

*Р.К. Салахова*¹

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ 30ХГСА С «ТРЕХВАЛЕНТНЫМ» ХРОМОВЫМ ПОКРЫТИЕМ В ЕСТЕСТВЕННЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ СРЕДАХ

Представлены результаты сравнительных ускоренных (камера солевого тумана) и натуральных климатических (г. Геленджик, г. Москва) коррозионных испытаний образцов из стали 30ХГСА с «трехвалентными» и стандартными хромовыми покрытиями. Рассматриваются способы повышения защитной способности хромовых покрытий, полученных в оксалатно-сульфатном электролите хромирования. Исследовано влияние введенных в электролит наночастиц оксидов металлов и солей молибдена и ванадия на коррозионную стойкость образцов с покрытиями Cr (III).

Ключевые слова: «трехвалентное» хромирование, оксалатно-сульфатный электролит, наноразмерные частицы, коррозионная стойкость.

*R.K. Salakhova*¹

CORROSION RESISTANCE OF 30XGSA STEEL WITH «TRIVALENT» CHROMIUM COATING UNDER THE NATURAL AND ARTIFICIAL MEDIA CONDITIONS

The results of comparative accelerated (salt spray chamber) and natural climatic (Gelendjik city, Moscow city) corrosion test of 30XGSA steel specimens with “trivalent” and standard chromium coatings are presented in the paper. The ways of improving the protective capabilities of chromium coating, produced in the oxalate-sulfate chroming electrolyte were considered. The effect of introduced into the electrolyte nanoparticles of metal oxides and molybdenum and vanadium salts upon the corrosion resistance of specimens with chromium coatings was also studied.

Keywords: «trivalent» chroming, oxalate-sulfate electrolyte, nanosize particles, corrosion resistance.

¹ Ульяновский научно-технологический центр
[Ulyanovsk scientific and technological center] E-mail:untcviam@viam.ru.

В настоящее время хромирование – один из самых распространенных и востребованных процессов в гальванотехнике. Это обусловлено уникальными, присущими только хромовому покрытию свойствами: высокая твердость, повышенное сопротивление износу, химическая стойкость, гидрофобность и жароустойчивость [1].

Вместе с тем известно и то, что процесс традиционного хромирования на основе хромовой кислоты относится к высшему классу экологической опасности, так как в качестве основного компонента используются высокотоксичные, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами соединения шестивалентного хрома, так называемые «промышленные яды». Для решения актуальной на сегодняшний день проблемы охраны окружающей среды, с одной стороны, проводятся исследования по уменьшению экологической нагрузки процессов хромирования на основе хромовой кислоты, с другой – разработка эффективных и малотоксичных процессов на основе соединений Cr (III) [2]. Повсеместный переход на альтернативную технологию «трехвалентного» хромирования определяется только сроком введения в России полного запрета на использование в гальваническом производстве соединений шестивалентного хрома.

Ужесточение природоохранного законодательства способствует ускорению процессов замены вредных гальванических производств на экологически чистые «зеленые» технологии. К настоящему времени в ВИАМ разработана технология «трехвалентного» хромирования, обеспечивающая снижение класса экологической опасности процесса с 1-го на 2-й, себестоимости покрытия – на 20% и получение конкурентоспособных покрытий, не уступающих стандартному хромовому покрытию [3].

В качестве объекта исследования были выбраны образцы из стали 30ХГСА (100×50×3 мм), прошедшие термообработку по режиму: закалка при 900±5°С + отпуск при 500–540°С. После термообработки образцы шлифовали, а перед осаждением хромового покрытия их подвергали пескоструйной обработке. Толщина хромового покрытия на испытуемых образцах составила 45–55 мкм.

В качестве базового электролита на основе солей трехвалентного хрома использовали оксалатно-сульфатный электролит хромирования, в который были введены наноразмерные частицы оксидов металлов Al₂O₃ или ZrO₂ и соли легирующих элементов (Mo, V). Электролиз вели без разделения анодного и катодного пространства с использованием платинированных титановых анодов.

Характеристики добавляемых в электролиты хромирования наноразмерных частиц приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики наночастиц Al₂O₃ и ZrO₂

Характеристики наноразмерных частиц	Al ₂ O ₃ (α-, γ-модификации)	ZrO ₂
Форма частиц	Сферическая	
Среднее значение дисперсности, нм	40	35
Удельная площадь поверхности, м ² /г	32	37

Толщину полученных хромовых покрытий измеряли толщиномером «Константа-5», а также на поперечных шлифах с помощью металлографического микроскопа ММР-4. Пористость покрытий оценивали методом наложения фильтровальной бумаги, пропитанной раствором железосинеродистого калия согласно ГОСТ 9.302. Вместе с пористостью покрытия оценивали и его трещиноватость путем микроскопических исследований поверхности покрытия при увеличении до ×1000. Микропористость покрытий Cr (III) исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 55VP.

Ускоренные коррозионные испытания проводили в камере солевого тумана (КСТ) при температуре 35°С и непрерывном распылении 5%-ного раствора NaCl по ГОСТ 9.308. Длительные испытания были проведены в естественных климатических условиях г. Москвы (промышленная атмосфера, Московский центр климатических исследований – МЦКИ) и в теплом влажном климате г. Геленджика (приморская атмосфера, Геленджикский центр климатических исследований – ГЦКИ). Образцы экспонировались в течение 18 мес на стендах, ориентированных на юг; угол наклона плоскости образцов к земле составлял 45 град, регистрацию внешних изменений поверхности образцов осуществляли по ГОСТ 9.909.

В качестве критериев оценки коррозионной стойкости хромированных образцов использовали следующие:

- время до появления первых очагов коррозии стали;
- площадь поверхности образцов, пораженной коррозией;
- глубина и характер коррозионных поражений.

По окончании коррозионных испытаний описывали состояние поверхности образцов, после чего с них удаляли продукты коррозии согласно ГОСТ Р 9.907 и с помощью микроскопа исследовали поверхность покрытия на наличие растрескиваний, вздутий и т. д. Глубину коррозионных поражений образцов оценивали на поперечных шлифах с помощью металлографического микроскопа ММР-4.

В связи с тем, что хромовые покрытия являются катодными по отношению к стали, определяющую роль в способности покрытия защищать материал подложки от

воздействия коррозионной среды играет пористость и трещиноватость покрытия. Поэтому была поставлена задача по разработке технологического процесса осаждения беспористых хромовых покрытий с целью возможного повышения коррозионной стойкости стальных деталей с покрытиями Cr (III).

Экспериментальные данные показали, что пористость хромовых покрытий, осажденных в оксалатно-сульфатном электролите, зависит от их толщины, режимов осаждения и концентрации наночастиц. Результаты оценки пористости представлены в табл. 2.

Таблица 2

Пористость покрытий Cr (III) в зависимости от толщины, плотности тока и концентрации наночастиц

Толщина хромового покрытия, мкм	Количество пор, шт./дм ² , при плотности тока, А/дм ²								
	30			40			50		
	с концентрацией наночастиц в покрытии, г/л								
	0	5	7,5	0	5	7,5	0	5	7,5
6–8	19	14	10	12	10	10	14	11	10
10–12	14	5	4	10	4	4	12	4	4
13–15	10	3	2	7	2	1	9	2	2
16–20	7	2	2	5	0	0	5	0	0
25–35	4	1	1	3	0	0	3	0	0
45–50	2	1	1	2	0	0	2	0	0

Из представленных данных видно, что введение в оксалатно-сульфатный электролит хромирования наноразмерных частиц оксида алюминия концентрацией 5–7,5 г/л обеспечивает осаждение беспористых покрытий при толщине >15 мкм и плотности тока 40–50 А/дм². В данном случае речь идет о макропористости покрытий, так как стандартный метод наложения фильтровальной бумаги (экспресс-метод) не гарантирует в покрытиях катодного типа регистрацию сквозных пор, диаметр которых меньше 6–10 мкм [4], т. е. имеющиеся в покрытии микропоры могут быть не обнаружены этим способом.

Методом сканирующей электронной микроскопии была проведена оценка количества микропор на единице поверхности ($N_m/\text{дм}^2$) хромированных образцов и определен их максимальный (d_{max}) и средний диаметр (d_{cp}). Результаты исследования микропористости хромовых покрытий представлены на рис. 1 и в табл. 3.

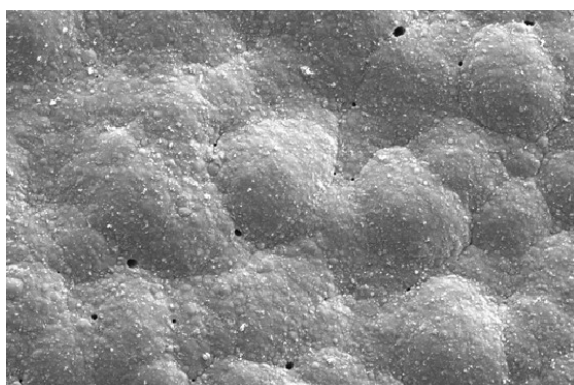


Рис. 1. Микропоры в хромовом покрытии толщиной 30 мкм ($\times 1000$)

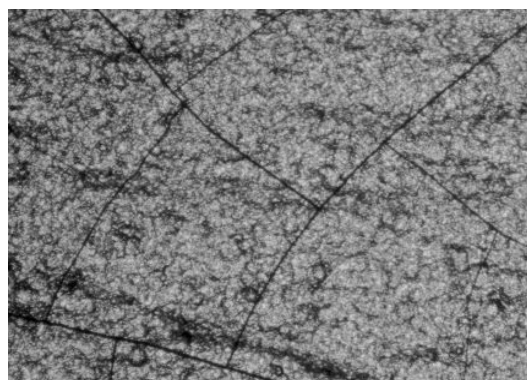


Рис. 2. Морфология покрытия Cr (III), осажденного в электролите с наночастицами ($\times 200$)

Характеристики микропор хромового покрытия толщиной 30 мкм

$N_m \cdot 10^2 / \text{дм}^2$	d_{cp}	d_{max}
	МКМ	
3,7	2,3	5

Именно микропористость, а также микротрещиноватость, которая в основном проявляется после обезводороживающего отпуска (рис. 2), в итоге определяют защитную способность хромовых покрытий, так как при попадании влаги на деталь с таким покрытием будет происходить интенсивное растворение материала подложки (анода), что со временем приведет к образованию продуктов коррозии и, как следствие этого, к вспучиванию и отслаиванию покрытия (рис. 3, а, б).

С целью повышения сплошности покрытий Cr (III) были опробованы различные способы заполнения трещин и пор в покрытии растворами полимеров и по результатам ускоренных коррозионных испытаний выбран наиболее эффективный наполнитель.

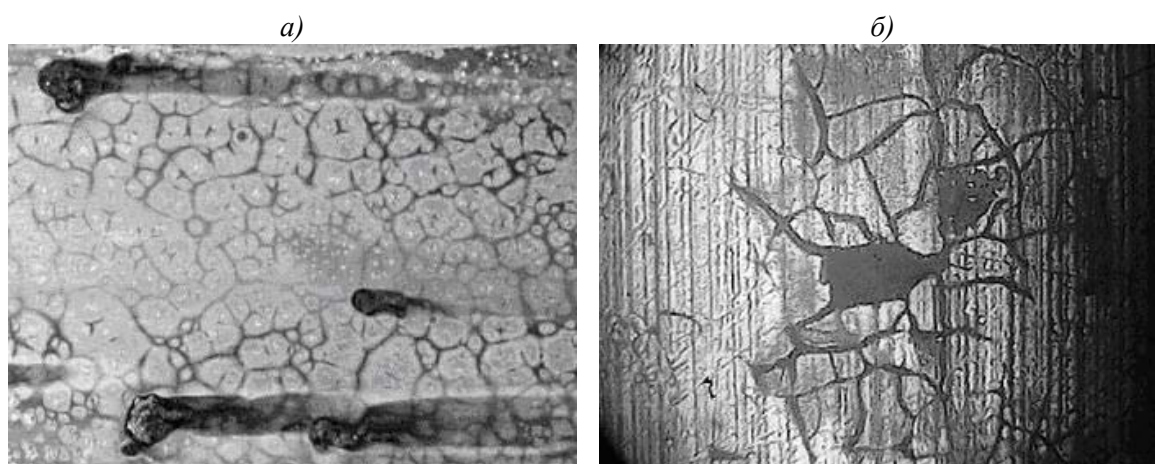


Рис. 3. Внешний вид (а – $\times 16$; б – $\times 200$) образцов с покрытием Cr (III) толщиной 45–55 мкм (осажденным в электролите с наночастицами) после экспозиции в КСТ-35 в течение 14 ч

Дополнительную обработку образцов, хромированных в электролите с наночастицами Al_2O_3 , выполняли методом «свободной пропитки», т. е. методом периодического погружения (простого в исполнении и не требующего специального оборудования), следующими способами:

1. Заполнение микротрещин хромового покрытия анаэробным полимерным материалом марки Анатерм-1 («антипора»), обладающим высокой проникающей способностью [5]. Поверхность детали предварительно нагревали до $50 \pm 10^\circ\text{C}$ и наносили пропитывающую композицию методом периодического погружения 2–3 раза с интервалом 15–20 мин с последующей сушкой (полимеризацией) при температуре $100 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 60 мин.

2. Промасливание покрытий погружением образцов в авиационное масло МС-20, нагретое до $60 \pm 10^\circ\text{C}$, продолжительность пропитки 60–80 мин. После пропитки образцы протирали салфетками, смоченными бензином типа «Нефрас».

3. Заполнение трещин хромового покрытия 5–6%-ным раствором полиэтилена в параксилоле. Поверхность детали предварительно нагревали до 100°C , пропитку проводили методом периодического погружения в раствор полиэтилена (термопласта) при

температуре $120 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 120 мин с последующей сушкой (полимеризацией) при температуре $140 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 60–90 мин.

4. Заполнение трещин хромового покрытия 3–5%-ным раствором гидрофобизирующей жидкости (ГФЖ) в бензине в течение 3–5 мин после выполнения оксидного фосфатирования (Окс. фос + ГФЖ). Затем детали сушили при температуре $18\text{--}25^\circ\text{C}$ в течение 20–30 мин, полимеризацию ГФЖ проводили в сушильном шкафу при температуре $110\text{--}130^\circ\text{C}$ в течение 45–60 мин.

Результаты сравнительных ускоренных коррозионных испытаний в КСТ-35 образцов с «трехвалентными» хромовыми покрытиями с различными видами дополнительной обработки представлены в табл. 4. Видно, что дополнительная обработка образцов с хромовыми покрытиями на основе соединений Cr (III) в композиции Анатерм-1, в растворе полиэтилена и в авиационном масле МС-20 неэффективны.

Таблица 4

Результаты ускоренных коррозионных испытаний в КСТ-35 образцов с дополнительной обработкой покрытия Cr (III)

Вид дополнительной обработки	Время до появления первых продуктов коррозии стали, ч	Время до снятия образца с испытаний (15–25% поверхности образца с продуктами коррозии стали), ч	Внешний вид хромированных образцов после снятия с испытаний
Без дополнительной обработки	14	Через 14 ч 25% поверхности покрыто продуктами коррозии стали	
В анаэробном полимере Анатерм-1	14	То же	
Промасливание в МС-20	14	Через 35 ч 25% поверхности покрыто продуктами коррозии стали	
В 5–6%-ном растворе полиэтилена в параксилоле	14	Через 415 ч 25% поверхности покрыто продуктами коррозии стали	
Окс. фос + ГФЖ	350	Через 720 ч 15–20% поверхности покрыто продуктами коррозии стали	

Полученные результаты показали, что полимер Анатерм-1, успешно используемый для заполнения литейных пор размером 20–70 мкм [5] методом «свободной пропитки» (периодическое погружение), не проникает в микропоры и микротрещины (<10 мкм) хромовых покрытий, и поэтому применение этой композиции без принудительного закачивания состава в дефекты покрытий автоклавным или вакуумным методом не имеет

смысла. Результаты испытаний хромовых покрытий, обработанных в масле МС-20 и в растворе полиэтилена, также свидетельствуют о низкой проникающей способности этих материалов в микродефекты хромового покрытия.

Данные табл. 4 показывают, что дополнительная обработка покрытий Cr (III) в виде оксидного фосфатирования и гидрофобизирования по эффективности повышения защитной способности покрытий значительно превосходит все остальные виды дополнительных обработок. Таким образом, можно утверждать, что в данном случае благодаря капиллярному эффекту молекулы гидрофобизирующей жидкости способны проникать в дефекты покрытия и, полимеризуясь в полостях дефектов, существенно уменьшать пористость хромового покрытия.

Исходя из вышеизложенного, на ускоренные и длительные коррозионные испытания были установлены хромированные образцы, прошедшие дополнительную обработку в виде Окс. фос + ГФЖ. Для сравнения также были выставлены образцы со стандартным хромовым покрытием с той же дополнительной обработкой. Результаты ускоренных испытаний в условиях КСТ-35 представлены на рис. 4.

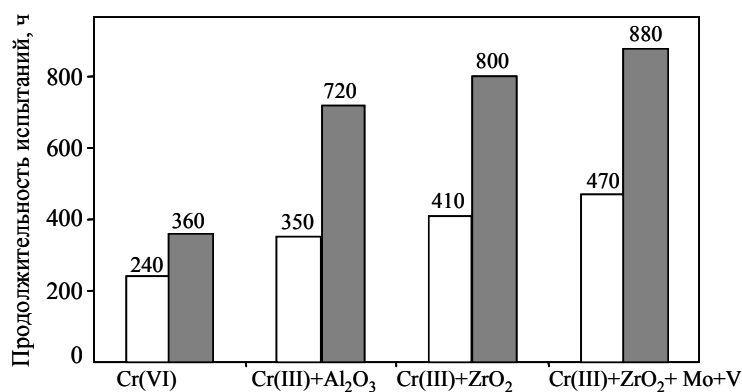


Рис. 4. Коррозионная стойкость образцов с хромовыми покрытиями в условиях КСТ-35:

□ – время до появления первых продуктов коррозии стали; ■ – время до снятия с испытаний

превосходит удельную поверхность наночастиц оксида алюминия, более эффективно снижает микротрещиноватость и микропористость покрытий Cr (III). Как показали микроскопические исследования морфологии покрытий, легирование хромового покрытия молибденом и ванадием привело к практически полному устранению растрескивания покрытия, что существенно повысило защитные свойства «трехвалентных» хромовых покрытий (см. рис. 4). Сравнительные коррозионные испытания образцов с покрытиями Cr (III) и Cr (VI) позволяют сделать вывод о том, что коррозионная стойкость стали 30ХГСА с хромовыми покрытиями, сформированными в трехвалентном электролите с добавками нанопорошка ZrO₂ и солей молибдена и ванадия, превышает коррозионную стойкость стальных образцов со стандартными хромовыми покрытиями в 2,5 раза.

После снятия образцов с ускоренных коррозионных испытаний проведено их металлографическое исследование (рис. 5). Анализ поперечных микрошлифов подтверждает наличие сквозных пор в стандартных хромовых покрытиях (см. рис. 5, а) и поверхностный характер коррозии покрытий Cr (III) (см. рис. 5, б).

Как видно из диаграмм, коррозионная стойкость образцов с «трехвалентным» хромовым покрытием, сформированным в присутствии наночастиц ZrO₂, несколько выше, чем коррозионная стойкость образцов, хромированных в электролитах при добавлении нанопорошка Al₂O₃. Это свидетельствует о том, что введение в электролит наночастиц двуоксида циркония, удельная поверхность которых на 5 м²/г

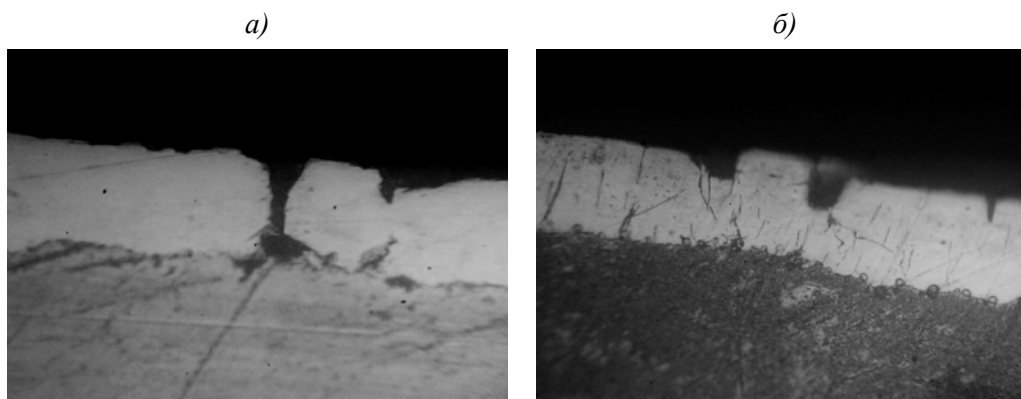


Рис. 5. Микрошлифы хромированных образцов ($\times 400$) после ускоренных коррозионных испытаний в КСТ-35 в течение 360 (а) и 880 ч (б):

а – стандартное хромовое покрытие; б – «трехвалентное» покрытие, полученное в электролите с добавками наночастиц ZrO_2 и солей Mo и V

Для получения полной картины устойчивости к коррозии разработанных «трехвалентных» покрытий были проведены длительные климатические испытания хромированных образцов из стали 30ХГСА в условиях промышленной атмосферы г. Москвы и морской атмосферы г. Геленджика. Результаты этих испытаний приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты испытаний образцов с хромовыми покрытиями в условиях ГЦКИ и МЦКИ

Вид электролита	Место экспозиции	Время до появления первых продуктов коррозии стали, сут	Характер коррозионных поражений стали
Стандартный Cr (VI)	г. Москва (МЦКИ)	180	5 точек коррозии стали
	г. Геленджик (ГЦКИ)	120	Коррозионные поражения стали 5%
Cr^{3+} + наночастицы Al_2O_3	г. Москва (МЦКИ)	210	2 точки коррозии стали
	г. Геленджик (ГЦКИ)	150	Коррозионные поражения стали 3%
Cr^{3+} + наночастицы ZrO_2	г. Москва (МЦКИ)	Коррозия отсутствует	–
	г. Геленджик (ГЦКИ)	150	Точки коррозии $\varnothing 1$ мм: 2%
Cr^{3+} + наночастицы ZrO_2 + Mo + V	г. Москва (МЦКИ)	Коррозия отсутствует	–
	г. Геленджик (ГЦКИ)	180	Точки коррозии $\varnothing 0,5$ мм: 1%

Из данных табл. 5 видно, что в условиях приморской атмосферы г. Геленджика (ГЦКИ) на образцах со стандартным хромовым покрытием первые коррозионные поражения на стали зарегистрированы на 2 мес раньше, чем на образцах с покрытием Cr (III), легированным молибденом и ванадием, а в условиях промышленной атмосферы г. Москвы на разработанном «трехвалентном» покрытии за указанный период испытаний коррозионных поражений не обнаружено. Полученные результаты позволяют констатировать, что при экспозиции образцов с хромовыми покрытиями в г. Геленджике

условия испытаний более жесткие по сравнению с экспозицией в г. Москве. Следует также отметить, что интенсивность коррозионных поражений образцов, испытанных в естественных морских условиях, несоизмеримо ниже, чем интенсивность коррозионных поражений образцов, испытанных в условиях камеры солевого тумана.

Хромирование в «трехвалентном» оксалатно-сульфатном электролите в присутствии наноразмерных частиц оксидов металлов и солей молибдена и ванадия обеспечивает осаждение беспористых покрытий при толщине покрытия ≥ 15 мкм.

Для повышения защитной способности хромовых покрытий выбран способ дополнительной обработки покрытий в виде Окс. фос + ГФЖ.

Сравнительные коррозионные испытания в искусственных и естественных средах показали, что коррозионная стойкость образцов из стали 30ХГСА с покрытием Cr (III), полученным в электролите с добавками наночастиц оксидов металлов и солей молибдена и ванадия, превосходит коррозионную стойкость образцов со стандартным хромовым покрытием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов А.А. Обработка деталей с гальваническими покрытиями. М.: Машиностроение. 1981. С. 3–5.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М: Глобус. 1998. Вып. 3. С. 298.
3. Салахова Р.К., Жирнов А.Д., Ильин В.А., Семёнычев В.В., Тюриков Е.В. Свойства и структура «трехвалентных» хромовых покрытий, сформированных в присутствии наноразмерных частиц оксидов металлов /В сб. докладов конф. «Проблемы и перспективы развития двигателестроения». Часть 2. Самара. Самарский государственный аэрокосмический университет. 2009. С. 140–141.
4. Семёнычев В.В., Смирнова Т.Б. О возможности оценки пористости покрытий потенциостатическими методами //Авиационные материалы и технологии. 2009. №2. С. 7–9.
5. Петрова А.П. Клеящие материалы: Справочник. М: КиР. 2002.

REFERENCES LIST

1. Mihajlov A.A. Obrabotka detalej s gal'vanicheskim pokrytijami [Machining of parts plated]. М.: Mashinostroenie. 1981. S. 3–5.
2. Vinogradov S.S. Jekologicheski bezopasnoe gal'vanicheskoe proizvodstvo [Environmentally safe galvanic production]. М: Globus. 1998. Vyp. 3. S. 298.
3. Salahova R.K., Zhirnov A.D., Il'in V.A., Semjonychev V.V., Tjurikov E.V. Svojstva i struktura «trehvalentnyh» hromovyh pokrytij, sformirovannyh v prisutstvii nanorazmernyh chastic oksidov metallov [Structure and Properties "trivalent" chrome coatings formed in the presence of nanosized metal oxide particles] /V sb. dokladov konf. «Problemy i perspektivy razvitija dvigatelestroenija». Chast' 2. Samara. Samarskij gosudarstvennyj ajerokosmicheskij universitet. 2009. S. 140–141.
4. Semjonychev V.V., Smirnova T.B. O vozmozhnosti ocenki poristosti pokrytij potenciostaticeskimi metodami [On the possibility of assessing the porosity of coatings potentiostatic methods] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2009. №2. S. 7–9.
5. Petrova A.P. Klejashhie materialy [Adhesives]: Spravochnik. М: KiR. 2002.