

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ НИКЕЛЯ ИЛИ КОБАЛЬТА И НАНОПОРОШКИ ОКСИДОВ И КАРБИДОВ

Исследованы свойства покрытий на основе цинка, полученных из электролитов, содержащих наночастицы оксидов и карбидов, в сравнении со свойствами стандартных цинковых покрытий. Проведенные исследования показали, что кластерные покрытия на цинковой основе по комплексу полученных свойств превосходят стандартные цинковые покрытия.

Ключевые слова: гальванические покрытия, нанопорошки.

В настоящее время в топливных баках авиационной техники применяется крепеж с цинковым покрытием, коррозионная стойкость которого не удовлетворяет требованиям длительной эксплуатации. В связи с этим возникла острая необходимость разработки новых покрытий на основе гальванических сплавов, которые обеспечат повышение коррозионной стойкости элементов крепежа в 2 раза.

В последние 10–15 лет в связи с возросшими требованиями к коррозионной стойкости и другим функциональным свойствам защитных гальванических покрытий, внимание исследователей было направлено на разработку процессов электроосаждения сплавов, особенно сплавов цинка с металлами группы железа [1–4].

Целью данной работы является разработка технологических режимов осаждения гальванических сплавов цинк–никель и цинк–кобальт из электролитов, содержащих нанопорошки карбидов и оксидов. Для реализации этой цели были решены следующие задачи: исследовано влияние состава электролитов (Zn–Ni и Zn–Co) и режимов осаждения покрытий на защитные свойства таких покрытий по сравнению с защитными свойствами стандартных цинковых покрытий – применительно к конструкционной стали 30ХГСА.

В работе выполнены комплексные исследования по выбору стационарных режимов осаждения и концентрации нанопорошков в электролитах для нанесения гальванических сплавов цинк–никель и цинк–кобальт с заданными характеристиками.

Исследована седиментационная устойчивость наносuspензий разработанных электролитов цинк–никель и цинк–кобальт в зависимости от концентрации (2; 4; 6 г/л) нанопорошка (Al_2O_3 и SiC) в электролите. На рис. 1 в качестве примера показаны зависимости коэффициента светопропускания электролита цинк–никель от времени, которые характеризуют скорость седиментации наночастиц.

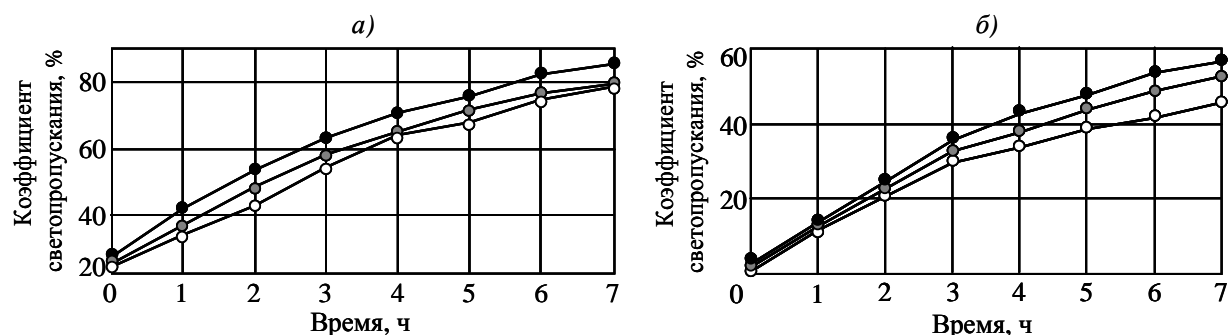


Рис. 1. Скорость седиментации наночастиц Al_2O_3 (а) и SiC (б) в электролите цинк–никель, характеризуемая зависимостью коэффициента светопропускания электролита от времени.

Концентрация нанопорошка: ● – 2 г/л; ○ – 4 г/л; ○ – 6 г/л

Исследования проводили на фотометре лабораторном ЛМФ-72М путем измерения коэффициентов светопропускания электролитов с нанопорошками (по сравнению с базовым электролитом). Полученные данные для слабокислого электролита цинк–никель показывают, что концентрация нанопорошка в исследуемом диапазоне практически не оказывает влияния на седиментационную устойчивость электролитов. Наносuspензии электролитов с карбидом кремния более устойчивы, чем с оксидом алюминия.

Для оптимизации состава электролита и режима осаждения применен трехфакторный метод планирования эксперимента. Параметрами оптимизации выбраны значения микротвердости покрытия (Y_1) и его толщина (Y_2). Основными технологическими факторами, определяющими изменения параметров оптимизации, являются: X_1 – температура электролита, °С; X_2 – плотность тока, А/дм²; X_3 – концентрация нанопорошка в электролите, г/л. Покрытия осаждали на образцы из стали 30ХГСА.

На основании матрицы наблюдений составлены уравнения регрессии, характеризующие изменения микротвердости (Y_1) и толщины покрытия (Y_2) в зависимости от выбранных параметров процесса гальванического осаждения сплава цинк–никель и цинк–кобальт и позволяющие по отклику оптимизировать стационарные режимы осаждения покрытия. В качестве примера приведены уравнения регрессии для микротвердости и толщины покрытия цинк–никель, полученного из электролита, содержащего нанопорошок Al_2O_3 .

$$Y_1 = 84 + 3,8X_1 + 7,8X_2 + 3,6X_3; \quad (1)$$

$$Y_2 = 15,09 + 1,7X_1 + 9,05X_2 + 1,95X_3. \quad (2)$$

В результате регрессионного анализа установлено, что наиболее значимым фактором, влияющим на скорость осаждения сплава цинк–никель, является плотность тока, а для величины микротвердости покрытия все три исследованные фактора являются значимыми.

В результате исследований получены покрытия Zn–Co, содержащие кобальт в сплаве до 0,8%, и Zn–Ni, содержащие никель в сплаве до 20%.

Установлено существенное снижение степени легирования цинка никелем в области высоких плотностей тока: с 20% Ni – при 0,25 А/дм² до 8% Ni – при 4 А/дм². Повышение температуры электролита приводит к увеличению содержания никеля в покрытии при низких плотностях тока (до 1 А/дм²), а в диапазоне плотностей тока 1–4 А/дм² увеличение температуры практически не влияет на состав сплава. На состав сплава Zn–Co существенное влияние оказывает концентрация ионов кобальта в электролите и в меньшей степени – режим осаждения. С увеличением плотности тока и температуры электролита содержание Co в сплаве растет незначительно.

Проведены потенциостатические исследования разработанных кластерных гальванических покрытий Zn–Ni и Zn–Co: измерены их стационарные потенциалы и для сравнения – потенциалы цинковых и кадмиевых покрытий, а также стационарный потенциал стали 30ХГСА. Результаты этих исследований приведены на рис. 2. Установлено, что разработанные покрытия Zn–Ni (до 20% Ni в сплаве) и Zn–Co (до 0,8% Co в сплаве), как и традиционные цинковые и кадмиевые покрытия, являются анодными по отношению к материалу подложки, так как их стационарные потенциалы имеют более отрицательные значения, чем потенциал подложки.

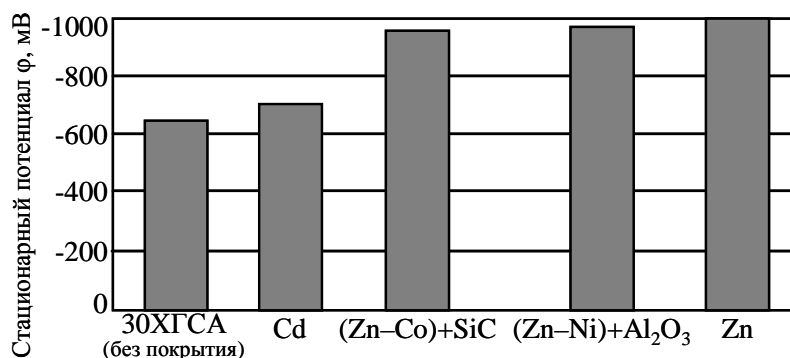


Рис. 2. Стационарные потенциалы покрытий на стали 30ХГСА

Проведенный комплекс исследований по оценке служебных свойств цинк-кобальтовых и цинк-никелевых покрытий (рис. 3) показал, что микротвердость разработанных покрытий в 3–4 раза превышает микротвердость цинкового покрытия, полученного из стандартного электролита; прочность сцепления покрытий со сталью 30ХГСА удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.302–88; скорость осаждения составляет для Zn–Ni до 1 мкм/мин и для Zn–Co до 1,1 мкм/мин, т. е. в 3–4 раза превышает скорость осаждения стандартного цинкового покрытия.

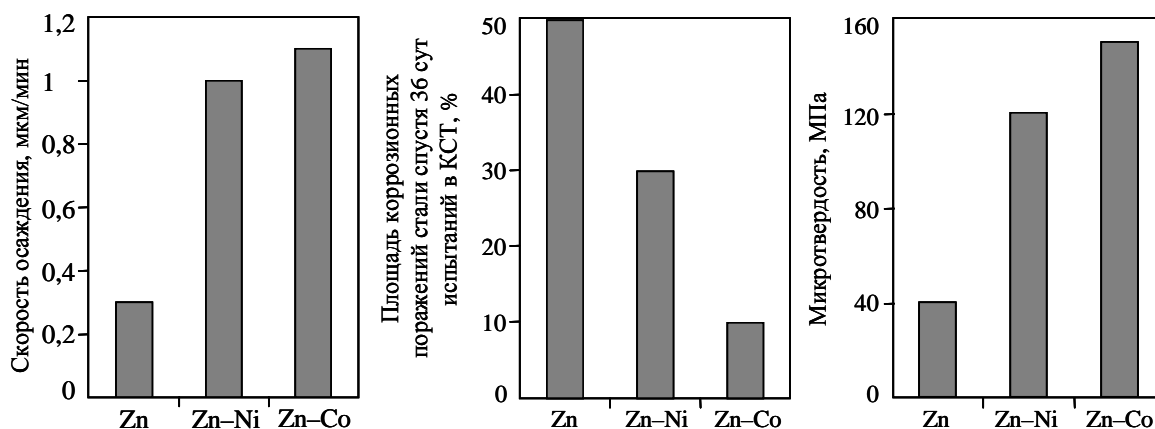


Рис. 3. Сравнительные свойства покрытий цинк–кобальт и цинк–никель

Сравнительные испытания по оценке коррозионной стойкости покрытий проведены на образцах из стали 30ХГСА, на которые осаждали разработанные кластерные покрытия Zn–Co, Zn–Ni и стандартное цинковое покрытие. Торцы образцов защищали ЛКП с напуском на лицевую поверхность (6–8 мм). В качестве дополнительной обработки использовали нанесение конверсионного хроматного покрытия. Толщина покрытий на образцах составила 5; 10 и 15 мкм.

Коррозионные ускоренные испытания проводили в камере солевого тумана КСТ-35 согласно ГОСТ 9.308–85 при распылении 5%-ного раствора NaCl. Режим распыления: 3 мин каждые 25 мин, рабочая температура $35 \pm 2^\circ\text{C}$.

Изменение внешнего вида образцов в процессе испытаний оценивали визуально, путем регистрации времени до появления первых очагов коррозии стали и площади коррозионных поражений.

Первые очаги коррозии стали на образцах с цинковым покрытием появились на 27-е сутки испытаний, на 36-е сутки площадь коррозии стали составила 50% от площади образца. Первые очаги коррозии стали на образцах с покрытием цинк–никель появились на 27-е сутки испытаний, на 36-е сутки площадь коррозии стали составила 30% от площади образца. Первые очаги коррозии стали на образцах с покрытием цинк–кобальт появились на 33-е сутки испытаний, площадь коррозии стали через 36 суток испытаний составила 10% от площади образца.

В результате проведенных исследований разработаны и оптимизированы технологические процессы получения покрытий Zn–Ni и Zn–Co из электролитов, содержащих нанопорошки.

Кластерные покрытия (покрытия, полученные из электролитов, содержащих нанопорошки оксидов и карбидов) Zn–Ni и Zn–Co обладают рядом преимуществ перед цинковыми гальваническими покрытиями:

- микротвердость в 3–4 раза выше (чем у покрытий, полученных из стандартных электролитов цинкования);

- скорость осаждения покрытий также в 3–4 раза выше;
- защитные свойства покрытий Zn–Ni и Zn–Co, полученных из электролитов, содержащих нанопорошки, в 1,5–2 раза выше, чем у покрытий, полученных из стандартных электролитов цинкования.

Разработанная технология осаждения кластерных гальванических покрытий на основе цинка (Zn–Ni и Zn–Co) из электролитов, содержащих нанопорошки оксидов и карбидов, позволила создать принципиально новые покрытия со свойствами, значительно превышающими свойства традиционных цинковых покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hall D.E. //Plat. Surf. Finish. 1983. V. 70. №11. P. 59.
2. Munch K. //Galmnotech. 1986. V. 77. №11. P. 2686.
3. Hsu G.F. //Plat. Surf. Finish. 1984. V. 71. №4. P. 52.
4. Felloni L., Fratesi R., Quardiri E., Roventi G. //J. App. Electroch. 1987. №17. P. 574.

В.Н. Кошелев, О.А. Губенкова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ 30ХГСА

Проведена оценка защитных свойств пиролитических алюминиевых покрытий (ПАП) на подложках из стали 30ХГСА потенциостатическими исследованиями и ускоренными коррозионными испытаниями в камере солевого тумана. Установлено, что защитная способность ПАП возрастает с увеличением толщины покрытия и при дополнительной обработке ПАП – анодном и химическом оксидировании.

Защитная способность ПАП на стали 30ХГСА близка к защитной способности гальванического кадмия с хроматированием.

Ключевые слова: *пиролитические алюминиевые покрытия.*

Для защиты стальных деталей от коррозии чаще всего используют цинковые и кадмиевые покрытия, которые обладают тем преимуществом, что обеспечивают протекторную защиту стальной подложки в случае нарушения покрытия. Алюминиевое покрытие также является покрытием анодного типа. К достоинству алюминиевых покрытий следует отнести и то, что они не оказывают вредного воздействия на живые организмы и окружающую среду. Алюминиевые покрытия на стали получают горячим способом. Для этого в ванну с расплавом алюминия погружают подготовленные стальные изделия. Полученные из расплава покрытия используют для повышения устойчивости стальных изделий к окислению при умеренных температурах (до 480°C). При более высоких температурах покрытия становятся огнеупорными, но сохраняют защитные свойства до 680°C [1]. В работе [2] авторы определили, что при толщине покрытия 50–120 мкм срок службы покрытия может быть 35–50 лет – в зависимости от условий эксплуатации.

Газотермический способ получения алюминиевых покрытий (электродуговая металлизация, газопламенное и плазменное напыления) позволяет получить значительные по толщине покрытия (80–200 мкм) на больших по габаритам стальных изделиях, однако покрытия, полученные этим способом, имеют пористую, слоистую структуру, требуют нанесения лакокрасочных покрытий. Имеются сведения [3], что срок эксплуа-