

И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

Сибирский государственный индустриальный университет

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК – БОРИД ХРОМА CrB_2

Среди защитных металлических и неметаллических покрытий цинковые являются одними из наиболее эффективных и распространенных. Широкое применение антикоррозионных цинковых покрытий для защиты стальных и чугунных изделий обусловлено следующими причинами:

- высокая природная стойкость самого цинка вследствие образования на нем в коррозионной среде защитных пленок из продуктов коррозии;

- высокая анодность защиты стали цинкованием в атмосферных условиях и в пресной воде при температурах до 343 К; при более высоких температурах цинковое покрытие защищает сталь в агрессивных средах только механически, превращаясь из анодного покрытия в катодное;

- цинкование реализуется во многих технологических вариантах, обеспечивающих различные механизмы образования, физико-химические и эксплуатационные характеристики покрытий;

- процессы цинкования технологически относительно просты, механизированы и автоматизированы, имеют высокие технико-экономические показатели.

Благодаря этому цинковые покрытия по объему и номенклатуре защищаемых от коррозии изделий не имеют равных среди других металлических покрытий. Исходя из механизма образования и физико-химических характеристик в настоящее время можно выделить шесть видов цинковых покрытий:

- гальванические, получаемые в растворах электролитов из солей цинка под действием электрического тока;

- металлизационные, получаемые путем распыления расплавленного цинка струей воздуха или горячего газа;

- горячецинковые, получаемые погружением в расплавленный цинк;

- диффузионные, получаемые путем химико-термической обработки в смесях на основе порошка цинка;

- цинконаполненные, представляющие собой композиции, состоящие из цинкового порошка и связующего (синтетических смол);

- комбинированные, представляющие собой комбинацию цинкового покрытия любого вида и лакокрасочного или полимерного покрытия.

При этом способ нанесения цинковых покрытий определяет такие их эксплуатационные свойства, как прочность сцепления с поверхностью покрываемого металла, твердость, пористость, коррозионная стойкость, а также сферы преимущественного применения. Можно констатировать, что ни один из перечисленных способов не является универсальным и в силу разных причин имеет присущие ему технологические ограничения. Так, цинковые покрытия, полученные гальваническим способом, отличаются высокой чистотой, плотностью и однородностью структуры, вследствие чего обладают удовлетворительной механической прочностью и химической стойкостью. В качестве преимуществ такого процесса цинкования можно отметить следующие:

- электроосаждение осуществляют при сравнительно низких температурах (298 – 343 К) и плотности тока (2 – 30 А/дм²);

- возможность регулирования толщины цинкового покрытия, скорости его электроосаждения, нанесение на изделие с жесткими допусками по геометрическим размерам;

- возможность применения для защиты резьбы муфт и труб, в том числе нефтяного сортамента, тонкостенных труб, тогда как применение других высокотемпературных способов вызывает значительную деформацию их профиля; незаменимость при нанесении на внешнюю и внутреннюю поверхности покрытий различной толщины, либо на одну из них;

- сокращение расхода цинка по сравнению с другими в 3 – 4 раза.

Наряду с отмеченными преимуществами этот способ цинкования имеет недостатки, вообще присущие гальванической технологии: чувствительность к изменению состава электролита, возможность наводороживания и, как

следствие, охрупчивания защищаемого металла с образованием в нем микротрещин и пористости, необходимость очистки растворов от механических примесей и регенерации, образование высокотоксичных сточных вод, определенные трудности в утилизации жидких и твердых отходов.

Одним из направлений улучшения эксплуатационных свойств гальванических цинковых покрытий может быть модифицирование электроосаждаемой цинковой матрицы специально вводимыми в электролит нанодисперсными добавками, значительный положительный опыт применения которых в процессах электролитического хромирования, золочения, серебрения, железнения накоплен в России и за рубежом. В связи с этим исследованы электроосаждение, коррозионная стойкость и микротвердость гальванических композиционных покрытий (ГКП) цинк – нанопорошок борида хрома CrB_2 . Содержание CrB_2 в нанопорошке составляет 95,12 % (по массе), а размерный диапазон наночастиц соответствует интервалу 20 – 90 нм. Микрофотографии и дисперсный состав нанопорошка борида хрома представлены на рис. 1 и 2. Средний и максимальный размеры наночастиц борида хрома составляют 42,0 и 90,0 нм. Цинковые ГКП осаждались из щелочного цинкового электролита, содержащего соответственно 10, 100 и 4 кг/м³ ZnO ,

NaOH и органической добавки, при температуре 298 К, катодной плотности тока 0,2 кА/м², концентрации нанопорошка борида 6 – 8 кг/м³. В качестве анодов использовались цинковые пластинки размером 0,08×0,1 м, в качестве катодов – стальные образцы (из стали 3) с площадью поверхности $2,0 \cdot 10^{-3}$ м².

Для приготовления электролита – суспензии к навеске борида добавляли небольшое количество чистого электролита, перемешивали до полного смачивания порошка, количественно переносили в электролизер и разбавляли до требуемой концентрации. Корректировка pH производилась с помощью растворов NaOH или H_2SO_4 . Свежеприготовленный электролит прорабатывался в течение 2 ч при катодной плотности тока 0,01 – 0,02 кА/м². В условиях лабораторных исследований осаждение покрытий проводилось в стеклянных термостатированных электролизерах емкостью 0,001 м³ при перемешивании суспензии магнитной мешалкой. Скорость движения электролита составляла 0,25 – 0,75 м/с. Содержание борида хрома в композиционном покрытии определялось весовым методом после растворения покрытия в 10 %-ном растворе HCl . Процент включения CrB_2 в матрицу рассчитывался как отношение массы нерастворимого остатка к массе покрытия.

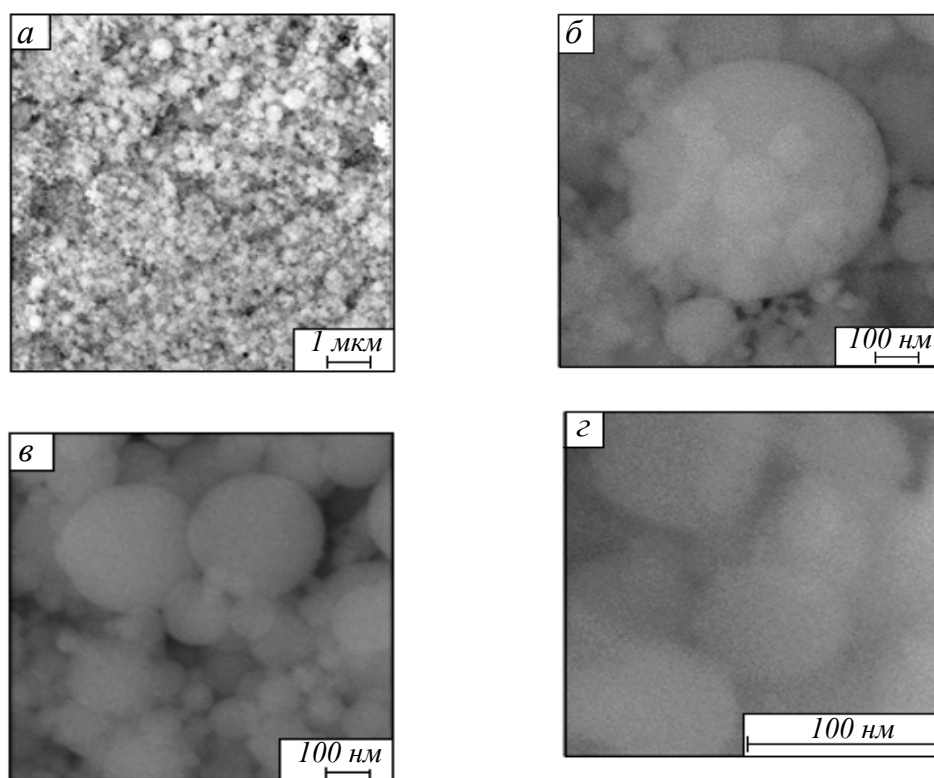


Рис. 1. Микрофотографии нанопорошка борида хрома:

a – в состоянии поставки; *б* – морфологическая картина агрегата; *в* – ансамбль частиц и агрегатов; *г* – отдельные частицы

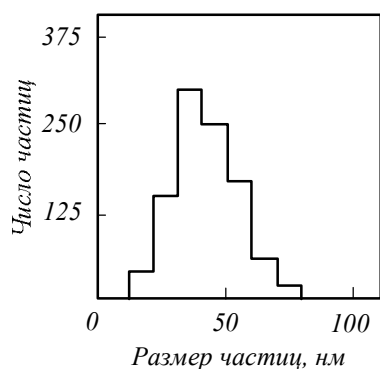


Рис. 2. Дисперсный состав нанопорошка борида хрома (число частиц 738)

Коррозионная стойкость покрытия определялась по ГОСТ 9.308 – 85 методом испытания по воздействию нейтрального соляного тумана стальных образцов с осажденным композиционным покрытием толщиной 6 мкм при температуре 35 °С. Для распыления и получения солевого тумана использовался 5 %-ный раствор хлорида натрия. Коррозионную стойкость покрытий оценивали по первым признакам коррозии основы. Продолжительность испытаний составляла 240 ч. Микротвердость определялась на образцах с покрытием толщиной 10 мкм. При определении микротвердости статическая нагрузка при измерениях составляла 0,2 Н. Выход цинка по току определялся весовым методом с помощью последовательно подключенного к электролизеру медного кулонометра.

Результаты исследования коррозионной стойкости покрытий приведены на рис. 3. Содержание борида хрома в ГКП составило 0,64 % (по массе). Цинковое и композиционное покрытия подвергались для повышения коррозионной стойкости пассивации – хроматированию и фосфатированию. Хроматирование проводили в растворе, содержащем соответственно 35, 15 и 7 кг/м³ Na₂Cr₂O₇, Na₂SO₄ и HNO₃, при температуре 295 К в течение 20 с. Фосфатирование проводили в растворе, содержащем соответственно 10, 50 и 10 кг/м³ ZnO, Na₃PO₄ и NaNO₃, при температуре 345 К в течение 30 мин. Можно видеть, что введение в цинковое покрытие нанопорошка борида хрома увеличивает его коррозионную стойкость в 2,3 раза. После хроматирования коррозионная стойкость композиционного покрытия возрастает в 1,8 раза, а после фосфатирования – в 2,2 раза. На цинковых покрытиях пассивирующий эффект проявляется в меньшей мере: коррозионная стойкость возрастает соответственно в 1,5 и в 1,3 раза. Следовательно, фосфатирование композиционных покрытий оказывается более эффективно, чем хроматирование, что весьма важно и с экологической точки зрения.

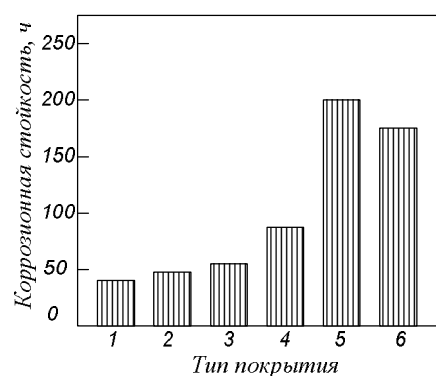


Рис. 3. Коррозионная стойкость гальванических цинковых покрытий:

1, 2, 3 – цинковые покрытия до и после фосфатирования и хроматирования; 4, 5, 6 – композиционное покрытие цинк – борид хрома до и после фосфатирования и хроматирования

Микротвердость цинковых покрытий составляет $1,00 \pm 0,10$ ГПа, композиционных покрытий $1,20 \pm 0,10$ ГПа, т.е. выше в 1,2 раза.

Анализ полученных результатов позволяет выделить следующие основные факторы повышения эксплуатационных свойств ГКП цинк – борид хрома. Наночастицы борида хрома имеют форму, близкую к сферической или овальной, без острых кромок, обладают высокой химической и адсорбционной активностью, образуют устойчивые к седиментации и коагуляции электролиты – суспензии; благодаря малой массе эффективно переносятся к покрываемой поверхности. При электроосаждении цинка взвешенные в электролите наночастицы борида благодаря гидродинамическим, молекулярным и электростатическим силам взаимодействуют с поверхностью растущего осадка, что приводит к образованию композиционного покрытия. При этом наночастицы борида выступают в качестве центров кристаллизации, от которых начинается кристаллизация цинка. Благодаря большому количеству наночастиц борида, участвующих в процессе, кристаллизация носит массовый многозародышевый характер, а образующиеся покрытия имеют малые размеры структурных фрагментов, характерный матовый цвет и практически беспористы. Сочетание безинерционного массопереноса наночастиц борида и массовой кристаллизации цинка обуславливает равномерное осаждение покрытий на эквипотенциальных поверхностях. Малый размер частиц борида и кристаллитов цинка обеспечивает точное копирование микрорельефа поверхности, что увеличивает общую поверхность и прочность сцепления композиционного покрытия с основой. Повышение качества ГКП – коррозионной стойкости и микротвердости – достигается при малом содержании

борида в покрытии – 0,6 – 0,7 % (по массе), что делает процесс экономичным.

Выводы. Из-за малого размера частиц борида хрома и их невысокого содержания в покрытии повышение комплекса физико-механических свойств ГКП не может быть связано только с особыми свойствами борида. Следовательно, в отличие от микропорошков нанопорошок борида является не только наполнителем или второй фазой, а выступает в качестве сильного структурообразователя в

процессе электрокристаллизации цинка и обеспечивает его массовую кристаллизацию, что приводит к образованию высокодисперсной беспористой структуры покрытия с повышенными коррозионной стойкостью и микротвердостью.

© 2013 г. И.В. Ноздрин, В.В. Руднева,
Г.В. Галевский
Поступила 20 сентября 2013 г.