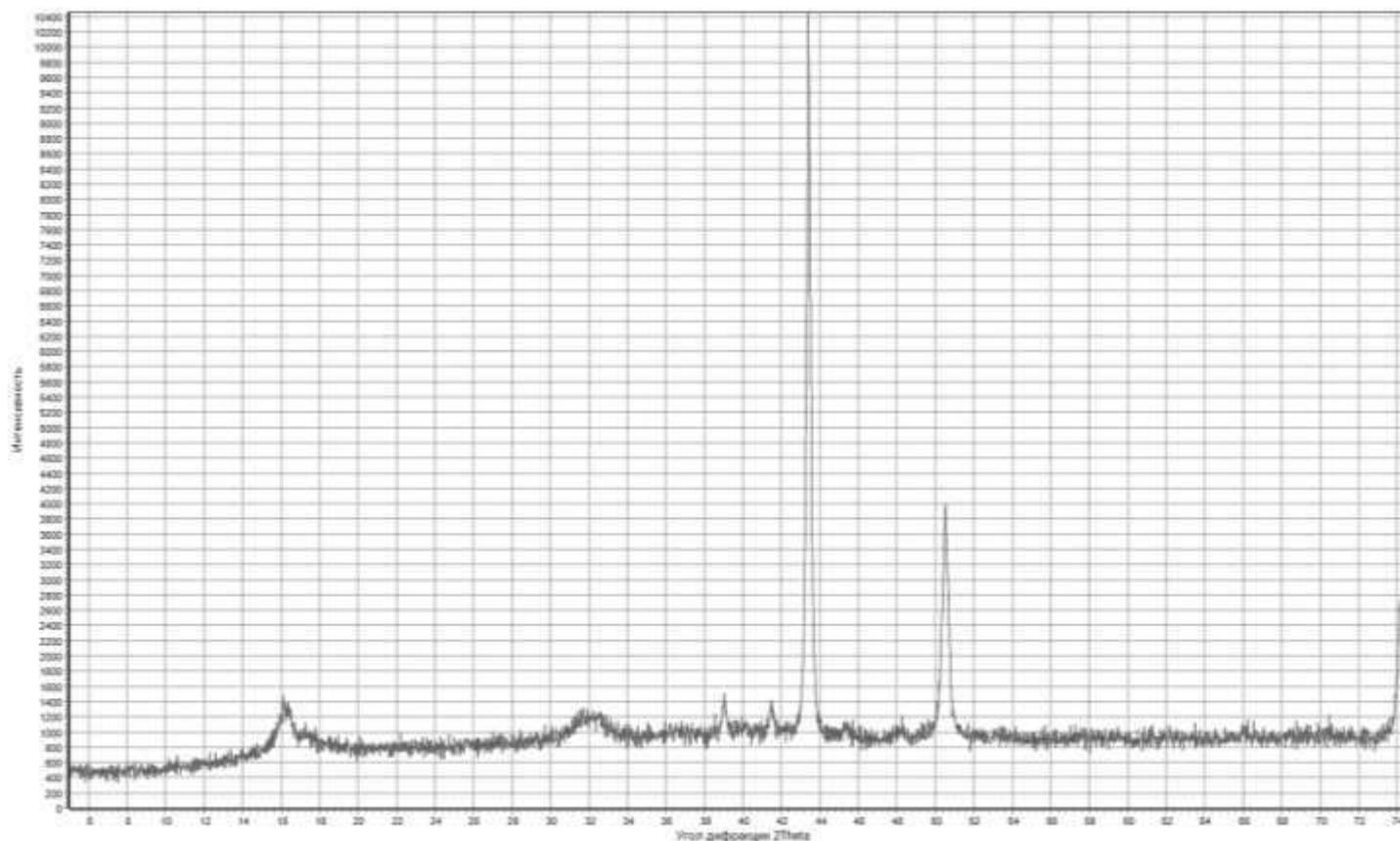


Рисунок Б 2 — Рентгенограмма образца с напылением медного порошка С-01-01 и последующим тонированием раствором карбоната аммония и хлорида аммония (раствор №3, 4).

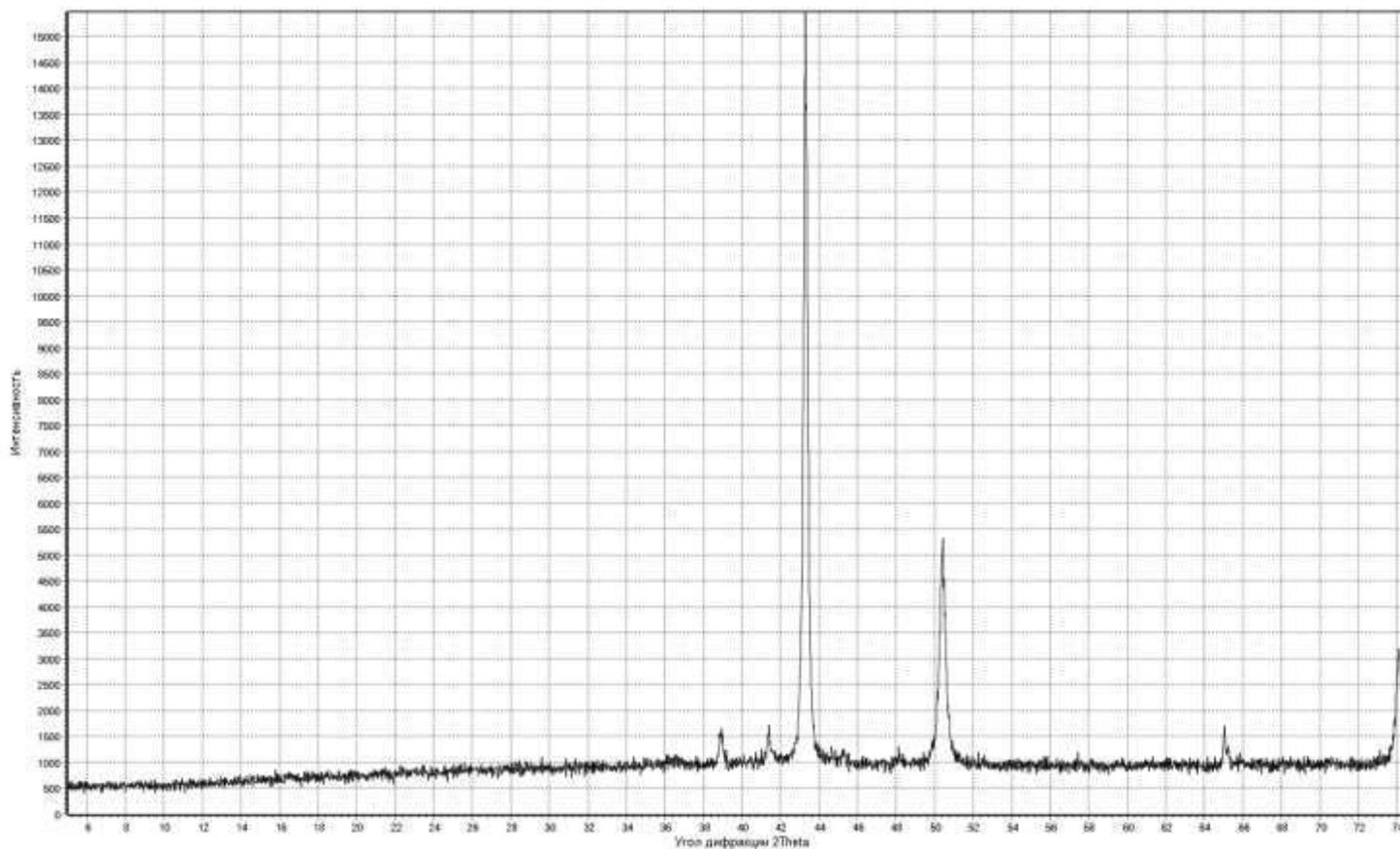


Рисунок Б 3 — Рентгенограмма образца с напылением медного порошка С-01-01 и последующим тонированием раствором сульфата меди, гидроксида натрия и лимонной кислоты (раствор №5)

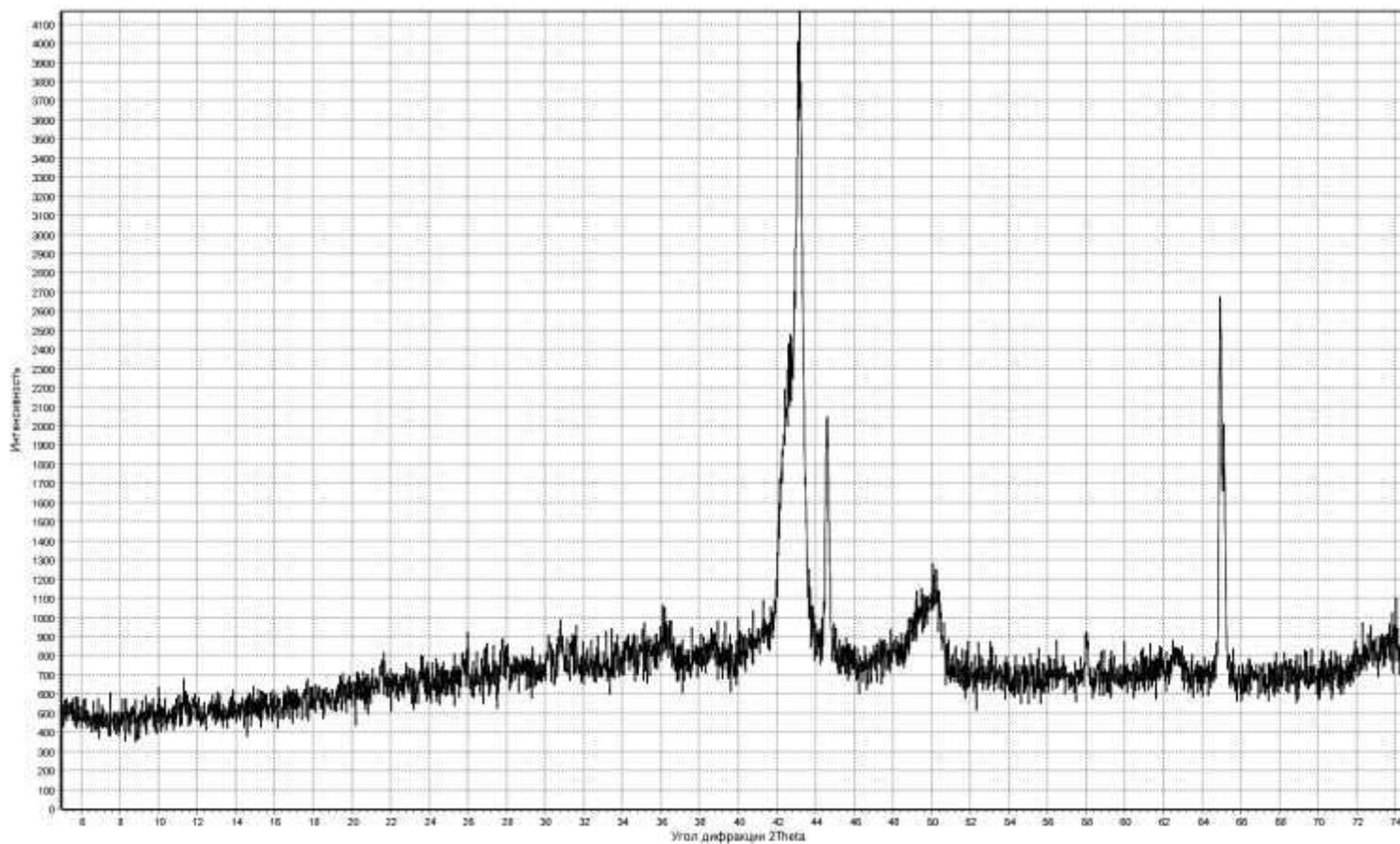


Рисунок Б 4 — Рентгенограмма образца с напылением латунного порошка CZ-70-30 и последующим тонированием раствором полисульфида калия (раствор №1).

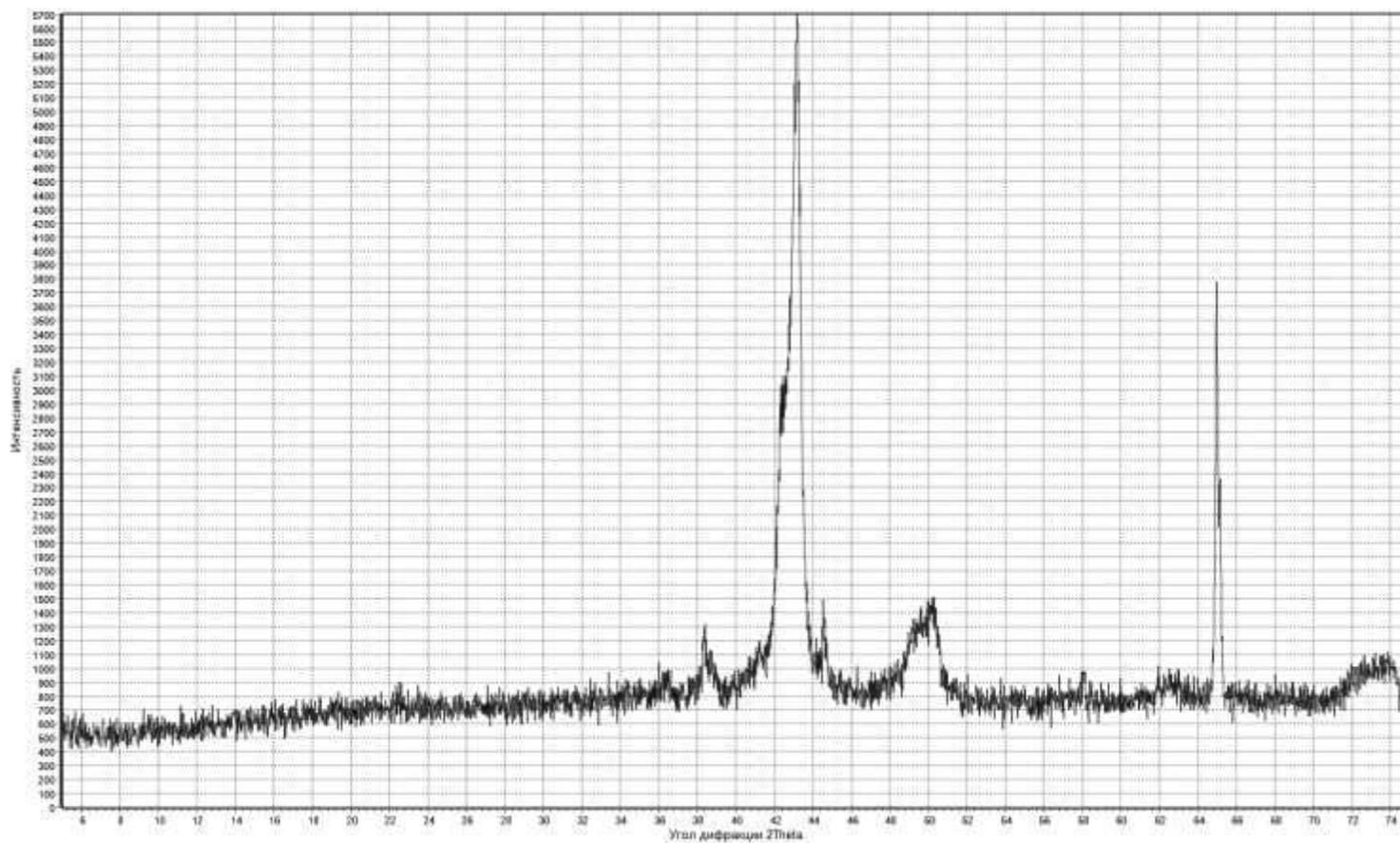


Рисунок Б 5 — Рентгенограмма образца с напылением латунного порошка CZ-70-21 и последующим тонированием раствором сульфата меди, гидроксида натрия и лимонной кислоты (раствор №5)

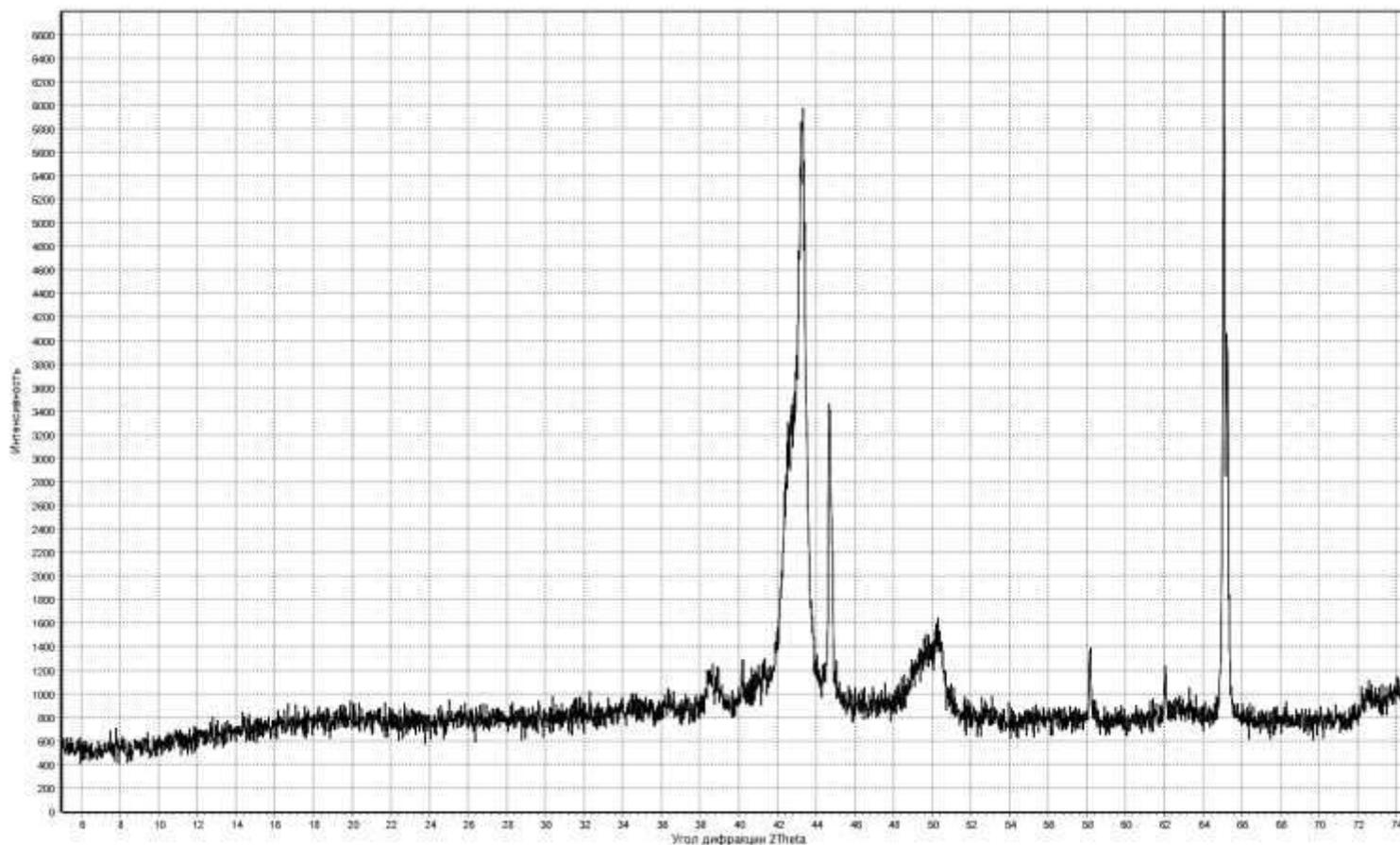


Рисунок Б 6 — Рентгенограмма образца с напылением латунного порошка CZ-70-21 и последующим тонированием раствором сульфата натрия, ацетата меди и сульфата меди (раствор №6)

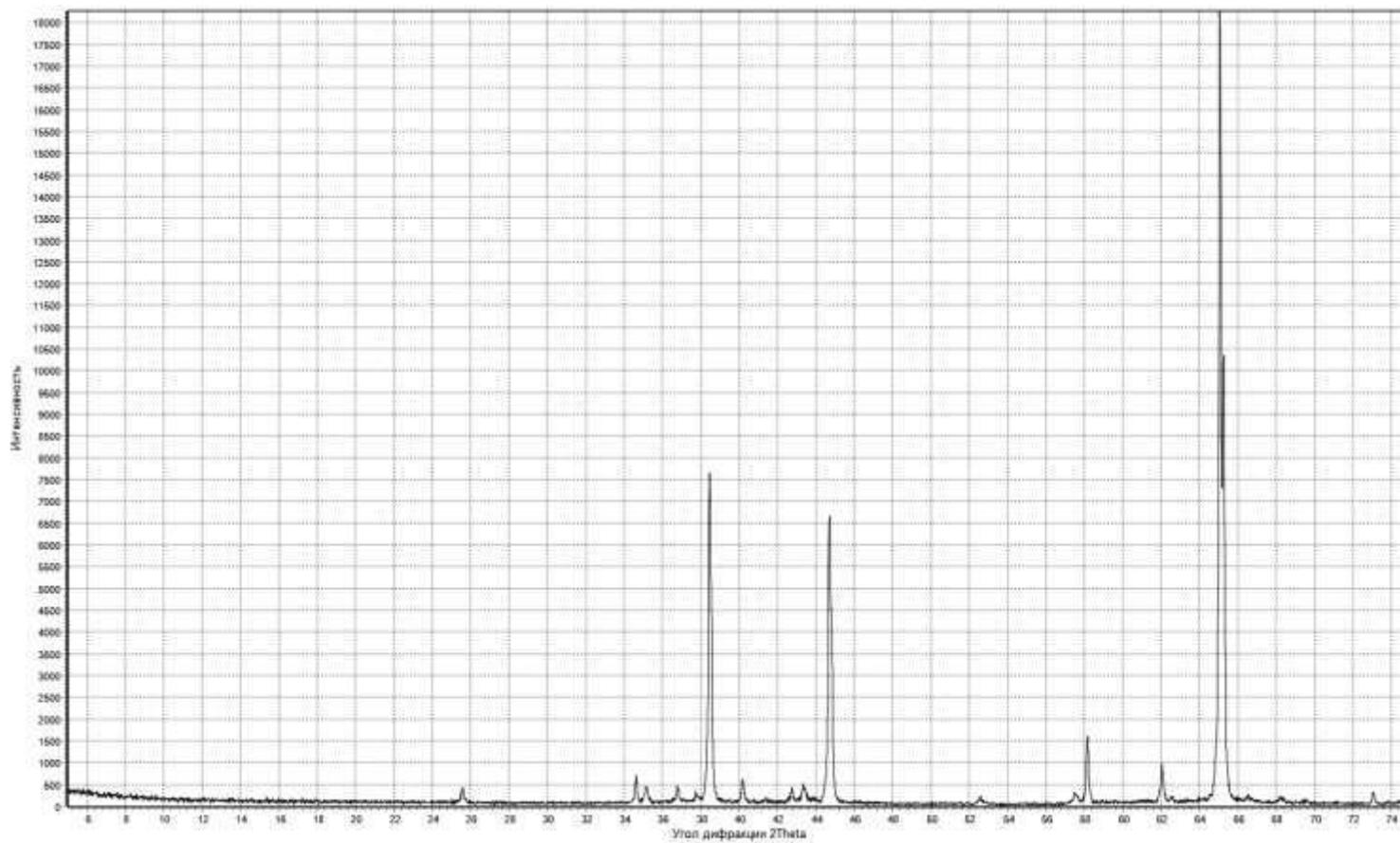


Рисунок Б 7 — Рентгенограмма образца с напылением алюминиевого порошка А-30-01 и последующим тонированием раствором ацетата кобальта и перманганата калия (раствор №7)

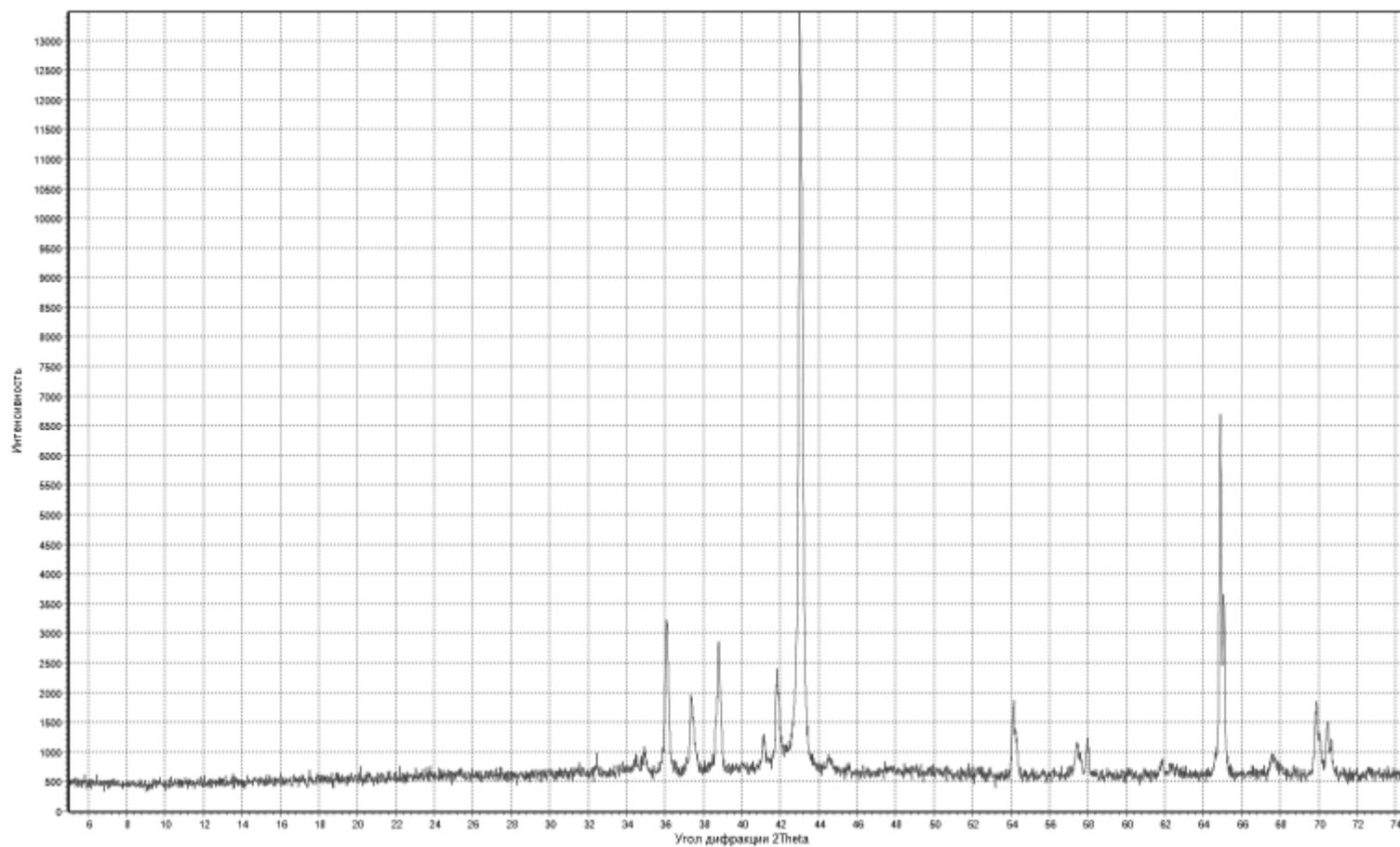


Рисунок Б 8 — Рентгенограмма образца с напылением цинкового порошка Z-00-11 и последующим тонированием раствором калий-натрия виннокислого, гидроксида натрия и сульфата меди (раствор №10)

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Количественные характеристики изменения цвета напыленных покрытий

Таблица В 1 — Составы реактивов, время выдержки, шероховатость и цвет медных покрытий

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности											
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм			
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB
1	1. Полисульфид калия 10 г/л	0,5	25	1,05	60,55	40,25	179	1,02	59,55	43,59	196	1	56,87	44,23	190
2					27,36	35,66	125		25,03	36,82	125		26,03	36,91	116
3					22,56	25,99	108		24	27,02	102		24,66	24,52	95
4			60	0,98	42,25	41,25	127	0,98	39,33	45,28	134	0,97	37,89	47,95	131
5					23,66	36,85	84		21,54	36,92	78		21,36	38,44	74
6					20,65	11,47	71		21,1	11,58	59		26,99	10,02	46
7		1	25	0,86	51,25	37,56	139	0,88	49,33	37,82	143	0,9	48,56	37,9	137
8					14,36	35,39	111		11,46	35,66	110		8,96	35,12	109
9					13,24	18,27	100		11,9	18,94	98		10,66	17,93	98
10			60	1,2	32,15	39,25	94	1,3	32,94	41,92	100	1,3	30,99	44,92	101
11					14,17	36,27	69		11,67	37,45	68		13,35	38,55	64
12					13,56	7,78	59		15,29	7,09	52		19,27	7,98	43
13		1,5	25	1,3	35,89	35,56	92	1,3	34,77	38,92	100	1,2	31,92	38,94	88
14					6,58	35,66	80		7,51	37,55	77		4,15	37,21	72
15					9,23	8,25	71		12,36	8,14	62		12,52	7,1	56
16			60	1,7	17,56	38,26	55	1,8	16,74	42,85	58	1,81	16,12	42,02	55
17					9,32	36,21	41		8,93	37,88	36		7,77	38,65	36
18					10,25	3,5	34		11,22	2,01	26		11,06	2,69	24
19	2. Нитрат серебра	1	25	0,78	41,74	45,23	120	0,74	39,98	45,23	121	0,77	41,12	48,26	121
20					19,56	37,13	84		10,25	36,13	87		7,96	32,15	91
21					22,23	12,84	64		21,96	6,23	59		21,32	6,32	63

Продолжение таблицы В 1

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности												
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм				
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	
22	3.Карбонат аммония 120 г/л Хлорид аммония 40 г/л	1,5	60	0,83	32,85	44,21	96	0,85	31,89	45,23	107	0,86	31,74	44,23	102	
23					16,45	37,56	67		15,84	39,26	65		12,76	38,64	66	
24					19,36	7,21	51		22,51	7,14	40		20,43	7,52	43	
25			25	0,85	30,56	46,58	92	0,84	29,12	44,26	93	0,87	29,46	42,56	89	
26					19,23	37,21	60		10,63	40,28	62		7,46	40,12	65	
27					19,25	6,25	46		21,98	6,15	35		20,63	6,98	38	
28				60	0,88	22,36	42,25	76	0,87	29,23	43,28	90	0,89	30,35	41,28	89
29						17,45	37,58	48		7,5	40,89	64		5,44	40,98	68
30						18,24	4,21	36		21,56	6,32	36		19,87	6,74	41
31		2	25	1,7	20,26	39,25	64	1,71	20,45	46,32	72	1,68	20,15	45,32	68	
32					11,23	36,23	46		11,89	39,25	42		8,56	40,32	43	
33					12,47	3,28	37		18,66	3,03	22		18,62	3,69	21	
34			60	1,74	12,12	34,59	41	1,69	11,65	36,52	36	1,68	11,64	34,22	30	
35					4,81	34,26	35		1,69	37,96	30		-3,21	39,96	32	
36					4,79	2,98	32		5,62	1,25	23		7,2	1,56	21	
37		4	25	0,58	48,91	16,37	127	1,08	45,81	15,88	123	0,78	54,86	22,97	123	
38					4,36	16,19	113		4,53	15,98	105		-6,12	23,69	132	
39					6,65	11,79	105		12,19	9,22	88		7,41	15,62	116	
40			60	0,66	50,13	16,84	124	1,04	46,34	15,27	131	0,8	55,22	22,53	144	
41					-0,66	16,65	120		7,72	14,5	104		0,34	23,27	130	
42					6,85	12,27	108		17,37	7,37	81		7,84	15,84	100	
43			8	25	0,74	49,55	14,28	89	0,79	45,51	11,45	70	0,81	53,87	17,56	86
44						-15,25	18,23	125		-18,16	15,36	116		-21,2	22,14	139
45						2,2	18,45	113		2,56	15,87	102		2,5	22,16	124
46				60	0,75	45,12	10,24	51	0,78	48,9	13,55	67	0,79	49,85	13,45	51
47						-25,26	15,27	118		-23,25	18,65	127		-24,05	18,23	130
48						2,2	15,14	102		2,41	18,25	112		-6,6	24,12	129
49			12	25	0,88	55,67	14,25	86	0,86	50,3	13,29	77	0,87	44,5	11,25	81
50						-23,27	18,35	127		-25,8	19,54	131		-15,23	14,78	112
51						-0,28	15,44	100		12,3	14,55	98		5,9	13,92	95

Продолжение таблицы В 1

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности											
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм			
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB
52			60	0,85	53,95	14,45	79	0,88	55,3	18,25	88	0,88	48,3	12,47	56
53					-20,93	18,43	138		-19,1	23,24	142		-26,25	17,65	127
54					-0,36	15,62	132		-3,06	27,89	137		1,68	18,25	111
55	4. Карбонат аммония 250 г/л Хлорид аммония 250 г/л	10	25	0,69	55,36	23,46	80	0,57	56,65	22,02	80	0,7	56,32	17,48	98
56					-19,59	29,67	143		-20,87	28,39	145		-15,63	22,12	142
57					-8,91	28,48	148		-7,99	27,36	146		-4,83	21,38	142
58			60	0,58	44,1	10,31	0	0,54	44,75	13,52	0	0,68	53,17	11,28	0
59					-26,02	14,98	119		-22,89	17,96	116		-26,72	17,7	141
60					-23,38	21,45	144		-22,35	23,17	140		-19,01	23,94	161
61		20	25	0,74	63,25	25,32	86	0,64	60,7	23,55	94	0,77	62,5	25,12	76
62					-22,5	32,69	165		-16,8	29,63	156		-20,4	31,24	163
63					-10,81	43,21	171		-12,46	41,21	167		-17,7	49,36	182
64			60	0,68	59,23	19,25	0	0,59	55,92	17,25	0	0,6	55,51	19,36	79
65					-30,4	27,26	157		-28,3	24,55	148		-15,8	23,14	142
66					-16,15	42,31	169		-19,3	40,96	166		-14,5	35,99	157
67	60	25	0,64	61,7	24,2	89	0,74	60,07	20,47	65	0,73	57,57	19,74	80	
68				-19,31	30,33	159		-25,44	26,5	160		-20,93	25,06	148	
69				-12,45	32,77	170		-12,37	28,32	167		-9,5	25,48	153	
70		60	0,77	64,94	17,75	99	0,64	52,77	24,73	68	0,6	61,32	23,5	92	
71				-21,75	22,31	168		-18,5	31,17	136		-20,8	29,53	158	
72				-7,74	23,67	170		-11,43	31,06	144		-8,94	29,6	161	
73	5	25	0,68	78,21	28,22	166	0,6	77,92	42,36	123	0,65	77,54	41,23	112	
74				-18,36	33,21	203		-21,56	52,1	204		-23,74	52,96	205	
75				-7,25	55,28	205		-13,98	73,98	216		-16,98	76,32	220	
76	10	25	0,74	63,25	28,23	127	0,74	61,88	24,93	85	0,7	60,9	22,34	30	
77				-18,52	33,65	161		-21,32	30,98	161		-25,4	29,06	161	
78				-7,24	33,45	163		-11,25	42,89	168		-21	49,58	183	
79	15	25	0,72	53,75	19,02	97	0,72	60	21,58	20	0,71	58,8	21,54	0	
80				-21,86	24,67	136		26,06	28,96	159		-28,32	28,02	157	
81				-0,84	19,88	138		20,69	48,21	180		-25,64	50,23	184	

Окончание табл. В 1

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности											
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм			
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB
82	6. Сульфат натрия 150 г/л, Ацетат меди 10 г/л Сульфат меди 25 г/л	1	25	0,92	49,5	19,23	139	0,91	49,85	18,23	130	0,89	52	19,23	129
83					9,12	18,25	112		4,5	18,12	115		1,63	20,45	123
84					8,56	16,32	104		5,13	17,45	109		3,31	20,36	118
85		3	25	0,96	44,25	16,71	129	0,98	46,9	15,33	134	0,94	44,14	19,04	128
86					10,67	15,21	99		10,79	14,12	103		10,75	17,34	98
87					10,48	8,6	89		11,32	8,57	90		10,31	9,45	88
88		5	25	0,86	47,31	17,18	139	0,88	48,02	16,92	140	0,88	44,52	17,82	128
89					12	15,76	106		12,33	15,5	106		10,71	16,44	99
90					9,7	9,81	97		10,47	9,65	98		8,62	10,58	92

Таблица В 2 — Составы реактивов, время выдержки, шероховатость и цвет латунных покрытий

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности											
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм			
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB
91	1. Полисульфид калия 10г/л	0,5	25	1,1	59,13	31,92	192	1,12	58,9	30,98	188	1,3	58	29,94	187
92					20,88	27,84	127		18,3	27,45	129		19,45	26,31	125
93					31,56	13,99	88		33,2	12,32	84		33,65	11,92	81
94			60	0,98	46,55	19,65	160	0,97	48,1	20,94	162	1	48,9	21,32	161
95					25,06	16,34	93		22,55	17,92	98		21,11	17,89	101
96					25,99	7,55	68		29,63	7,37	65		26,13	9,92	73
97		1	25	0,88	36	11,94	124	0,87	34,4	9,56	143	0,86	32,78	9,99	115
98					17,78	9,56	72		13,32	8,94	110		16,33	7,97	65

Продолжение таблицы В 2

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности											
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм			
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB
99					43,72	1,03	5		44,35	1,01	98		52,36	1,06	0
100					30,65	8,98	113		29,77	8,98	107		28,64	7,98	100
101			60	0,88	21,34	6,96	57	0,88	18,61	6,96	57	0,87	14,66	6,55	57
102					36,92	1,01	12		35,55	1,06	12		42	1,06	0
103					25,92	5,95	83		24,6	5,22	83		31,02	7,92	85
104			25	1,2	8,54	4,05	54	1,2	8,9	4,09	52	1	5,12	7,94	70
105		1,5			33,21	1,03	4		37,22	1,09	0		6,66	6,56	63
106					31,02	7,95	88		31,84	7,45	95		30,33	7,97	89
107			60	1,4	4,3	7,91	70	1,5	7,24	7,23	70	1,81	5,84	6,52	67
108					16,55	4,56	47		19	3,95	45		18,16	3,94	43
109					42,97	11,32	90		41,73	9,52	95		42,86	11,83	87
110			25	0,8	-7,38	13,03	104	0,79	-4,3	10,77	100	0,77	-7,55	13,45	104
111					3,25	10,23	95		5,57	10,12	89		0,77	10,68	100
112					43,6	13,76	119		43,75	14,14	120		42,28	13,43	121
113			60	1,01	5,18	13,51	99	1,05	5,16	13,85	100	1,03	7,18	12,87	96
114					12,25	7,68	82		13,16	7,95	81		13,63	7,29	79
115					43,65	13,67	118		46,86	13,79	125		38,93	14,67	106
116			25	0,96	5,79	13,93	98	0,99	3	13,74	108	0,97	5,34	14,65	88
117		1,5			11,61	8,26	83		13,07	7,48	88		8,99	8,27	78
118					55,26	26,36	170		51,33	25,15	155		53,75	24,63	166
119			60	0,89	17,41	22,99	121	0,81	14,62	21,91	114	0,8	18,17	21,55	115
120					15,39	12,45	107		15,05	11,42	98		16,87	15,09	100
121					20,26	39,25	64		20,45	46,32	72		20,15	45,32	68
122			25	0,7	11,23	36,23	46	0,71	11,89	39,25	42	0,68	8,56	40,32	43
123					12,47	3,28	37		18,66	3,03	22		18,62	3,69	21
124					12,12	34,59	41		11,65	36,52	36		11,64	34,22	30
125			60	0,74	4,81	34,26	35	0,69	1,69	37,96	30	0,68	-3,21	39,96	32
126					4,79	2,98	32		5,62	1,25	23		7,2	1,56	21
127					76,94	47,95	183		73,99	44,96	176		74,1	44,92	174
128		4	25	0,3	-0,9	50,97	188	0,31	-0,76	46,87	182	0,31	-2,13	47,91	184

Продолжение таблицы В 2

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности												
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм				
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	
129	3.Карбонат аммония 120 г/л Хлорид аммония 40 г/л	60	60	0,33	-2,88	57,06	192		-5,12	56,03	191		-4,77	56,09	191	
130					72,21	43,91	183	0,35	71,98	43,56	185	0,37	72,01	44,95	189	
131					4,06	44,84	175		5,22	43,88	173		7,33	44,93	173	
132					-2,66	50,92	181		-1,56	49,87	179		-2,09	50,01	181	
133					69,8	39,44	166	0,38	69,62	39,94	170	0,37	70,99	41,98	177	
134					0,11	41,52	171		2,25	40,88	169		3,54	42,65	172	
135		-5,95	49,94	180		-4,58	48,92	178		-3,25	49,98	179				
136		69,54	37,92	157	0,38	69,88	38,92	164	0,37	69,33	37,98	164				
137		-4,41	40,85	172		-2,34	40,87	172		-1,1	40,55	170				
138		-4,99	48,12	178		-2,66	46,12	175		-3,22	46,29	175				
139		68,22	34,58	140	0,39	68,66	35,94	147	0,41	68,11	34,25	147				
140		-9,94	38,91	172		-7,82	39,52	172		-7,23	38,89	170				
141		-6,25	47,52	177		-4,77	47,11	176		-4,91	45,02	173				
142		65,44	30,56	133	0,4	64,6	30,99	141	0,42	64,8	31,95	146				
143		-9,78	34,02	164		-5,99	34,58	160		-3,02	34,51	159				
144		-5,92	43,99	169		-4,79	40,91	165		-5,99	41,52	167				
145		4. Карбонат аммония 250 г/л Хлорид аммония 250 г/л	10	25	0,3	73,5	41,96	159	0,29	73,8	42,36	166	0,27	73,39	42,34	170
146						-7,2	46,23	185		-6,4	46,31	185		-3,8	46,57	182
147	-7,2					57,98	193		-2,8	53,05	186		-3	52,99	185	
148	75					44,87	167	0,33	74,3	43,94	165	0,33	73,66	42,34	167	
149	-4,5		48,17	188		-5,98	47,55	186		-4,92	46,09	184				
150	-8,3		62,01	200		-5,67	57,09	193		-5,55	56,92	191				
151	77,11		32,04	158	0,31	74,68	45,32	170	0,32	74,82	44,13	147				
152	-13,3		36,47	200		-7,09	52,34	187		-14,05	51,51	191				
153	-4,98		31,9	201		2,61	47,53	178		-5,65	48,06	193				
154	64,4		26,32	93	0,33	63,1	26,03	117	0,37	57,74	20,63	75				
155	-22,4		33,02	168		-15,6	32,88	161		-20,22	26,03	149				
156	-9,1		44,09	172		-3,1	37,71	158		-12,56	37,98	160				
157	57,24		15,5	44	0,87	46,83	12,84	8	0,91	46,73	14,84	0				
158	-23,86		20,02	151		-21,92	16,71	120		-23,1	19,19	122				

Окончание таблицы В. 2

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности											
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм			
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB
159					-18,14	24,27	169		-16,56	19,1	135		-18,14	23,34	140
160					52,12	16,52	0		44,1	11,52	0		44,35	11,96	0
161			60	0,89	-33,26	22,45	141	0,9	-26,9	15,98	118	0,91	-23,78	14,23	117
162					-24,12	39,06	165		-22,38	27,62	141		-18,91	25,04	135
163	5. Сульфат меди 70 г/л	5	25	1,25	73,33	38,46	150	1,26	70,3	33,25	139	1,26	67,3	32,54	150
164					-14,98	46,22	188		-19,05	41,89	181		-12,6	37,88	170
165					1,36	48,05	177		6,88	39,05	159		13,77	30,02	139
166	Гидроксид натрия 85 г/л	10	25	1,2	66,44	31,98	146	1,22	64,77	30,56	154	1,24	61,55	26,92	144
167					-11,68	36,25	167		-7,89	34,92	160		-9,36	30,55	153
168					8,97	32,97	145		14,89	26,96	130		17,05	22,94	118
169	Лимонная кислота (45%) 1 л	15	25	1,2	59,66	25,98	143	1,26	57,55	23,94	133	1,27	57,44	20,95	100
170					-7,89	28,46	147		-4,36	25,88	140		-18,69	25,13	147
171					18,88	19,44	110		4,22	25,47	131		-0,36	28,97	128
172	6. Сульфат натрия 150 г/л,	1	25	0,78	61,87	31,09	179	0,79	61,8	30,39	178	0,77	61,87	30,88	177
173					8,29	30,94	142		8,21	29,27	142		8,3	29,7	141
174					24,38	17,46	102		24,44	13,14	107		24,13	13,21	105
175	Ацетат меди 10 г/л	3	25	0,69	58,33	29,06	180	0,7	57,2	28,96	176	0,66	57	27,92	172
176					15,74	26,52	129		15,8	25,66	126		13,59	25,06	127
177					25,13	15,84	97		22,5	15,02	99		23,41	15,94	97
178	Сульфат меди 25 г/л	5	25	0,96	53,66	26,22	178	0,99	53,1	26,38	173	0,97	52,3	24,75	167
179					25,78	22,49	110		25,31	21,76	110		22,31	20,09	110
180					18,1	14,14	98		10,49	17,04	110		11,97	16,85	105

Таблица В 3 — Составы реактивов, время выдержки, шероховатость и цвет алюминиевых покрытий

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности											
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм			
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB
181	7. Ацетат кобальта 50 г/л Перманганат калия 25 г/л	10	25	0,61	50,66	20,13	122	0,68	57,57	22,51	147	1,15	42,2	16,78	117
182					-0,47	20,62	120		1,79	23,1	136		3,23	16,99	98
183					3,94	13,81	113		9,44	15,19	122		18,37	8,19	68
184			60	0,97	37,32	9,62	86	0,99	35,68	9,68	82	1,2	36,66	10,01	86
185					-3,28	10,32	88		-4,38	10,53	85		-2,78	10,58	86
186					7,47	6,17	75		9,83	6,15	69		9,35	6,69	70
187		20	25	1,1	46,35	15,19	125	1	48,01	15,71	129	1	49,35	17,44	130
188					3,04	15,24	107		2,31	15,76	112		1,98	18,02	115
189					18,49	7,04	80		18,44	7,39	83		18,59	11,97	86
190			60	1,42	33,1	7,57	95	1,44	31,97	7,63	79	1,44	33,77	9,46	56
191					5,07	7,25	75		5,07	7,36	60		5,14	9,1	50
192					13,18	3,24	59		13,66	3,58	43		13,48	4,02	31
193		30	25	1,2	40,54	12,77	113	1,21	43,76	13,48	120	1,2	42,4	12,16	120
194					5,02	12,47	92		5,17	13,2	98		5,11	11,82	97
195					16,28	5,75	69		17,92	6,14	74		17,6	5,42	72
196			60	1,65	12,32	1,56	40	1,7	14,47	1,51	43	1,58	15,41	2	43
197					4,25	1,48	29		3,2	1,4	34		2,28	1,97	37
198					4,35	0,99	26		3,61	0,84	31		1,82	1,45	36
199	8. Ортофосфорная кислота 40 г/л Фторид калия 3 г/л Оксид хрома 5 г/л	5	25	0,56	70,32	37,94	159	0,61	71,5	39,04	165	0,61	70,09	39,94	167
200					-6,8	41,88	176		-5,9	43,95	178		-3,85	42,15	175
201					0,55	45,92	171		1,4	65,96	172		0,65	45,91	172
202		7	0,59	71,5	38,92	162	0,7	69,99	36,98	160	0,7	68,2	35,94	156	
203				-8,5	43,94	179		-8,92	41,55	175		-6,65	38,45	170	
204				4,1	43,02	167		5,4	40,02	161		3,14	39,08	161	
205	9. Оксид хрома	8	25	0,5	80,44	57,92	225	0,58	80,2	57,98	224	0,6	80,25	57,94	225
206					5,87	58,06	195		6,94	57,22	194		7,74	57,62	193

Окончание таблицы В. 3

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности											
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм			
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB
207	3 г/л Кремнефтористый натрий 3 г/л	10			31,13	41,32	160		19,87	42,36	162		15,63	46,08	170
208				0,59	77,6	54,98	222	0,6	74,1	51,36	215	0,6	76,32	51,62	214
209				11,22	53,62	184	9,6	50,12	181	10,01	50,13	180			
210				14,64	43,12	165	13,12	42,94	164	10,08	44,96	168			

Таблица В. 4 — Составы реактивов, время выдержки, шероховатость и цвет цинковых покрытий

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности											
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм			
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB
211	10. Калий- натрий виннокислый 4 г/л Гидроксид натрия 8 г/л Сульфат меди 2 г/л	10	25	0,61	50,66	20,13	122	0,68	57,57	22,51	147	1,15	42,2	16,78	117
212					-0,47	20,62	120		1,79	23,1	136		3,23	16,99	98
213					3,94	13,81	113		9,44	15,19	122		18,37	8,19	68
214			37,32		9,62	86	35,68		9,68	82	36,66		10,01	86	
215			-3,28		10,32	88	-4,38		10,53	85	-2,78		10,58	86	
216			7,47		6,17	75	9,83		6,15	69	9,35		6,69	70	
217		20	25	1,1	46,35	15,19	125	1	48,01	15,71	129	1	49,35	17,44	130
218					3,04	15,24	107		2,31	15,76	112		1,98	18,02	115
219					18,49	7,04	80		18,44	7,39	83		18,59	11,97	86
220			33,1		7,57	95	31,97		7,63	79	33,77		9,46	56	
221			5,07		7,25	75	5,07		7,36	60	5,14		9,1	50	
222			13,18		3,24	59	13,66		3,58	43	13,48		4,02	31	
223	30	25	1,2	40,54	12,77	113	1,21	43,76	13,48	120	1,2	42,4	12,16	120	

Окончание таблицы В. 4

№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Температура нагрева °С	Требования к качеству поверхности													
				Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм					
				Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB		
224					5,02	12,47	92		5,17	13,2	98		5,11	11,82	97		
225					16,28	5,75	69		17,92	6,14	74		17,6	5,42	72		
226			60	1,65	12,32	1,56	40	1,7	14,47	1,51	43	1,58	15,41	2	43		
227					4,25	1,48	29		3,2	1,4	34		2,28	1,97	37		
228					4,35	0,99	26		3,61	0,84	31		1,82	1,45	36		
229					70,32	37,94	159		71,5	39,04	165		70,09	39,94	167		
230	11. Ацетат меди 10 г Винная кислота 50 г	5	25	0,56	-6,8	41,88	176	0,61	-5,9	43,95	178	0,61	-3,85	42,15	175		
231							0,55		45,92	171	1,4		65,96	172	0,65	45,91	172
232							71,5		38,92	162	69,99		36,98	160	68,2	35,94	156
233		7		0,59	-8,5	43,94	179	0,7	-8,92	41,55	175	0,7	-6,65	38,45	170		
234							4,1		43,02	167	5,4		40,02	161	3,14	39,08	161
235		12. Сульфат никеля 60 г/л Хлорид аммония 60 г/л		8	25	0,5	80,44	57,92	225	0,58	80,2	57,98	224	0,6	80,25	57,94	225
236							5,87	58,06	195		6,94	57,22	194		7,74	57,62	193
237							31,13	41,32	160		19,87	42,36	162		15,63	46,08	170
238	10		0,59	77,6		54,98	222	0,6	74,1	51,36	215	0,6	76,32	51,62	214		
239							11,22		53,62	184	9,6		50,12	181	10,01	50,13	180
240							14,64		43,12	165	13,12		42,94	164	10,08	44,96	168

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

## Экспертная оценка декоративности напыленных покрытий

Таблица Г 1 — Экспертная оценка декоративности медных покрытий по параметру Цвет

Признак декоративности	Эксперт																																																					
	Номер образца																																																					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	Средний балл				
1	2	2	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	2	3	2	3	4	3	3	3	2	2	2	2	2	3	4	4	4	4	4	3	2	3	4	2	3	4	3	4	2	3	4	2	3	4	3	3	2	3	4	3	2,88
2	3	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	2	3	4	3	3	3	3	2	2	2	2	3	2	3	2	3	3	2	3	3	3	3	3	4	3	3	2,8		
3	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	2	3	2	3	4	3	3	3	2	2	2	2	2	3	4	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	2	3	2	2	3	2	3	4	3	3	3	2	2	2	2	2,62	
7	2	3	2	3	2	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	3	3	2	3	4	2	3	2	3	2	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	2	2,82
8	4	3	4	3	4	3	4	3	2	3	2	3	2	3	2	3	3	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	2	3	2	3	4	3	3	3	2	2	2	2	2	2	3	4	3	2	3	2	2	3	2	2,74		
9	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	2	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	2	3	4	2	3	2	3	3	3	2	2,84			
13	3	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	2	3	2	3	4	3	3	3	2	2	2	2	2	3	4	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	2	3	2	2	3	2	3	4	3	3	2	2	2	2	2,64	
14	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	2	3	4	2	3	2	3	2	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	2	3	2,84
15	2	3	2	3	4	4	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	2	3	2	3	4	3	3	3	2	2	2	2	2	3	4	2	3	2	3	3	2	3	4	3	3	2	3	4	3	3	2	2	4	4	4	4	2,82
19	3	3	3	3	3	4	2	3	2	3	2	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	2	3	4	3	3	3	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	3	4	3	3	3	3	2,9		
20	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	4	3	3	2	2	2	3	3	3	2	2	2	3	3	2	2	2	3	2	3	4	3	3	2	2,66	
21	2	3	2	3	2	3	3	3	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	3	3	2	3	2	3	2	2,66		
25	3	3	3	2	2	2	2	2	3	3	3	3	2	2	2	2	2	3	3	3	3	2	2	2	2	2	3	3	3	2	2	2	2	2	2	3	2	3	2	3	4	3	3	3	2	2	2	3	2	3	2	2,5		
26	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	5	5	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	4	4	4,44		
27	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	4	5	4	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4,4	
31	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	5	4,48
32	4	5	5	4	5	5	4	5	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4,46	
33	4	5	5	4	5	5	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	4	4,52	
37	3	4	3	4	3	4	3	2	3	2	3	2	3	2	3	3	3	2	3	4	2	3	2	3	3	3	2	2	2	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	4	3	3	3	2	3	2	3	4	3	2,76
38	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	2	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	2	3	2	2,78
39	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	2	3	2	3	4	3	3	3	2	5	4	4	2	3	2	3	4	3	3	3	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	3	3	3	2	2,88
43	2	3	2	3	2	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	2	3	3	5	5	5	5	5	2	2	2	3	2	2	2	3	4	3	2	3	3	3	2,94			
44	3	2	3	4	4	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	4	4	5	5	4	5	4	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	4	2	3	2	3	4	2,94		
45	3	3	3	3	4	2	3	2	3	2	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	2	2	3	2	4	4	5	4	3	4	3	4	3	3	2	3	3	3	2	5	3	3	3	3	3	3,04		







Продолжение таблицы Г1

Признак декоративности	Номер образца	Эксперт																																																						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	Средний балл				
25	3	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	2	3	2,84					
26	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	2,76					
27	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	2,76					
31	3	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	2	3	2,84						
32	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	2	3	2,76					
33	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	5	4	5	4	5	4	4	4	4,46				
37	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	5	5	4	5	4	4	5	4	4	4,56				
38	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4,42				
39	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	5	5	4	5	5	4	4	4,4				
43	4	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	4	4	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	4	4	5	5	4	5	5	4	4	4,44			
44	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	4,38			
45	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	5	5	4	5	5	5	4	5	4	4	4	4,46		
49	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4,56		
50	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4,42		
51	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	5	5	5	4	5	4	4	5	4	4	4	4,46		
55	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4,56	
56	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4,42			
57	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	4	5	4	4	4	5	5	4	4	4,4	
61	4	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	4	4	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	4	5	5	4	5	5	4	4	4,44	
62	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	4,38		
63	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	5	5	4	5	4	4	5	4	4	4	4,46		
67	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	4	5	5	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4,56
68	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4,42		
69	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	5	4	4	4	5	5	4	5	4	4	4,4
73	4	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	4	4	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	4	4	5	5	4	5	5	4	4	4,44
74	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	4,38	
75	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	5	5	4	5	4	4	5	4	4	4,46	
76	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	4	5	5	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4,56
77	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4,42
78	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	4	4	4	4	5	4	4	4	5	5	4	4	4,4	
79	4	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	4	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	4	4	4	5	4	4	5	5	4	4	4,44	
80	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	5	4	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	4,38

















Продолжение таблицы Г 2

Признак декоративности	Эксперт																																																		Средний балл					
	Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49		50				
111	2	3	2	3	2	3	3	3	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2,66			
115	3	3	3	2	2	2	2	2	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	3	2	3	4	3	3	3	2	2	2	3	2	3	2,50				
116	5	4	4	5	4	4	4	5	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	5	4	4	4	4	5	4	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	4	4,40			
117	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	4	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4,38				
121	4	4	5	4	4	5	5	4	4	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	4	4	5	4	4	5	5	4	4	4	5	4	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4,44				
122	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	5	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4,48				
123	5	5	4	5	5	4	4	5	5	5	5	4	5	5	4	4	5	5	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	4,56				
127	2	3	2	3	2	3	3	3	2	2	3	2	3	2	3	3	3	2	2	3	2	3	2	3	2	3	3	3	2	2	2	2	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	4	3	3	3	2	3	2	3	4	3	2,60			
128	3	3	3	3	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	3	3	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	2	3	2	2,74			
129	3	2	2	3	2	3	4	3	3	3	2	2	3	2	3	4	3	3	3	2	2	3	2	3	4	3	3	4	3	3	3	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	3	3	3	2	2,84			
133	4	3	3	3	3	3	3	3	2	4	3	3	3	3	3	3	3	3	2	4	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	2	3	3	5	5	5	5	5	2	2	2	3	2	2	2	3	4	3	2	3	3	3	3,02		
134	3	3	2	2	2	3	2	2	3	3	3	2	2	2	3	2	2	3	3	3	2	2	2	3	2	2	2	3	2	2	3	2	3	4	4	5	5	4	5	4	2	3	2	3	2	3	4	2	3	2	3	4	2,80			
135	2	3	3	3	3	4	3	3	3	2	3	3	3	3	4	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	4	3	3	3	2	4	4	5	4	3	4	3	4	3	4	3	3	2	3	3	3	2	5	3	3	3	3	3,12			
139	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	2	3	2	3	4	3	3	2	2	2	3	3	3	5	5	5	4	5	4	5	4	4	3	3	3	2	3	3	4	5	4	4	4	5	3,24			
140	3	2	3	2	3	3	3	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	3	3	3	2	4	3	4	3	4	3	4	3	4	3	4	3	2	2	2	3	3	4	3	4	4	5	3	2,98
141	3	3	2	2	2	2	2	3	3	3	3	2	2	2	2	2	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	3	3	4	4	5	5	4	5	4	4	4	4	5	5	4	5	4	4	4	4	5	5	4	4	4	4	3,34		
145	4	4	5	5	4	5	4	4	4	4	4	4	5	5	4	5	4	4	4	4	4	4	5	5	4	5	4	4	4	4	5	3	3	3	4	4	5	4	5	5	4	5	4	4	5	4	5	4	4	5	4	4	4,28			
146	4	4	5	4	3	4	3	4	4	4	4	4	5	4	3	4	3	4	4	4	4	4	5	4	3	4	3	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	5	4	4	5	5	4	5	4	5	4	5	4	4	5	4	5	4,16		
147	5	5	5	4	3	3	4	4	5	5	5	4	3	3	3	4	4	5	5	5	5	4	3	3	3	4	4	5	4	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	3	3	4	5	4	4	5	4	5	4	4	5	4	5	4,14	
151	4	3	4	3	4	5	5	4	5	4	3	4	3	4	5	5	4	5	4	3	4	5	4	3	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	5	4	5	4	4,26		
152	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	5	4	4	4	5	4	4	4	4	4	4	5	4	4	4	4	4	4	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	5	4	4	4,40			
153	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	4,44			
157	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	4	5	4	4	5	5	4	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4,48		
158	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	5	4	4	4,48		
159	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	4,52		
163	5	5	4	5	4	5	4	4	5	5	5	4	5	4	5	4	4	5	5	5	4	5	4	5	4	4	5	4	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4,52	
164	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	4,36			
165	4	5	4	4	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	4	5	5	4	5	5	4	4,44		
166	4	5	4	4	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	4	4,48		
167	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4,44		
168	5	4	5	5	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4,52		
169	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	5	4	4	5	5	4	4	5	4	4,38		
170	4	4	5	4	4	5	5	4	4	4	4	4	5	4	4	5	5	4	4	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	5	5	4	4	5	5	4	4,44			
171	5	5	4	5	5	4	5	4	4	5	5	4	5	4	4	5	4	4	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	4	4	5	4	5	5	4	5	5	4	5	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4	5	4	4,48		









































## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

### Паспорт. Экспериментальная установка типа «Штоковое коромысло»

#### 1. Назначение и область применения

Экспериментальная установка типа «Штоковое коромысло» применяется для проведения лабораторных ускоренных испытаний при переменном погружении в электролит по ГОСТ 9.308-85 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний». Цель: получение практических данных в лабораторных условиях за наименьший промежуток времени, позволяющих оценить коррозионное поведение образцов в естественных условиях, имитирующие скопление влаги (электролитов) на конструкциях. Установка позволяет создать условия, вызывающие быстрое коррозионное разрушение вследствие увеличения агрессивности среды, содержащей коррозионно активные вещества: соли, растворы кислот.

Исследуемые материалы: сплавы железа; сплавы цветных металлов; неметаллические материалы.

Прибор может быть использован в экспресс-лабораториях, научно исследовательских и учебных лабораториях.

#### 2. Технические характеристики

Общий вид установки с программным управлением представлен на рисунке Д 1 и представляет собой механизм, который осуществляет попеременное погружение в ванну электролита (2), за счет работы привода (6), приводящего в движение шток (5), и подъем образцов (3). Управляется работа установки программируемым логическим контроллером (1), обеспечивающим диапазон изменения времени: 0-60 минут. Конструкция установки позволяет провести полное погружение подвешенных образцов к коромыслу в вертикальном положении и таком расположении, при котором расстояние

между образцами, стенками испытательной емкости не менее 20 мм. Подвешиваются образцы на коррозионно стойком неэлектропроводящем материале. Электролит находится в химически стойких емкостях.



Рисунок Д 1 — Установка типа «штоковое коромысло»  
(1 – контроллер; 2 – емкость с электролитом; 3 – образцы; 4 – коромысло; 5 – шток привода; 6 – привод; 7 - подставка)

Привод вертикального перемещения организован на базе линейного электромеханического актуатора, внешний вид которого представлен на рисунке Д 2. Электромеханические характеристик актуатора приведены в Таблице Д 1.



Рисунок Д 2 — Внешний вид электромеханического актуатора

Таблица Д 1 — Электромеханические характеристики актуатора

Наименование параметра	Величина
принцип перемещения штока	телескопический
Усилие, макс.	900 Н
Скорость перемещения штока, макс	10 мм/с
Длина штока	300 мм
Тип двигателя	Двигатель постоянного тока
Напряжение питания двигателя	12 В, постоянный ток
Ток потребления, макс	1 А
Направление перемещения	Реверсивное, изменением полярности напряжение
Конечные выключатели, тип	Нормально разомкнутый

Управление двигателем актуатора осуществляется с помощью модуля полномостового драйвера на базе интегрированной микросхемы драйвера L298N, внешний вид которого представлен на рисунке Д 3. Драйвер обеспечивает следующие сервисные возможности:

- возможность реверсивного управления движением штока за счет изменения полярности на клеммах двигателя постоянного тока. С этой целью в драйвере реализована схема управления в виде транзисторного H-моста;
- длительный ток питания двигателя до 2А, кратковременный (пиковый ток) – до 3А;
- гальваническую развязку (до 1500В) между управляющими цепями (напряжение 5В или 3.3В) и силовыми цепями (напряжение от 5В до 35В)
- возможность управления скоростью вращения двигателя постоянного тока методом ШИМ (в данной установке не используется).



Рисунок Д 3 — Модуль полномостового драйвера двигателя постоянного тока

В качестве управляющего элемента системы управления используется плата однокристального микроконтроллера Arduino UNO. Плата создана на базе однокристального микроконтроллера Atmel ATmega328, имеет 32 кБ памяти программ (Flash), 2 кБ памяти данных (SRAM), 1 кБ EEPROM. Частота тактирования – 16 МГц, что обеспечивает скорость выполнения базовых команд порядка нескольких мкс. Контроллер имеет 14 входов-выходов, 6 из которых могут использоваться в качестве входов АЦП, и еще 6 – в качестве выходов ШИМ. Два входа подключены к аппаратному контроллеру прерываний. Из цифровых интерфейсов контроллер имеет последовательный порт (UART), шину TWI (I2C), шину SPI. Производительность и периферия контроллера является достаточной для управления установкой периодической коррозии.

### 3. Алгоритм работы

Запуск цикла погружений осуществляется кнопкой «ПУСК» (1), приостановление цикла погружений – кнопкой «ПАУЗА» (2), остановка цикла погружений – повторным нажатием кнопки «ПУСК», расположенными на панели управления, что показано на рисунке Д 4.

Время цикла формируется из времени в погруженном состоянии  $T_p$  (3) и времени нахождения образца на воздухе  $T_v$  (4). Каждое из времен задается отдельно в диапазоне от 1 минуты до 1 часа с помощью ручек (5-6) на панели управления. Регулировка времен осуществляется плавно, в диапазоне от минимальных до максимальных значений. Возможна регулировка времени следующего цикла во время работы установки. Включение и выключение панели управления осуществляется тумблером «ВКЛ\ВЫКЛ» (7).

На жидкокристаллическом дисплее (9) осуществляется индикация: заданных величин времени  $T_p$  и  $T_v$  (в минутах), обратный отсчет времени до окончания текущего режима (в минутах), тип текущего режима (символически): погружение, выдержка на воздухе, подъем, опускание, пауза (8).



Рисунок Д 4 — Панель управления: 1 - кнопка «ПУСК»; 2 - кнопка «ПАУЗА»; 3 - время в погруженном состоянии; 4 - время нахождения образца на воздухе; 5 – ручка изменения времени в погруженном состоянии; 6 - ручка изменения нахождения образца на воздухе; 7 – тумблер «ВКЛ\ВЫКЛ»; 8 – тип текущего режима; 9 - жидкокристаллический дисплей.

#### 4. Устройство и принцип работы

Система реализует возможность циклического погружения от 1 до 8 образцов в электролит. Вес перемещаемых образцов – до 2 кг. Высота перемещения образцов – 200 мм. Время перемещения образцов из крайних положений – не более 60 секунд.

Интерфейс с пользователем реализован с помощью пленочной клавиатуры из четырех кнопок и двух переменных резисторов. С помощью резисторов задается величина времени нахождения корродируемого образца на воздухе или в электролите (альтернативным является управление через мобильное приложение). Кнопками осуществляется включение/выключение процедуры периодической коррозии, перевод устройства в режим конфигурации и перемещение штаги с образцами вниз или вверх для выбора уровней.

Задание типа эксперимента (120 часов или 240 часов) осуществляется с помощью переключателя. Настройки времени нахождения на уровнях и типа эксперимента возможно произвести только в режиме конфигурации, при проведении эксперимента они блокируются

Для индикации конфигурационных настроек и демонстрации хода эксперимента использован знакосинтезирующий жидкокристаллический дисплей типа 1602, имеющий две строки по 16 символов. На индикаторе демонстрируются:

- постоянные времени нахождения на верхнем и нижнем уровне;
- режим работы системы (работа, ожидание, конфигурация);
- вид эксперимента (120 или 240 часов)
- время, прошедшее с начала эксперимента;
- число циклов коррозии, сделанных с начала экспериментов.

Альтернативным интерфейсом управления устройством является управление через разработанное мобильное приложение. Мобильное

приложение разработано на основе интерфейса Virtuino, в рамках свободно распространяемой части лицензии.

Связь между управляющим контроллером Arduino UNO и мобильным телефоном осуществляется по сети WiFi через дополнительный модуль типа ESP01 на базе микроконтроллера ESP-8266. Модуль подключается к управляющему контроллеру по интерфейсу UART (1 и 2 входы-выходы контроллера). Связь между WiFi модулем и управляющим контроллером – дуплексная, на скорость 115200 бод. WiFi модуль осуществляет передачу данных на частоте 2.4 ГГц.

Внешний вид экрана мобильного приложения приведен на рисунке Д 5 а - в.

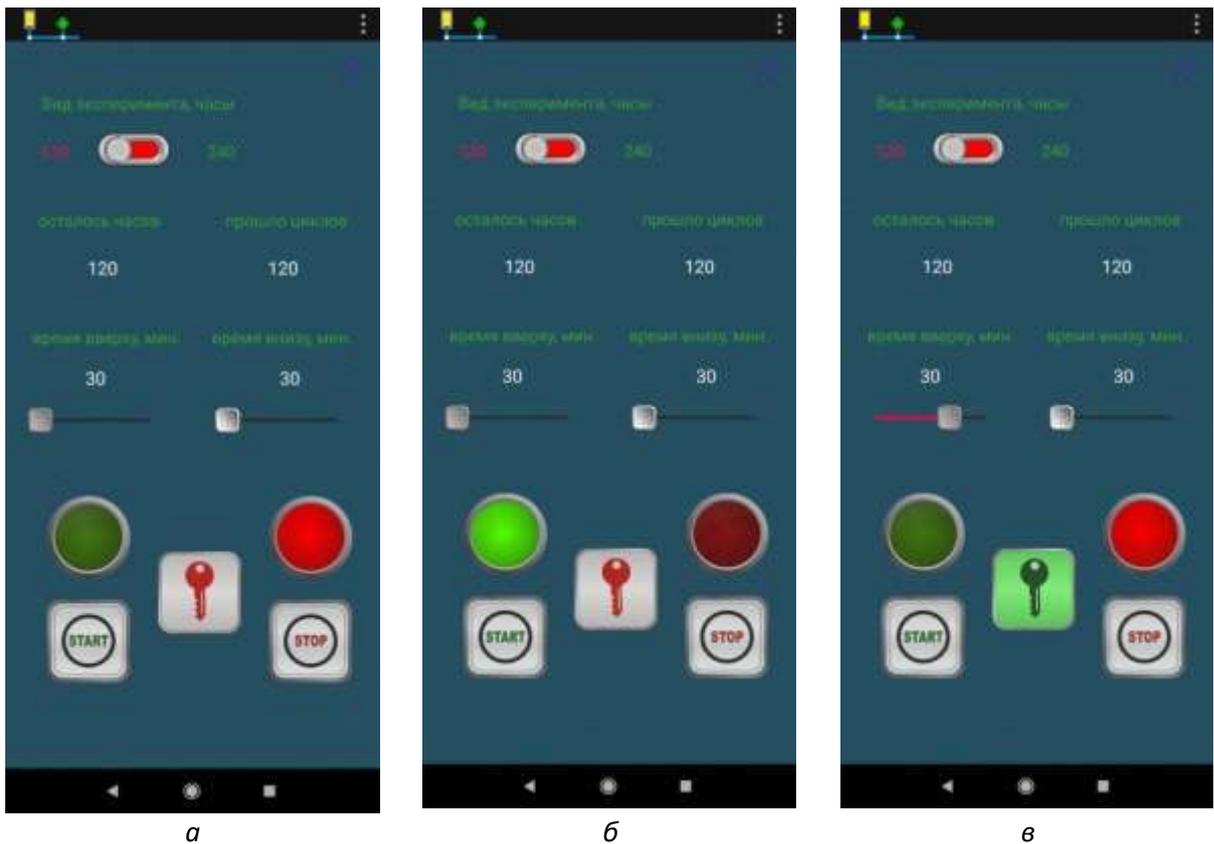


Рисунок Д 5 — Экраны мобильного приложения управления устройством периодической коррозии

Рассмотрим элементы панели двигаясь «сверху - вниз».

Переключатель в верхнем левом углу дублирует переключатель вида экспериментов на панели управления и может устанавливаться в значение «120 часов» (левое, красный цвет) и «240 часов» (правое, зеленый цвет).

Индикаторы следующей строки отображают время, которое осталось до окончания эксперимента, и число циклов, которые выполнены в ходе эксперимента.

Бегунки в средней части экрана позволяют задать время нахождения образца в нижнем положении (левый бегунок) и в верхнем положении (правый бегунок). Заданное время отображается на соответствующих индикаторах.

Лампы следующего уровня отображают режим работы установки. Красная лампа горит в режиме ожидания или конфигурации, зеленая – в режиме эксперимента. Кнопки под ними служат для перевода системы в режим эксперимента (зеленая кнопка «START»), и в режим ожидания (красная кнопка «STOP»).

Кнопка с ключом служит для перевода системы в режим конфигурации. Переход в режим конфигурации возможен только из режима ожидания. По аналогии с управлением с панели устройства, изменение типа эксперимента (120 или 240 часов) и изменение времени нахождения образца на верхнем или нижнем уровнях возможно только в режиме конфигурации, в режиме работы или ожидания изменения заблокированы.

В приложении не реализованы кнопки ручного перемещения штанги. В процессе отладки устройства и программы было выяснено, что временные задержки передачи информации по сети от мобильного приложения к устройству достаточно велики и не позволяют точно выставить требуемые уровни. По этой причине выставление уровней должно производиться непосредственно с панели управления устройством.

### 5. Указания мер безопасности

Питание установки осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 В 50 Гц, потребляемый ток – не более 0.5 А.

Степень защиты установки IP20.

Ремонтные работы производятся только после отключения аппаратуры от питающей сети.

В установке опасными являются следующие факторы: возможность поражения электрическим током; испарения электролита.

Средствами защиты являются исправная работа установки и наличие вытяжной вентиляции.

### 6. Правила хранения

Климатическое исполнение установки Т4 (температура +1 °С-+40 °С).

Эксплуатация установки разрешается в закрытом помещении с искусственным регулированием климатических условий (вентиляция, отопление).

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

## Свидетельство о государственной регистрации базы данных

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2022621002

**Колористическое исследование цвета ХГДН покрытий**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» (RU)*

Авторы: *Дудник Марина Григорьевна (RU), Жукова Любовь Тимофеевна (RU)*

Заявка № 2022620836

Дата поступления 19 апреля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 28 апреля 2022 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

### Акты внедрения.

УТВЕРЖДАЮ  
 Директор  
 ООО «Медный голем»  
  
 Дементьев А. В.  
 «16» февраля 2021 г.  
 г. Ростов-на-Дону

#### А К Т

**использования результатов диссертационной работы  
 Дудник Марины Григорьевны**

**«Разработка управляемого процесса нанесения комбинированных защитно-декоративных покрытий с использованием холодного газодинамического напыления»**

**Комиссия в составе:**

Председатель: Дементьев А. В. – директор ООО «Медный голем»;  
 Члены комиссии: Плотников Д. М. – технолог ООО «Медный голем»;  
 Дементьева-Ясинская А. А. – дизайнер ООО «Медный голем».

Составили настоящий Акт о том, что результаты диссертационной работы Дудник Марины Григорьевны «Разработка управляемого процесса нанесения комбинированных защитно-декоративных покрытий с использованием холодного газодинамического напыления», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в виде рекомендаций техническим отделом ООО «Медный голем» при изготовлении объектов среднего дизайна из бронзы и чугуна.

Использование представленных в диссертации рекомендаций по методике проведения экспериментальных исследований, сбору и анализу информации о техническом состоянии напыленного покрытия и цветовых показателях позволяет производить качественно новые изделия.

**Данный подход к изготовлению изделий актуален и технологически оправдан.**

Председатель комиссии \_\_\_\_\_ Дементьев А. В.  
 Члены комиссии \_\_\_\_\_ Плотников Д. М.  
 \_\_\_\_\_ Дементьева-Ясинская А. А.

Рисунок 1 Ж — Акт внедрения результатов исследования в производственный процесс в ООО «Медный голем»

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор,

проректор по учебной работе СПбГУПТД

Доктор технических наук, профессор



А. Е. Рудин

2022 г.

А К Т

**Использования результатов диссертационной работы  
Дудник Марина Григорьевны**

**«РАЗРАБОТКА УПРАВЛЯЕМОГО ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ  
ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХОЛОДНОГО  
ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ»**

Результаты диссертационной работы Дудник Марины Григорьевны «Разработка управляемого процесса нанесения комбинированных защитно-декоративных покрытий с использованием холодного газодинамического напыления» представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, используются в учебном процессе и научных исследованиях по направлениям подготовки «Технология художественной обработки материалов» 29.03.04 и «Декоративно-прикладное искусство и народные промыслы» 54.04.02 в СПбГУПТД.

В результате проведенных исследований покрытий, нанесенных методом холодного газодинамического напыления (ХГДН) с последующим тонированием их химически активными растворами была значительно расширена цветовая гамма металлических покрытий. Предложена методика получения прогнозируемых цветов защитно-декоративных покрытий, повышения воспроизводимости требуемого цвета или оттенка покрытия, с минимальными материальными затратами в процессе производства или реставрации объектов среднего дизайна как из бронзы, чугуна, так и из других металлов. Создана и зарегистрирована база данных «Колористические свойства ХГДН покрытий». Данные базы позволяют тонировать напыленные покрытия с заданными, прогнозируемыми и моделируемыми параметрами с применением цифровых технологий. Также разработана лабораторная установка с программным управлением, позволяющая проводить ускоренные коррозионные испытания методом переменного погружения в электролит.

Результаты исследований, представленные в главе 2 «Исследование колористических характеристик покрытий, полученных методом холодного газодинамического напыления» и главе 3 «Коррозионные испытания» включены в рабочие программы дисциплин «Технологии покрытий», направление подготовки 29.03.04 и «Основы производственного мастерства», направление 54.04.02.

Заведующая кафедрой технологии  
художественной обработки материалов  
и ювелирных изделий, д.т.н., профессор

Л. Т. Жукова

Рисунок 2 Ж — Акт внедрения результатов исследования в учебный процесс  
в СПбГУПТД