

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аниховская Л.И., Минаков В.Т.* Клеи и клеевые препреги для перспективных изделий авиакосмической техники / В сб.: *Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002*: Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: МИСИС–ВИАМ. 2002. С. 315–326.
2. *Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Авдонина И.А., Тюменева Т.Ю., Жадова Н.С.* Клеи для авиационной техники // *РЖХ*. 2010. Т. LIV. № 1. С. 46–52.
3. *Дементьева Л.А., Бочарова Л.И., Лукина Н.Ф., Петрова А.П.* Многофункциональные эпоксидные клеи для авиационной техники // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2006. № 7. С. 3–6.
4. *Дементьева Л.А., Тюменева Т.Ю., Шарова И.А.* Клеи с пониженной горючестью для авиационной техники / В сб. трудов VI Международной конф. Вологда. 2011. С. 102–104.
5. *Петрова А.П.* Термостойкие клеи. М.: Химия. 1977. 200 с.
6. *Петрова А.П., Лукина Н.Ф.* Свойства и применение клеев в приборной технике // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2005. № 11. С. 4–10.

*В.В. СЕМЕНЫЧЕВ, Р.К. САЛАХОВА,
Е.В. ТЮРИКОВ, В.А. ИЛЬИН*

ЗАЩИТНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

Наиболее широкое применение как в России, так и за рубежом, в качестве защитных и функциональных покрытий получили гальванические покрытия. Особые требования предъявляются к покрытиям, эксплуатирующимся в авиационных конструкциях, что обусловлено недопустимостью коррозии материалов, осыпаемости покрытий, а также установленным ресурсом и календарными сроками эксплуатации авиационной техники, которые постоянно повышаются.

Совершенствование традиционных гальванических покрытий путем оптимизации технологических режимов их нанесения практически исчерпано, и для получения более высоких служебных свойств защитных и износостойких покрытий требуются новые способы их получения.

Стремительно развивающиеся в последнее время нанотехнологии позволили поменять представления о возможностях таких технологических процессов и свойствах получаемых продуктов. Нанотехнологии в области разработки и создания защитных и функциональных покрытий с новым уровнем свойств являются наиболее перспективным направлением в гальванике. Для получения покрытий с улучшенными характеристиками процесс их осаждения проводят в электролитах, содержащих наноразмерные частицы оксидов или карбидов различной природы [1].

В ВИАМ на протяжении последнего десятилетия проводятся исследования, связанные с созданием кластерной гальваники, т.е. технологий с осаждением гальванических покрытий в присутствии наноразмерных частиц. Все разработки защищены патентами на изобретения Российской Федерации, а на технологические процессы выпущена отраслевая нормативная документация в виде технологических рекомендаций, технологических инструкций и директивных технологических процессов.

В качестве объекта исследований выбрана наиболее распространенная в авиации конструкционная сталь 30ХГСА и электролиты-суспензии

с наночастицами оксидов металлов (рис. 1) и карбида кремния. Характеристики наночастиц Al_2O_3 и ZrO_2 представлены в табл. 1.

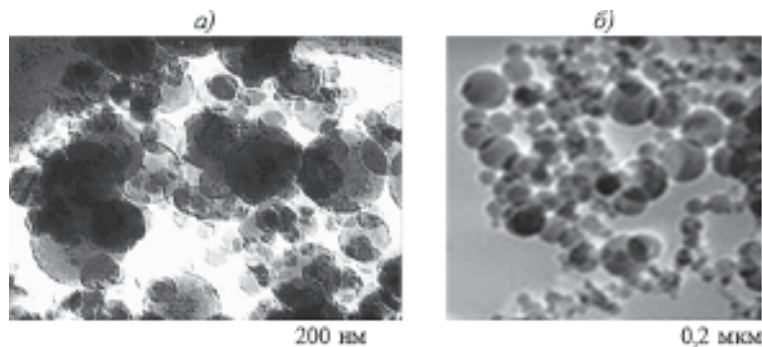


Рис. 1. Наноразмерные частицы оксидов металлов:
а – оксид алюминия; б – двуокись циркония

Полученные с помощью спектрофотометра Specord-M40 электронные спектры светопропускания позволили изучить ионный состав окрашенных электролитов кластерного никелирования и хромирования, а также оценить седиментационную устойчивость нанопорошков Al_2O_3 и ZrO_2 путем сравнения коэффициентов светопропускания суспензий воды и электролитов. При этом установлено, что скорость седиментации наночастиц оксидов металлов в электролите значительно выше, чем в воде, причем она растет при переходе от Al_2O_3 к ZrO_2 , от механического перемешивания – к ультразвуковому. Это свидетельствует о том, что на поверхности наночастиц адсорбируются комплексные катионы металлов, при этом адсорбционная способность частиц двуокиси циркония выше, чем оксида алюминия, а ультразвуковая обработка дополнительно активирует поверхность наночастиц, повышая их свойства как адсорбента. Таким образом, природа и характеристики наночастиц, вводимых в электролиты (дисперсность, удельная поверхность), определяют их адсорбционную способность и седиментационную устойчивость в электролите.

Таблица 1

Характеристики наночастиц оксидов металлов

Характеристики наноразмерных частиц	Al_2O_3 (α -форма, корунд)	ZrO_2
Форма частиц	Сферическая	
Размер частиц, нм	5–100	5–100
Среднее значение дисперсности, нм	40	35
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	32	37

На основании проведенных исследований определена функциональная роль наночастиц и предложен механизм формирования гальванических покрытий в электролитах, содержащих наноразмерные частицы оксидов металлов, а также схема взаимодействия наночастиц с двойным электрическим слоем. Показано, что при попадании наночастицы в диффузионный двойной электрический слой происходит перераспределение зарядов

в ее адсорбированном слое и образование диполя. Наночастицы в виде диполей, бомбардируя поверхность катода, активируют образование устойчивых комплексов катионного типа, вследствие чего ускоряется процесс ступенчатого восстановления катионов до металлического состояния по схеме $Me^{2+} \rightarrow Me^+ \rightarrow Me^0$. Таким образом, наночастицы оксидов металлов выступают в роли средств доставки ионов металла к покрываемой поверхности и оказывают влияние на кинетику переходных процессов на границе катод-электролит.

Методами РФЭС и Оже-спектроскопии установлено, что наноразмерные частицы оксидов металлов, содержащиеся в электролитах, не внедряются в покрытие, но их присутствие в электролите приводит к повышению служебных характеристик покрытий благодаря увеличению центров кристаллизации осажденных продуктов.

Проведенные исследования осаждения покрытий в электролитах с наночастицами позволили создать ряд покрытий с новым уровнем свойств, превышающим характеристики их стандартных аналогов.

Покрyтия на основе Cr(III)

С учетом требований по охране окружающей среды, в ВИАМ проводятся работы по снижению экологической нагрузки технологических процессов электроосаждения покрытий. В настоящее время разработан процесс «трехвалентного» хромирования как альтернатива стандартному хромированию в токсичных электролитах на основе шестивалентных соединений хрома, обеспечивающий снижение класса экологической опасности процесса с 1-го на 2-й. Для осаждения «трехвалентного» хромового покрытия в качестве базового электролита использовали оксалатно-сульфатный электролит, в который кроме наноразмерных частиц оксидов металлов (ZrO_2 или Al_2O_3) были введены соли легирующих элементов, существенно снижающих внутренние напряжения в покрытиях и повышающих их коррозионную стойкость [2].

На рис. 2 представлена зависимость выхода хрома по току (ВТ) от плотности тока при хромировании в оксалатно-сульфатном и в стандартном электролитах. Установлено, что выход хрома по току для оксалатно-сульфатного (трехвалентного) электролита достигает величины 38%, что в 2 раза выше, чем для стандартного электролита, а скорость осаждения трехвалентного хрома в 2,7 раза превышает скорость осаждения стандартного покрытия (рис. 3, а). Установлено, что микротвердость «трехвалентных» покрытий (рис. 3, б), осажденных в присутствии наночастиц оксида циркония, на 60% выше микротвердости по-

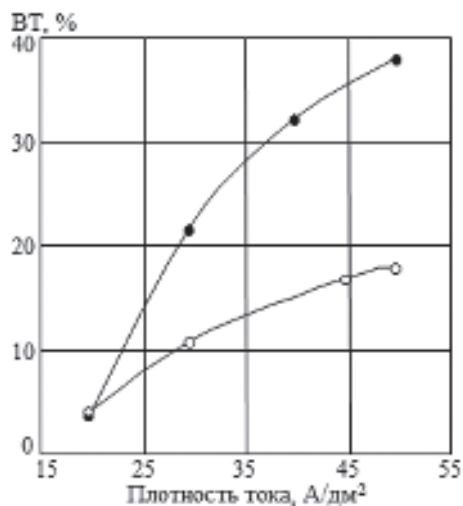


Рис. 2. Зависимость выхода хрома по току (ВТ) от плотности тока в стандартном электролите Cr (VI) (○) и оксалатно-сульфатном Cr (III) + ZrO_2 (●)

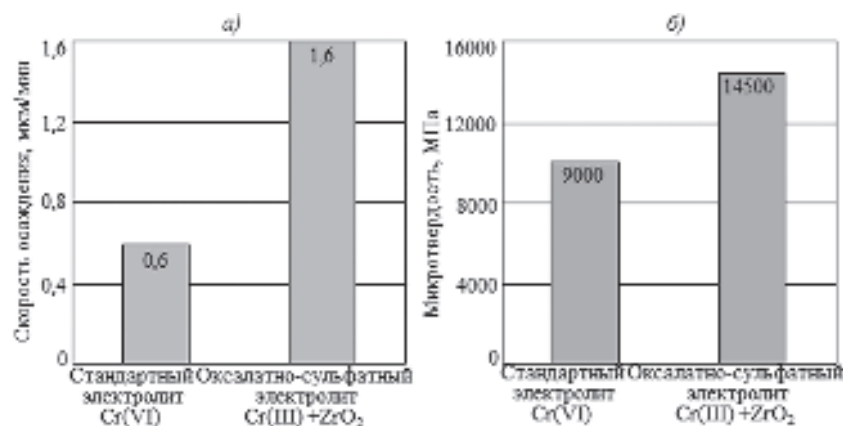


Рис. 3. Скорость осаждения (а) и микротвердость (б) хромовых покрытий

крытий стандартного хрома, что объясняется аморфным строением покрытий Cr(III) и включением в аморфную матрицу нанокристаллических гидридов и карбидов хрома (рис. 4).

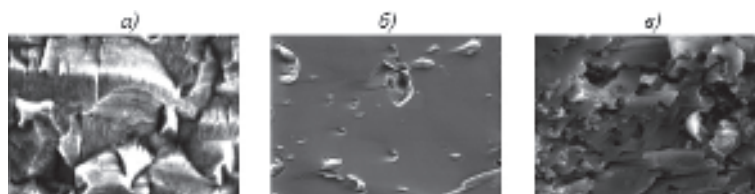


Рис. 4. Структура хромовых покрытий ($\times 10000$):
а – матрица Cr (VI); б – матрица Cr (III); в – нанокристаллы Cr (III)

На рис. 5 приведены номограммы значений износостойкости легированных «трехвалентных» хромовых покрытий в сравнении с износом стандартного хромового покрытия, а также износ контртела, работающего в паре с этими покрытиями. Видно, что износ «трехвалентных» хромовых покрытий ниже на 40–45%, а износ контактируемой с ним стали 30ХГСА – на 40% по сравнению со стандартным покрытием, т.е. по антифрикционным свойствам покрытия Cr(III) превосходят стандартные покрытия Cr(VI).

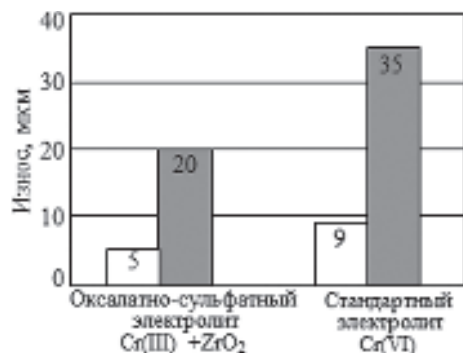


Рис. 5. Износ хромовых покрытий (□) и стали 30ХГСА (■), работающих в паре при сухом торцовом трении

Таким образом, хромирование в оксалатно-сульфатном электролите в присутствии наночастиц оксидов металлов обеспечивает осаждение «трехвалентных» хромовых покрытий, по всем показателям превосходящих свойства стандартного хромового покрытия. Технические характеристики разработанного покрытия Cr(III) в сравнении со свойствами стандартного хромового покрытия представлены в табл. 2.

Таблица 2

Технические характеристики хромовых покрытий

Вид покрытия	Класс экологической опасности	Скорость осаждения, мкм/мин	Микротвердость, МПа	Пористость покрытия, шт./дм ²	Количество циклов до разрушения при МЦУ	Значение показателей при трении-износе			Коррозионная стойкость в КСТ-35, ч
						коэффициент трения	износ, мкм	стали 30ХГСА	
Стандартное хромовое Cr (VI)	1	0,6–0,8	9000	3 (при толщине >40 мкм)	48600	0,61	6	35	360
На основе Cr (III)	2	До 1,4	14500	0 (при толщине 10 мкм и выше)	48200	0,57	5	20	880

339

Таблица 3

Триботехнические характеристики покрытий на основе никеля

Пара трения	Износ, мкм		Долговечность покрытия, мин	Коэффициент трения
	Исследуемое покрытие	Контртело (сталь 30ХГСА)		
Ni-Co + SiC Ni-P + SiC Ni-P + Al ₂ O ₃ Cr (станд.)	35	35	35	0,46
	25	25,5	30	0,57
	30	43	70	0,46
	30	60	30	0,6

Покрyтия на основе никеля

В связи с возросшими требованиями к коррозионной стойкости и другим функциональным свойствам гальванических покрываний, в последние 10–15 лет внимание исследователей направлено на разработку процессов электроосаждения сплавов. Разработана технология осаждения гальванических сплавов на основе никеля с применением стационарных и нестационарных режимов прохождения тока в электролитах, содержащих наночастицы оксидов металлов. Технология позволит использовать сплавы как износостойкие покрывания, хотя никелевое покрывание к износостойким не относится.

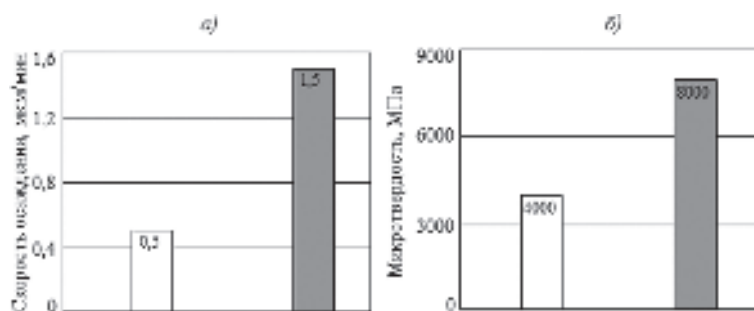


Рис. 6. Скорость осаждения (а) и микротвердость (б) никелевых покрываний в стандартном электролите Уотса (□) и в сульфатном Ni–Co электролите с наночастицами Al_2O_3 (■)

На рис. 6 приведены характеристики никелевых покрываний, полученных в стандартном электролите и в сульфатном Ni–Co электролите, содержащем наноразмерные частицы Al_2O_3 . Видно, что скорость осаждения покрывания, нанесенного в разработанном электролите, в 3 раза выше, чем при нанесении стандартного никелевого покрывания, а микротвердость покрывания Cr(III) может достигать значений, сопоставимых с величиной микротвердости стандартного хромового покрывания.

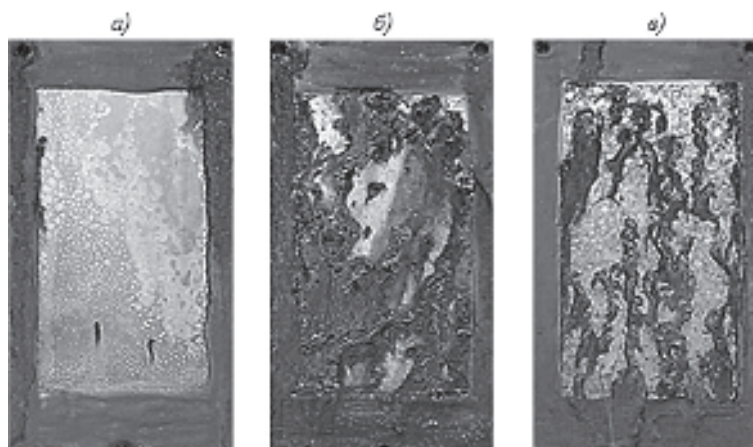


Рис. 7. Образцы с покрываниями толщиной 40 мкм после 264 ч испытаний в КСТ-35: а – Ni–Co + SiC; б – Ni (станд.); в – Cr (станд.)

В табл. 3 представлены триботехнические характеристики при сухом торцовом трении никельсодержащих покрытий, полученных в электролитах с нанопорошками, и для сравнения – стандартных хромовых покрытий.

Проведенные испытания показали, что кластерные никелевые покрытия по износостойкости превосходят традиционные хромовые покрытия.

Оценку коррозионной стойкости образцов с различными никелевыми сплавами проводили в условиях камеры солевого тумана (КСТ-35) и в естественных условиях г. Москвы и г. Геленджика. Сравнительные испытания (как ускоренные, так и длительные) показали, что самой высокой коррозионной стойкостью характеризуются образцы с никель-кобальтовым покрытием, сформированным в электролите с наночастицами карбида кремния, что наглядно иллюстрируют рис. 7 и 8.

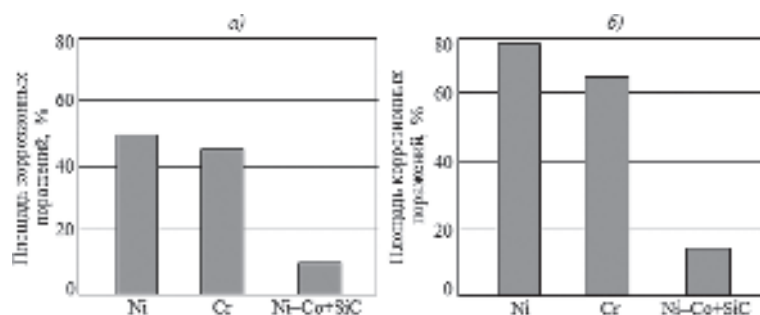


Рис. 8. Площадь коррозионных поражений образцов с покрытиями после 12 мес коррозионных испытаний в г. Москве (а) и г. Геленджике (б)

Покрытия на основе цинка

Производство защитных кадмиевых покрытий относится к 1-му классу экологической опасности, поэтому разработка альтернативных им покрытий является актуальной задачей.

Разработка различных гальванических сплавов на основе цинка не привела к желаемому эффекту антикоррозионной защиты деталей с такими покрытиями, эксплуатирующихся во всеклиматических условиях. Эта задача может быть решена путем введения в электролит цинкования наночастиц Al_2O_3 , в присутствии которых защитная способность полученного кластерного цинкового покрытия резко возрастает (рис. 9).

Кроме этого, значительно повышаются и технологические возможности процесса цинкования, к которым, в первую очередь, следует отнести скорость осаждения цинкового покрытия (рис. 10).

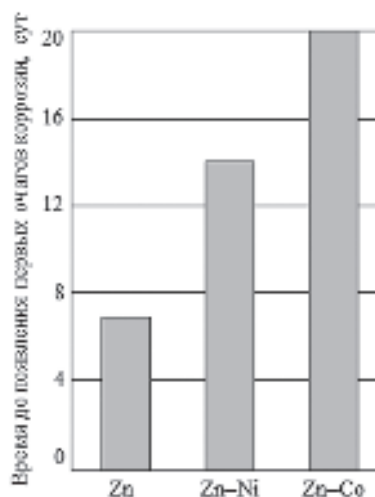


Рис. 9. Время до появления первых очагов коррозии кластерных Zn-Ni, Zn-Co и цинковых покрытий при испытаниях в КСТ-35

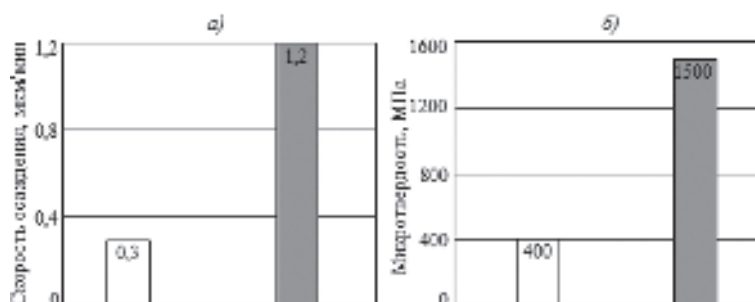


Рис. 10. Скорость осаждения (а) и микротвердость (б) цинковых покрытий в цинковом электролите (□) и в Zn–Co электролите с наночастицами Al_2O_3 (▨)

Разработанные технологии осаждения защитных покрытий Zn–Co, Zn–Ni в электролитах, содержащих наноразмерные частицы оксидов металлов при стационарных и нестационарных режимах прохождения тока, обеспечивают значительное увеличение скорости осаждения (в 3–4 раза) и коррозионной стойкости покрытий в 2–3 раза. Основные технические характеристики разработанных покрытий на основе цинка представлены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристики покрытий на основе цинка

Характеристики покрытий	Значения характеристик покрытий на основе цинка		
	Стандартный цинк	Zn–Ni	Zn–Co
Скорость осаждения, $\mu\text{m}/\text{min}$	0,3	1,2	1,2
Микротвердость, МПа	400	1200	1500
Площадь коррозионных поражений покрытий после экспозиции в г. Геленджике в течение 2 лет, %	25	12	10

Разработка нанотехнологий осаждения защитных и функциональных покрытий привела к созданию нового класса гальванических покрытий, получаемых в электролитах, содержащих наноразмерные частицы оксидов и карбидов, при этом свойства разработанных кластерных покрытий превосходят свойства аналогов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поляков Н.А., Полукаров Ю. М., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение композиционных хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов-суспензий Cr(III) с наночастицами Al_2O_3 , SiC, Nb_2N и Ta_2N // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 1. С. 67–73.
2. Салахова Р.К. Влияние легирующих добавок молибдена и ванадия на свойства хромовых покрытий Cr(III): 6-я Междунар. конф. «Покрытия и обработка поверхности» // Сб. тез. докл. 2009. С. 120–122.