

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ НАТИРАНИЯ

Рассматриваются варианты технологических процессов локального нанесения цинковых и кадмиевых покрытий методом натирания. Описана схема установки и особенности применения специальных анодов. Представлена технология локального осаждения двухкомпонентных сплавов на основе цинка (Zn–Ni) с использованием засыпных анодов из гранул этих металлов.

**Ключевые слова:** нанесение цинковых, кадмиевых покрытий.

В настоящее время для восстановления поврежденных защитных покрытий наиболее широко используются технологии нанесения покрытий электрохимическим способом в гальванических ваннах. Современные электрохимические способы ремонта покрытий деталей позволяют получать более высокие эксплуатационные характеристики рабочих поверхностей, чем они были до ремонта, не говоря о том, что полностью восстанавливаются геометрические размеры.

Гальванический способ восстановления покрытий на деталях (ремонт) позволяет снизить до минимума затраты на последующую механическую обработку, исключить термические воздействия на материал детали, т. е. гальванические методы восстановления деталей отличаются сравнительной простотой технологического процесса, дешевой, доступностью применяемых материалов и возможностью групповых обработок деталей. Но у указанного способа есть и недостатки:

- необходим специализированный участок нанесения покрытий;
- необходимо отделение нейтрализации отходов, переработки и утилизации.

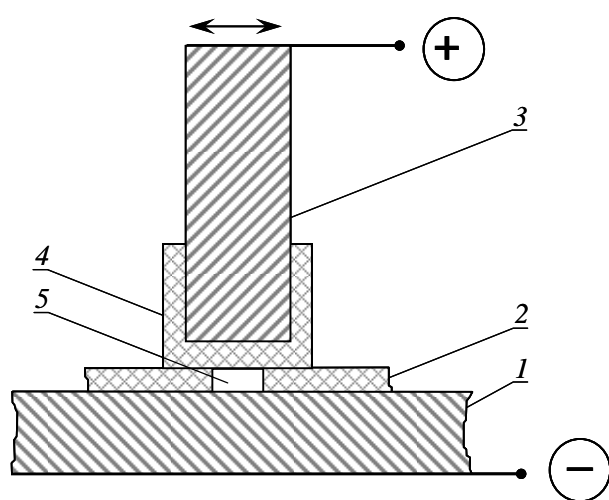


Рис. 1. Схема процесса электроосаждения гальванопокрытий методом натирания:

1 – деталь (катод); 2 – маска (диэлектрическое покрытие); 3 – анод; 4 – пористое покрытие анода; 5 – зона электроосаждения

Этих недостатков можно избежать при использовании для ремонта поврежденных при эксплуатации покрытий метода электронатирания. Основным преимуществом метода натирания является возможность нанесения (ремонта) покрытия на ограниченную или всю поверхность детали непосредственно на месте ее использования, т. е. без демонтажа узлов и агрегатов. Эти высокоэффективные разработки позволили значительно сократить сроки ремонтных работ и снизить их себестоимость.

Схема процесса электроосаждения гальванических покрытий методом натирания представлена на рис. 1 [1].

Ремонт поврежденных покрытий методом натирания позволяет исключить применение гальванических ванн и очистных сооружений, значительно снизить

потери электролита, уменьшить загрязнение воздуха и соответственно повысить экологическую безопасность [2].

Мировым лидером в разработке и применении этого метода является фирма «SIFKO SELECTIVE PLATING» (SIFKO США, г. Кливленд). Метод локального электроосаждения (натираение) получил широкое распространение в США, Японии, странах западной Европы и занял свою экономическую нишу.

В УНТЦ ВИАМ разработана установка локального нанесения покрытий методом натираения, схема которой представлена на рис. 2.

Специальные аноды, применяемые при нанесении покрытия, изготавливаются таким образом, чтобы геометрическая форма анода максимально соответствовала геометрии покрываемой поверхности. Это позволяет проводить ремонт ограниченных участков сложных устройств (механизмов) без демонтажа и часто непосредственно на ремонтных предприятиях (специальный анод для нанесения покрытий методом локального электроосаждения защищен свидетельством на полезную модель).

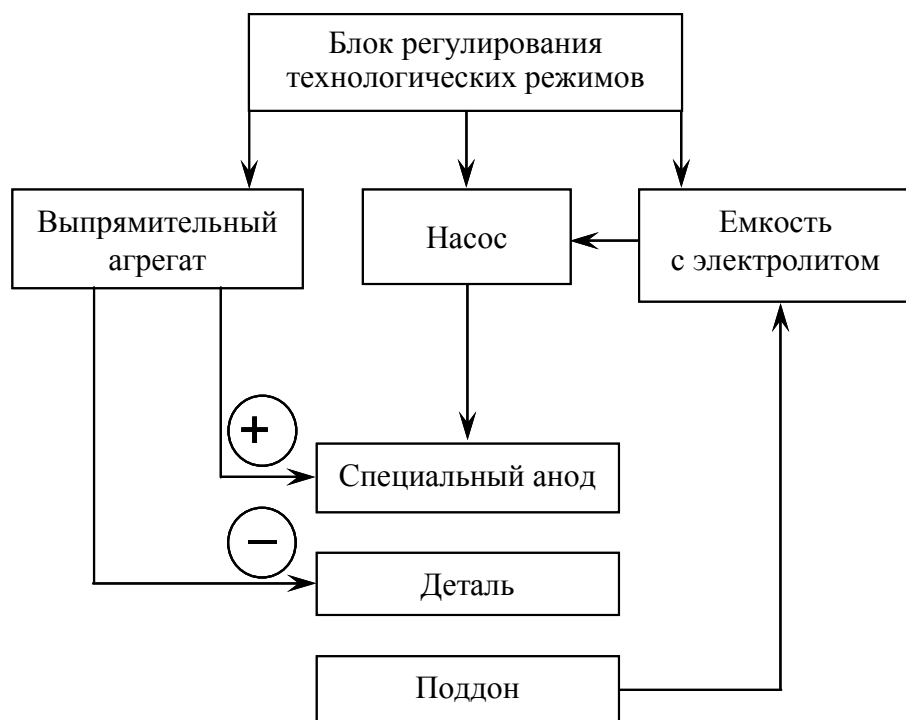


Рис. 2. Схема установки нанесения гальванопокрытий методом натираения

На разработанной установке проведена отработка технологических процессов нанесения цинковых и кадмиевых гальванических покрытий из хлористо-аммонийных и сернокислых электролитов методом натираения с добавлением в электролит нанопорошка оксида алюминия. Получаемые этим методом цинковые и кадмиевые покрытия не уступают, а по отдельным показателям и превосходят аналогичные покрытия, получаемые в гальванической ванне.

Контроль толщины покрытия проводили толщиномером «Константа К5». Микротвердость покрытия измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3М (ГОСТ 9450–76) при нагрузке 10 г. Измерение стационарных потенциалов материала подложки (сталь 30ХГСА) и Zn–Ni покрытий проводили на потенциостатах П-5848, П-5827М. Контроль шероховатости проводили профилометром модели 283 по ГОСТ 2789.

Прочность сцепления цинковых и кадмиевых покрытий, полученных локальным методом нанесения, контролировалась методом нагрева по ГОСТ 9.302 – вздутий, отслаиваний, выкрашиваний и других дефектов не наблюдалось.

Шероховатость цинковых и кадмиевых покрытий, полученных методом электронатрирования, уменьшается с ростом толщины покрытия, тогда как при нанесении этих покрытий в гальванической ванне шероховатость покрытия увеличивается с ростом толщины. При локальном нанесении цинка и кадмия кристаллы покрытия ориентированы в направлении движения специального анода, и в процессе формирования покрытия происходит его механическая полировка, что приводит к заметному увеличению блеска покрытий.

Микротвердость кадмиевого покрытия при локальном методе его получения на ~5–20%, а цинкового – на ~20% выше, чем микротвердость аналогичных покрытий, полученных в гальванических ваннах (табл. 1). Увеличение микротвердости обусловлено применением нанопорошка оксида алюминия, благодаря которому формируется мелкокристаллическое покрытие.

Таблица 1

**Сравнительные значения микротвердости покрытий, полученных различным способом**

Вид покрытия	$H_c$ , МПа, покрытия, полученного	
	в гальванической ванне	методом локального электроосаждения
Кадмиевое	400–440	500–540
Цинковое	500–700	600–900

Как показывают данные табл. 2, скорость осаждения кадмиевого покрытия при локальном методе осаждения в 7–8 раз выше, а цинкового в 15–20 раз выше, чем скорость осаждения такого покрытия в гальванических ваннах. Это объясняется тем, что для нанесения покрытий используются электролиты с высокой концентрацией основного вещества (Zn, Cd) при непрерывной прокачке электролита через зону осаждения, и процесс осаждения покрытия ведется при более высоких плотностях тока.

Таблица 2

**Скорость осаждения ( $v$ ) при получении покрытий различным способом**

Вид покрытия	$v$ , мкм/мин, при получении покрытия	
	в гальванической ванне	методом локального электроосаждения
Кадмиевое	1,2	До 9
Цинковое	0,35	До 7

В настоящее время в ВИАМ проводятся работы по разработке технологии локального осаждения двухкомпонентных сплавов на основе цинка (Zn–Ni) с использованием засыпных анодов из гранул этих металлов.

Теория совместного осаждения двух и нескольких металлов является предметом особого интереса в связи с тем, что в технике имеется тенденция к вытеснению чистых металлов сплавами, имеющими более высокий уровень свойств [3].

Электроосаждение сплавов является в техническом отношении более сложным процессом по сравнению с осаждением индивидуальных металлов, так как требует более жесткого контроля состава электролита и условий осаждения, управления этими параметрами, а также создает дополнительные проблемы, связанные с работой анодов.

Легирование цинковых покрытий никелем способствует повышению их коррозионной стойкости с одновременным сохранением отрицательного потенциала по отношению к потенциалу защищаемого металла, например стали [4]. Покрытия, содержащие не более 12% никеля, в атмосфере с постоянной влажностью при 15–25°C остаются светлыми более продолжительное время, чем цинковые, и являются анодными по отношению к углеродистой стали [5].

Электроосаждение сплава Zn–Ni на образцы из стали 30ХГСА проводили на установке для локального нанесения покрытий (см. рис. 2) с использованием засыпного анода, схема которого представлена на рис. 3. В качестве рабочего раствора использовали хлористо-аммонийный электролит цинкования.



Рис. 3. Схема засыпного Zn–Ni анода

Двухкомпонентный засыпной анод изготавливали путем смешивания расчетного (по массе) количества гранул (диаметром ~3мм) цинка и никеля. Смесь металлов изолировали пористым материалом – синтепоном и хлориновой тканью, в качестве токовода использовалась пластина из коррозионностойкой стали (см. рис. 3).

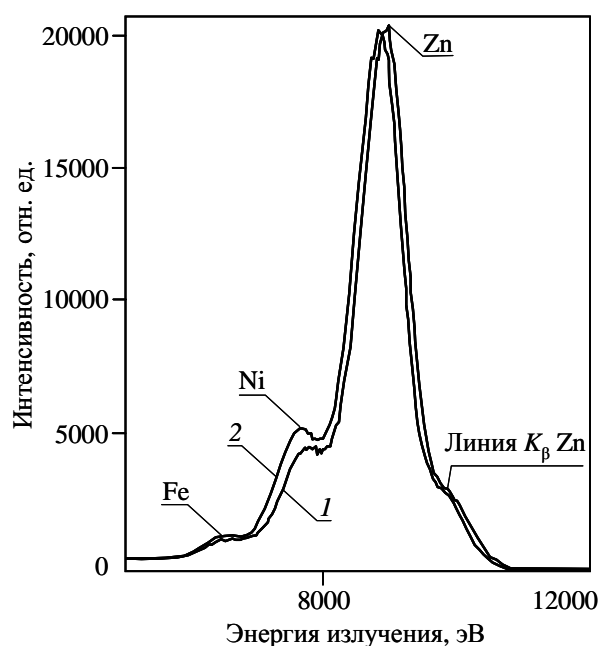


Рис. 4. Спектры рентгенофлуоресценции покрытия сплава Zn–Ni с содержанием никеля 6 (1) и 8% (2)

содержание никеля в покрытии увеличивается с 6 до 8%, а микротвердость повышается с 1030 до 1160 МПа.

На основании математической обработки двухфакторных экспериментов получены уравнения регрессии для  $Y_1$  (толщина покрытия, мкм),  $Y_2$  (микротвердость покрытия, МПа),  $Y_3$  (стационарный потенциал покрытия, мВ) при независимых переменных  $X_1$  (концентрация хлористого никеля),  $X_2$  (концентрация хлористого цинка):

$$Y_1=48-0,7X_1+4,3X_2+1,7X_1X_2; \quad (1)$$

Установлено, что определяющую роль при электроосаждении сплавов методом натирания играют: количественное соотношение металлов в засыпном аноде; способ засыпания металлов; размеры и формы засыпных гранул, а также подбор токовых режимов в условиях малых межэлектродных зазоров и состав электролита по основным компонентам.

Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на установке БРА-17А определена зависимость содержания Ni в покрытии Zn–Ni от соотношения масс гранул никеля и цинка в засыпном аноде. Спектры рентгенофлуоресценции сплавов Zn–Ni представлены на рис. 4. Содержание никеля в сплавах определено по соотношению пиков цинка и никеля на спектрограммах путем интегрирования спектральных кривых.

Установлено, что с увеличением содержания никеля в аноде с 15 до 25%

$$Y_2=126+12,3X_1-17,8X_2-8,5X_1X_2; \quad (2)$$

$$Y_3=-942+21,7X_1-16,7X_2-5X_1X_2. \quad (3)$$

Анализ уравнений регрессий показал, что увеличение концентрации хлорида никеля в электролите (фактор  $X_1$ ) повышает микротвердость покрытия, облагораживает стационарный потенциал сплава и уменьшает скорость осаждения покрытия. Повышение содержания хлорида цинка (фактор  $X_2$ ) увеличивает скорость осаждения покрытия, снижает микротвердость покрытия и разблагораживает стационарный потенциал сплава.

Таким образом, на основании проведенных исследований разработана ремонтная технология восстановления поврежденных цинковых и кадмиевых покрытий методом натирания, позволяющая проводить ремонт покрытия без демонтажа узлов и агрегатов.

Гальванические покрытия, восстановленные методом натирания, не уступают аналогичным покрытиям, получаемым в гальванической ванне, а по отдельным показателям (скорость осаждения, шероховатость) превосходят их.

Разработана технология локального осаждения двухкомпонентного сплава Zn–Ni методом натирания с использованием засыпного анода из гранул этих металлов. Установлено, что свойства получаемого сплава (микротвердость, толщина покрытия, стационарный потенциал) определяются массовым соотношением гранул цинка и никеля в засыпном аноде.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Москович М. Селективное электроосаждение покрытий натиранием // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. Т. 2. №3. С. 39.
2. Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. М.: Машиностроение. 1987. Т. 2. С. 701–711.
3. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К. 1997. С. 280–290.
4. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия. 1988. С. 328.
5. Шапник М.С. Гальванические покрытия сплавами // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. №6. С. 42–47.