

- 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-

тации стальных труб нефтепроводов с металлизацией алюминием в 3 раза больше, чем без покрытия.

При диффузионном способе получения алюминиевого покрытия (алитирование) сохраняется окалинотстойкость стальных изделий до 950°C. Этот метод в основном используется для защиты деталей, контактирующих с открытым пламенем (колосниковые решетки, пароперегреватели, дымоотводные системы и элементы промышленных печей).

В источнике [4] сообщается о способах получения листовой стали с плакировкой алюминием.

Получил практическое применение процесс электрохимического осаждения алюминия для защиты изделий из стали, при котором используются только безводные электролиты [5]. Эти процессы требуют применения специальных ванн, защищенных от кислорода и влаги атмосферы.

Способ физического осаждения из газовой фазы (вакуумное испарение или напыление) обеспечивает нанесение алюминиевого покрытия толщиной 0,1–3,5 мкм (иногда до 10 мкм и более). Применяется для алюминирования пленок электрических конденсаторов, получения отражающих поверхностей и других целей. Имеются данные, что коррозионная стойкость стали с напыленным в вакууме алюминиевым покрытием в 10 раз выше коррозионной стойкости этой же стали с гальваноцинковым или горячецинковым покрытием. В работе [6] приведены данные о том, что алюминиевое покрытие толщиной 12,5–25 мкм выдержало 600 ч испытаний в солевом тумане, а покрытие толщиной 50 мкм – свыше 1600 ч. В этой же работе сообщается, что дополнительное анодное окисление алюминиевого покрытия повышает его защитные свойства, при этом толщина покрытия должна быть не менее 20 мкм. Хроматирование алюминия также приводило к улучшению коррозионной стойкости алюминиевых покрытий. Защитная способность алюминиевых покрытий, нанесенных на стальные крепежные детали для авиационной техники, исследовалась в работах [7, 8]. После шестимесячных испытаний по режиму: 10 мин выдержка в морской воде, 50 мин на воздухе, – следов коррозии на болтах обнаружено не было.

В работе [9] была исследована коррозионная стойкость кадмиевых гальванических, гальваноалюминиевых покрытий, напыленного алюминия.

Анализ литературных данных о защитных свойствах алюминиевых покрытий на стали, полученных различными способами, позволил сделать следующие выводы:

- алюминиевые покрытия на стали обладают различными защитными свойствами, зависящими от способа их получения и характеристик эксплуатационных сред;
- существенное влияние на защитную способность алюминиевых покрытий на стальной подложке оказывают: толщина покрытия, величина удельной пористости и содержание примесей в покрытии;
- дополнительная обработка алюминиевых покрытий (химическое или анодное окисление, нанесение лакокрасочного покрытия) увеличивает защитную способность.

Авторами разработана технология нанесения ПАП на стальные детали способом термического разложения алюмоорганического соединения, который (способ) более известен как химическое осаждение из паровой фазы металлоорганики.

Во время работы по созданию технологии исследован механизм термораспада алюмоорганического соединения (АОС) для получения ПАП, оптимизированы технологические режимы, исследовано их влияние на характеристики и свойства.

Нанесение ПАП на стальные образцы проводили в модернизированной опытно-промышленной установке, в которой штатная система контроля и регулирования температуры нагрева заменена на четырехканальный регулятор температуры Термодат-13К2

и установлен вакуумметр Мерадат-ВТ12СТ1, позволяющий контролировать вакуум в диапазоне  $0,1-10^4$  Па [ $10^{-3} \div 75$  мм рт. ст.].

Для оценки защитных свойств ПАП на стали проводили потенциостатические

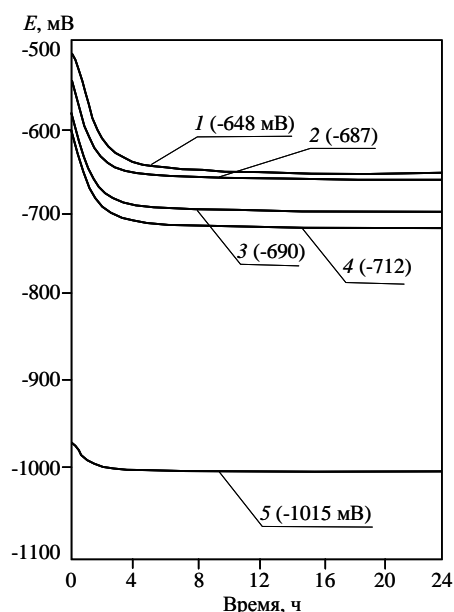


Рис. 1. Стационарные потенциалы (в 3%-ном NaCl) стали 30ХГСА без покрытия (1) и покрытия ПАП на стали (2 – толщиной 5 мкм; 3 – 10 мкм; 4 – 15 мкм) и на стекле 5 (покрытие толщиной 5 мкм)

исследования и ускоренные коррозионные испытания в камере солевого тумана (КСТ) в сравнении с образцами, имеющими гальваническое кадмиевое покрытие.

Проведены измерения стационарных потенциалов материала подложки (сталь 30ХГСА) и ПАП, полученных на стекле и стальной подложке. Результаты приведены на рис. 1. Измерения потенциалов регистрировали с помощью потенциостатов П-5848 и П-5827М, в качестве коррозионной среды выбрали 3%-ный раствор хлористого натрия, потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения в течение суток.

На рис. 1 видно, что стационарные потенциалы с увеличением толщины покрытия становятся более отрицательными:  $E_{ст}$  для стали 30ХГСА составляет -648 мВ; для системы ПАП толщиной 5 мкм + сталь 30ХГСА: -687 мВ; для ПАП толщиной 10 мкм: -690 мВ; 15 мкм: -712 мВ. Таким образом, ПАП по отношению к стали 30ХГСА является анодным. Изменение толщины покрытия от 5 до 15 мкм сдвигает стационарный потенциал с -687 до -712 мВ. Полученные величины свидетельствуют о высокой защитной способности ПАП на стали.

Ускоренные сравнительные коррозионные испытания образцов из стали 30ХГСА размером  $50 \times 100 \times 2$  мм с гальваническими кадмиевыми покрытиями и ПАП проводили в КСТ-35 при размещении их под углом 24 град к вертикали при непрерывном распылении нейтрального 5%-ного раствора хлористого натрия.

В КСТ прошли испытания следующие образцы:

- образцы с кадмиевым покрытием (толщиной 8–8,5 мкм), полученным из трилонатного электролита с дополнительным хроматированием;
- образцы с ПАП (толщиной 8–9 и 10–16 мкм) без дополнительной обработки;
- образцы с ПАП (толщиной 8–14 мкм) с химическим оксидированием;
- образцы с ПАП (толщиной 20–25 мкм) с анодным оксидированием в растворе серной кислоты и последующим наполнением оксидной пленки в водном растворе хром-пика;
- образцы ПАП (толщиной более 20 мкм) с анодным оксидированием в хромовокислотном электролите.

В качестве критериев оценки защитной способности покрытий выбрано время появления первых продуктов коррозии стали и время до поражения поверхности образца на 25% и более продуктами коррозии стали.

В таблице приведены результаты сравнительных ускоренных испытаний защитных свойств ПАП с различными видами дополнительной обработки и гальванического кадмия.

**Сравнительные ускоренные испытания защитных свойств ПАП  
и гальванического кадмия в камере солевого тумана КСТ-35**

Вид покрытия	Толщина покрытия, мкм	Дополнительная обработка	Время, ч	
			до появления первых продуктов коррозии стали	до поражения продуктами коррозии $\geq 25\%$ поверхности подложки
ПАП	8–9	Отсутствует	88–181	88–221
	10–16	-«-	88–300	163–526
	8–14	Хим. Окс	851–1019	1020–1216
	20–25	Ан. Окс (в сернокислотном электролите с наполнением в хром-пике)	813	>1216
	20–23	Ан. Окс в хромовокислом электролите	813–931	>1216
Гальванический кадмий	8–8,5	Хроматирование	1216	>1216

Анализ полученных результатов подтверждает высокие защитные способности ПАП, особенно при дополнительной обработке поверхности ПАП, увеличивающей толщину оксидного слоя.

На рис. 2 показан внешний вид образцов после ускоренных коррозионных испытаний в КСТ-35.

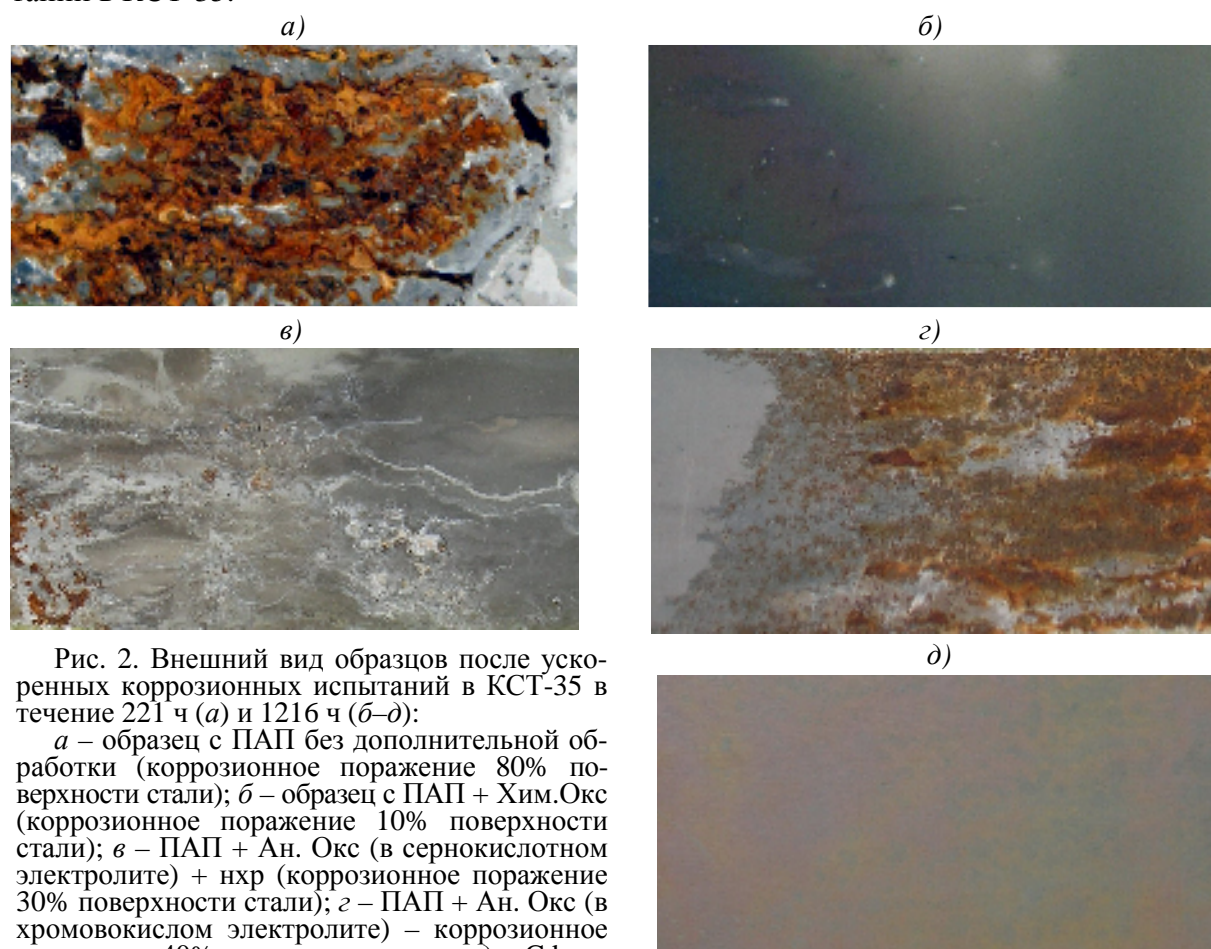


Рис. 2. Внешний вид образцов после ускоренных коррозионных испытаний в КСТ-35 в течение 221 ч (а) и 1216 ч (б–д):

а – образец с ПАП без дополнительной обработки (коррозионное поражение 80% поверхности стали); б – образец с ПАП + Хим.Окс (коррозионное поражение 10% поверхности стали); в – ПАП + Ан. Окс (в сернокислотном электролите) + нхр (коррозионное поражение 30% поверхности стали); г – ПАП + Ан. Окс (в хромовокислом электролите) – коррозионное поражение 40% поверхности стали; д – Cd покрытие (продуктов коррозии стали нет)

Полученные результаты ускоренных коррозионных испытаний позволили сделать следующие выводы:

- защитная способность ПАП на стали близка к защитной способности гальванического кадмия с хроматированием;
- увеличение толщины ПАП приводит к возрастанию его защитной способности;
- увеличение толщины оксидного слоя на поверхности ПАП путем химического или анодного оксидирования также приводит к возрастанию защитной способности ПАП.

В настоящее время рассматривается возможность получения на поверхности ПАП пиролитического оксида алюминия, что позволит повысить экологичность процесса обработки ПАП, проводить процесс получения комплексного покрытия ПАП + +пиролитический оксид алюминия в одной установке.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Улиг Т.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. Л.: Химия. 1989. С. 290.
2. Чистяков А.М., Волков Ю.С. Горячее алюминирование – эффективный способ защиты от коррозии: Материалы науч.-практ. семинара. Петропавловск-Камчатский. 1990. С. 16.
3. Давыдов Ю.Ш. и др. Нефтепромысловые трубы. Самара. 1992. С. 19.
4. Заявка 3142079 (Япония). 1991.
5. Шлугер М.А., Тока Л.Д. Гальванические покрытия в машиностроении (Справочник). М.: Машиностроение. 1985. С. 198.
6. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Федосеев С.Н. Нанесение защитных покрытий в вакууме. М.: Машиностроение. 1976. С. 86.
7. Алюминиевые ионно-осажденные покрытия для защиты от коррозии сталей //РЖ «Коррозия, защита от коррозии». 1985. №4. С. 792.
8. РЖ «Коррозия, защита от коррозии». 1985. №6. С. 982.
9. РЖ «Коррозия, защита от коррозии». 1986. №14. С. 516.

В.В. Нагаев, Л.В. Нагаева

## ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ФТОРОПЛАСТ

*Исследованы свойства кластерных композиционных покрытий никель–фторопласт (скорость осаждения, адгезия, пористость, микротвердость).*

**Ключевые слова:** кластерные композиционные покрытия, микротвердость.

В последнее время в гальванотехнике большое внимание уделяется электроосаждению композиционных покрытий, обладающих новыми свойствами (антифрикционные, самосмазывающие свойства) [1]. Гальванические покрытия на основе никеля известны тем, что в никелевую матрицу лучше встраиваются вещества второй фазы (частицы, легирующие элементы), чем, например, в хромовую. Электроосаждение никеля из электролита, содержащего частицы фторопласта, позволит получить покрытия, обладающие антифрикционными свойствами. Однако введение порошка фторопласта в электролит никелирования было затруднено, так как фторопласт плохо смачивается водой. В УНТЦ – филиале ФГУП «ВИАМ» – разработаны директивный технологический процесс по введению фторопласта в электролиты никелирования и технологическая рекомендация по нанесению композиционных покрытий на основе никеля из этих электролитов.