Ю.А. Стекольников, Н.М. Стекольникова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ МАШИНОСТРОЕНИЯ

Учебное пособие
Издательство
Елецкого университета
2008

УДК 620.197

Стекольников Ю.А., Стекольникова Н.М. Физико-химические процессы в технологии машиностроения: Учеб. пособие.— Елец: Издательство Елецкого государственного университета имени И.А. Бунина, 2008

ISBN 5-7455-0886-8

В пособии излагаются общие сведения о коррозии металлов и сплавов: механизм и кинетика химической и электрохимической коррозии (атмосферной, фреттинг-коррозии, биохимической и др.). Описываются рациональные методы защиты от коррозии, электрохимической обработки металлов. Рассматриваются гальванические, термодиффузионные покрытия, их классификация, физико-механические и физико-химические свойства, методы получения и область применения.

Издание предназначено для студентов машиностроительного профиля, а также может быть полезно инженерно-техническим работникам, занимающимся осуществлением практических мер по защите от коррозии и применением электрохимических процессов в машиностроении.

Ил. 25. Табл. 12. Библиогр.: 21 назв.

Рецензенты:
кафедра химии Воронежского государственного
аграрного университета (зав. каф. — проф. В.В. Котов)
д-р хим. наук, проф. С.П. Бухман

Учебное издание

Стекольников Юрий Александрович, Стекольникова Наталья Михайловна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ МАШИНОСТРОЕНИЯ

Редактор Художественный редактор Электронная верстка Корректор

© Стекольников Ю.А., Стекольникова Н.М., 2008
© Оформление. Издательство
Елецкого университета, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение……5
ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ.....9
Классификация процессов коррозии……9
Показатели коррозии металлов……12
Химическая коррозия металлов……14
Термодинамика химической коррозии металлов.....14
Кинетика химической коррозии.....15
Механизм химической коррозии..... ……16
Влияние внешних и внутренних факторов на скорость химической коррозии….18
Защита металлов от химической (газовой) коррозии……19
Защитные покрытия ..... ……20
Коррозия металлов в неэлектролитах.....20
Электрохимическая коррозия металлов.....21
Электродные потенциалы 21
Электродвижущие силы.....23
Термодинамика электрохимической коррозии……23
Представления об электрохимическом механизме коррозии……25
Кинетика электродных процессов. Явления поляризации и деполяризации гальванического элемента……27
Закономерности анодного растворения металлов……28
Пассивность металлов и сплавов 28
Механизм и кинетика катодного выделения водорода……31
Защита металлов от коррозии в растворах кислот……32
Механизм и кинетика ионизации кислорода……34
Анализ работы коррозионного гальванического элемента……35
Контролирующий процесс……36
Атмосферная коррозия……37
Влияние загрязнения атмосферы……39
Фреттинг-коррозия……40
Биохимическая коррозия……41
Защита металлов от биокоррозии.....42
Коррозия металлов и сплавов под действием блуждающих токов……43
ГЛАВА 2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ……44
Назначение и классификация покрытий……44
Основы гальванотехники……45
Последовательность электродных процессов на катоде и аноде……48
Электроосаждение сплавов……49
Законы Фарадея……50
Влияние параметров элетролиза на свойства электролитических покрытий……51
Рассеивающая способность электролита……52
Внутренние напряжения покрытий……53
Методы подготовки поверхности под покрытия……54
Механические способы подготовки поверхности……54
Химическое обезжиривание……55

Электрохимическое обезжиривание……56
Химическое травление……..57
Травление высоколегированных стальных сплавов……..59
Травление цветных металлов……...59
Электрохимическое травление……60
Подготовка поверхности цветных металлов под электролитическое покрытие….61
Гальваническое покрытие цветных металлов……62
Защитные металлические покрытия……63
Электролитическое цинкование……...65
Кадмирование……69
Защитно-декоративные металлические покрытия……70
Электролитическое меднение……...71
Электролитическое никелирование……72
Износостойкие металлические покрытия……...75
Износостойкое хромирование……..76
Пористые хромовые покрытия……81
Твердое электролитическое никелирование……...82
Механическая обработка износостойких покрытий……..84
Припуски на обработку гальванических покрытий……...85
Антифрикционные покрытия……...86
Покрытия свинцом и его сплавами……..86
Покрытия медно-оловянистыми сплавами……88
Покрытия серебром и его сплавами……89
Покрытия никелем, индием и их сплавами……90
Покрытия под пайку……..91
Оловянирование (лужение)……..91
Комбинированные электролитические покрытия……..93
Защита от наводороживания при нанесении гальванопокрытий……..94
ГЛАВА 3. КОНВЕРСИОННЫЕ И ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ……..97
Оксидирование черных металлов……97
Анодно-оксидные покрытия цветных металлов……99
Анодирование алюминия……..99
Оксидирование магниевых сплавов……...102
Фосфатирование металлов……..104
Термодиффузионные покрытия……107
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ……...108
Электролиты для электрохимической обработки……110
Механизм анодного растворения металлов……..112
Скорость растворения металлов……114
Практическое применение электрохимической обработки……115
Удаление заусенцев……119
ГЛАВА 5. КОНСЕРВАЦИЯ МАШИН, ПРИБОРОВ И ОБОРУДОВАНИЯ НА ДЛИТЕЛЬНЫЕ СРОКИ ХРАНЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ……119
ГЛАВА 6. РЕТРОСПЕКТИВА НАУЧНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ В ОБЛАСТИ

ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ……..121
Хром……..122
Медь и ее сплавы……122
Никель……..……123
Цинк и его сплавы……...……124
Благородные металлы……...……..125
Другие металлы и сплавы……..……126
Химическое осаждение покрытий……127
Химический никель……127
Химическая медь, другие химически осажденные металлы……..128
Рекомендуемая литература……130

ВВЕДЕНИЕ

Долговечность и сохранность машин определяются качеством изготовления деталей, узлов, агрегатов, входящих в их состав, а также эксплуатационными свойствами среды. Надежность и долговечность во многом зависят от интенсивности развития коррозии. Коррозия металлов наносит огромный ущерб национальной экономике в результате безвозвратных потерь металла, преждевременного вывода из строя оборудования, строительных конструкций, трубопроводов, приборов, снижения производительности труда, значительных потерь материальных ресурсов.

Методом экспертных оценок установлено, что не менее 1/6 части годового производства стали расходуется на замену прокорродировавшего металла. При этом безвозвратно теряется металл в виде изделий и сооружений, стоимость которых значительно превышает стоимость исходного металла. Убытки от коррозии составляют 5— 10 % национального дохода во всех промышленно развитых странах.

Проблема коррозии металлов — это не только проблема повышения эксплуатационно-технической надежности металлоконструкций, но и проблема экономически выгодного использования природных ресурсов, материальных средств, технического прогресса, охраны окружающей среды. Применение материалов с низкой коррозионной стойкостью и малоэффективных средств защиты от коррозии может серьёзно ограничить технический прогресс новых высокотемпературных, при высоких давлениях, одновременном применении агрессивных сред и больших механических нагрузок производственных процессов.

Потери от коррозии ежегодно увеличиваются в связи с загрязнением окружающей среды. Ежегодно мировая промышленность в целях удовлетворения материальных потребностей общества извлекает 10—11 млрд. т топлива, руды и других необходимых веществ. Конечная продукция — металлы, пластмассы, текстиль, стройматериалы и т.д. составляют примерно 2 млрд. т.

Таким образом, ежегодные отходы, загрязняющие окружающую среду, составляют 8—9 млрд. т. Анализ последствий, вызванных этими отходами, показывает, что те же самые вредные вещества, которые опасно влияют на экологическое равновесие в природе, вызывают и коррозию металлов. Так, например, атмосфера интенсивно загрязняется эмиссией различных газов, пыли, дыма. Для металлов наиболее корозионноопасными являются диоксид серы, сероводород, оксиды азота, а также пыль, содержащая примеси металлов, имеющих высокое положительное значение потенциала (медь, ртуть и др.).

Годовая эмиссия $S0_2$ в мире составляет примерно 140—150 млн. т. Такое большое количество диоксида серы, выделяемое в атмосферу, представляет одновременно и биологическую, и коррозионную опасность. В промышленных районах и городах концентрация $S0_2$ часто превышает 2 мг/м^3, что приводит к увеличению скорости коррозии различных металлов в 5—10 раз по сравнению с поведением металлов в сельской местности.

В некоторых случаях присутствие SO_2 в атмосфере снижает pH дождевой воды до 2—3.

Сероводород примерно в 100 раз токсичнее диоксида серы. В коррозионном отношении он более опасен для изделий электротехнической и радиоэлектронной

промышленности. Это вызывает резкое увеличение потребления благородных металлов — золота, серебра, родия.

Биологически опасны и одновременно коррозионноопасны оксиды азота, хлористый водород. В присутствии влаги они вызывают коррозию цветных металлов, таких как алюминий, титан. При концентрации хлоридов около 2 мг/л возникает питтинговая коррозия хромоникелевых сталей.

Тепловые электростанции и металлургические заводы выделяют в атмосферу твердые вещества в виде пыли. Если пыль содержит углерод или другие восстановители, то это приводит к восстановлению пассивирующих слоев на стали и вызывает развитие локальной коррозии. Большую опасность представляет выделение в атмосферу пыли при сжигании угля, содержащей ртуть, с выхлопными газами — свинца. Эти металлы приводят к развитию контактной коррозии стали, алюминия, цинка.

Эффективными путями защиты от коррозии является правильный выбор конструкционных материалов и методов защиты изделий от коррозии. Однако некоторые современные методы защиты представляют немалую экологическую опасность. Так, широкое применение лакокрасочных покрытий приводит к загрязнению окружающей среды растворителями, являющимися биологически опасными веществами. Имеются данные о том, что если используют для защиты от коррозии лакокрасочные покрытия, то выделение паров растворителей составляет 4—5 кг на душу населения в год.

В последние годы в связи с заменой цианистых электролитов нецианистыми, содержащими эффективные комплексообразователи (пирофосфаты, аминосоединения), создается опасность для микрофлоры водных бассейнов и, кроме того, затруднено определение тяжелых металлов при очистке сточных вод.

Особую опасность представляют электролиты хромирования. Их основными компонентами являются соединения хрома (VI), обладающие общетоксичным действием и проявляющие канцерогенные свойства.

Предельно допустимая концентрация хромового ангидрида, хроматов и бихроматов в воздухе в пересчете на Cr_20_3 установлена равной 0,1 мг/л (0,0001 мг/м^3). Известно, что изменение слизистой оболочки носа и прободение носовой перегородки развивается уже при их содержании 0,00005 мг/м^3.

Хроматы попадают в атмосферу через вытяжную вентиляцию гальванических цехов, в почву — через сточные воды. Унос хромового ангидрида через вентиляцию зависит от концентрации $Cr0_3$ в электролите, скорости процесса, перепада температур нагрева, обильности газовыделения. Эти потери в зависимости от условий электролиза составляют 40-400 мл на 1 м^2 хромируемой поверхности. Пары хромового ангидрида разносятся ветром на огромные расстояния, конденсируясь, проникают в почву, грунтовые воды, вызывая заражение окружающей среды. Установлено, что при изменении концентрации CrOз от 50 до 500 г/л унос его в вентиляцию увеличивается в 15 раз.

Одним из реальных путей снижения загрязнения окружающей среды хроматами является осуществление процесса хромирования в малоконцентрированных электролитах (с меньшей концентрацией $Cr0_3$, чем 250 г/л). Такие электролиты разработаны и нашли промышленное применение. Другой путь — замена хроматных

электролитов нетоксичными, содержащими соединения трехвалентного хрома.

При выборе эффективных путей защиты металлов от коррозии необходим комплексный подход: учитывать наличие природных ресурсов, экологическое равновесие в природе, надежность и долговечность металлоконструкции.

В настоящее время природные ресурсы оцениваются некоторыми обобщенными цифрами. Если оценивать энергетические ресурсы, то считается, что к 2010 г. будет потреблено ~ 85 % мировых запасов нефти, ~ 75 % газа и 3-5 % угля. Что касается металлов, то, прогнозируя их потребность до 2020 г., близкими к исчерпанию относятся железо, алюминий, родий, платина, титан, кобальт, никель, молибден, олово, вольфрам, золото, кадмий, свинец и полное исчерпание индия, серебра, висмута. Поэтому борьбе с коррозией этих металлов отводится существенное место.

Ощутимую конкуренцию металлам в качестве коррозионно-стойких материалов могут составить полимерные материалы, однако они не могут быть равноценной заменой многих металлов, области применения которых разнообразны.

Надежность и долговечность машин зависят и от многих других факторов: износостойкости, твердости, пластичности материала, качества сварки, пайки, антифрикционных свойств. Для придания изделиям тех или иных свойств используются функциональные гальванические, конверсионные, диффузионные покрытия.

В машиностроении большое применение находит электрохимическая обработка металлов, позволяющая практически заменить почти все традиционные методы механической обработки (шлифование, полирование, сверление, формирование и др.)

Инженеру любой машиностроительной специальности необходимо знать, как протекают коррозионные процессы металлов и сплавов, виды коррозионных разрушений, какие факторы ускоряют и замедляют коррозию, уметь правильно выбрать методы защиты от коррозии, нанесения функциональных покрытий с заданными свойствами.

В настоящее время в России действует несколько тысяч специализированных гальванических цехов. Все эти производства — один из главных источников загрязнения окружающей среды. Кроме того, именно они дают большое количество твердых отходов (гидроксидов, оксидов, солей) при частичном обезвреживании сточных вод, содержащих тяжелые металлы (медь, ртуть, свинец, кадмий и др.). Захоронения этих отходов представляют самостоятельную проблему. Нерациональная организация гальванического производства приводит не только к загрязнению окружающей среды, но и к большим потерям ценных металлов, кислот, солей со сточными водами. Гальваническое производство является одним из материалоемких по расходу воды, химикатов, электроэнергии.

Таким образом, наряду с вопросами рационального использования материальных ресурсов, создания экономически эффективных технологических процессов, охрана окружающей среды остается одной из актуальных проблем современности.

Авторы благодарны Заслуженному деятелю РФ, доктору химических наук, профессору Фаличевой Анфисе Ивановне, так как в основе пособия использованы результаты ее многолетней педагогической работы со студентами, аспирантами и являясь ее учениками, посвящаем это издание ее памяти. Авторы будут призна-

тельны за предложения и замечания, которые могут послужить совершенствованию данного пособия.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Коррозия — самопроизвольный процесс разрушения металла вследствие химического или электрохимического взаимодействия с коррозионной средой, протекающего на границе раздела сред, т.е. взаимодействие происходит по гетерогенному механизму. Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию внешней среды называют коррозионной стойкостью. В результате взаимодействия металла и коррозионной среды образуются химические соединения, называемые продуктами коррозии (оксиды, соли). Основная причина коррозии металлов и сплавов — их термодинамическая неустойчивость.

Основные положения учения о коррозии и защите металлов, а также тенденции его развития изложены в трудах отечественных ученых Г. В. Акимова, Н. Д. Томашева, Я. М. Колотыркина, Лосева В.В., Пчельникова А.П.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ

Классифицировать коррозию принято по механизму, условиям протекания процесса и характеру разрушения.

По механизму протекания коррозионные процессы подразделяется на два типа: электрохимическую и химическую коррозию. К электрохимической коррозии относятся процессы взаимодействия металла с коррозионной средой, при которой ионизация атомов металла и восстановление окислительных веществ среды протекают не в одном акте и зависят от электродного потенциала (необходимо наличие в коррозионной системе проводников второго рода). К химической коррозии относится процесс, в котором окисление, разрушение металла и восстановление среды представляют единый акт химического взаимодействия.

В зависимости от условий протекания процесса химическую коррозию подразделяют на:

газовую — разрушение металлов в газовой атмосфере при высоких температурах;

жидкостную — коррозия металлов в жидких неэлектролитах (нефтепродуктах, органических растворителях и т.д.).

Электрохимическая коррозия бывает:

атмосферная — процесс разрушения металлов в условиях влажной воздушной среды;

подземная (почвенная) — разрушение металла в почвах, грунтах. Разновидность этой коррозии — электрохимическая коррозия под действием блуждающих токов. Последняя возникает в грунте вблизи источников тока (система передач электроэнергии, транспортных электрифицированных путей и др.)

В особую группу следует выделить коррозию под напряжением, характеризуемую разрушением металла при одновременном воздействии коррозионной среды и постоянных или переменных механических напряжений.

Коррозионное растрескивание протекает при одновременном влиянии коррозионной среды и внешних или внутренних механических напряжений с образованием транскристаллитных трещин.

Различают следующие самостоятельные виды коррозии:

коррозия при трении — разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения;

фреттинг-коррозия — разрушение при колебательном перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях воздействия коррозионной среды;

коррозионная эрозия — разрушение металла при истирающем воздействии;

контактная коррозия — разрушение одного или двух металлов, находящихся в контакте и имеющих разные электродные потенциалы в данном электролите.

Как самостоятельный вид коррозии могут рассматриваться биокоррозия — разрушение металла при участии микроорганизмов (грибов, бактерий), а также разрушение металлоконструкций в расплавах солей и жидких металлах.

По характеру коррозионных разрушений различают сплошную, или общую, коррозию (рис. 1, а,*б)* и местную, или локальную (рис. 1, *в, г, д, е, ж)*. Сплошная коррозия бывает равномерной (рис. 1, *а)* и неравномерной (рис. 1,б). Равномерное разрушение может быть в том случае, когда поверхность металла и свойства агрессивной среды, воздействующей на эту поверхность, однородны. В реальных условиях чаще встречаются коррозионные процессы на неоднородной (гетерогенной) металлической поверхности в неоднородной коррозионно-активной среде. Поэтому на практике обычно имеют дело с неравномерной коррозией и с различными видами местной коррозии.

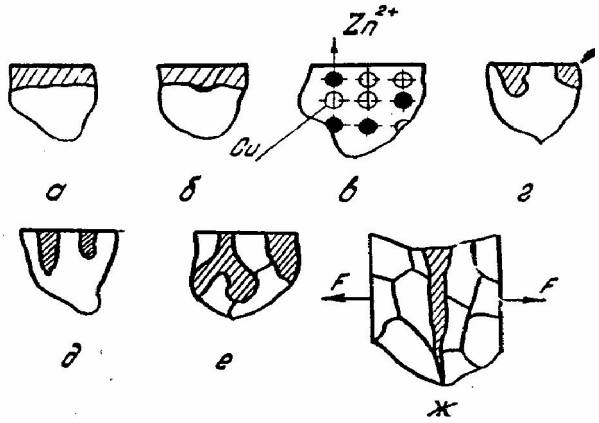


Рис. 1. Виды коррозионного разрушения: а — сплошная равномерная коррозия; б — сплошная неравномерная коррозия; в — избирательная коррозия; г — неравномерная коррозия пятнами; д — неравномерная точечная коррозия; е — межкристаллитная коррозия; ж — внутрикристаллитная коррозия при коррозионном растрескивании

Коррозия называется равномерной, если фронт коррозионного разрушения распространяется параллельно плоскости металла (рис. 1, а), и неравномерной, если скорость коррозии на различных участках неодинакова (рис. 1,б). Примером равномерной коррозии может быть избирательная коррозия, которая характерна для сплавов - твердых растворов. Она заключается в разрушении одного из компонентов сплава. Так, при коррозии латуни равномерно может разрушаться цинк, ионизируясь и переходя в раствор, а поверхностный слой в результате обогащается медью (рис. 1, *в*).

Местная коррозия имеет ряд разновидностей, среди которых наиболее распространены следующие:

— коррозия пятнами, в виде отдельных раковин, наименее неравномерная (рис. 1, г);

— точечная, или питтинговая коррозия — разрушение в глубину металла с образованием пор, вплоть до сквозных (рис. 1, *д)*;

— межкристаллитная коррозия — разрушение металла по границам кристаллов. При этом внешних проявлений процесса может не наблюдаться (рис. 1, *е);*

— внутрикристаллитная коррозия — разрушение металла по зернам кристаллитов. Этот вид коррозии наблюдается при растрескивании, протекающем под влиянием внешних механических или внутренних напряжений (рис. 1, ж).

Местную коррозию можно определить как коррозию, происходящую на некотором участке поверхности металла со значительно большей скоростью, чем на остальной части поверхности. В частности, питтинговая (точечная) коррозия связана с разрушением оксидной пленки и часто возникает на совершенно гладкой поверхности, там, где защитная оксидная пленка на металле подвержена только местному разрушению, а в остальной части устойчива к раствору, который воздействует на металл. Точечные поражения (питтинги) зарождаются в несплошностях оксидной пленки при наиболее подходящих для этого локальных условиях внешней среды.

Питтинг может возникать на поверхности всех металлов. На практике он чаще обнаруживается на пассивных сплавах, у которых благодаря весьма стойкой пленке разъедание приобретает местный характер. Одной из причин образования питтингов может служить наличие в агрессивной среде ионов-активаторов, таких как Cl^-, Br^-, CN^- -ионов и др. Питтинговая коррозия опасна тем, что при малых коррозионных потерях конструкция может быть выведена из строя за довольно небольшой промежуток времени. Наиболее часто этот вид коррозионного поражения имеет место при эксплуатации изделий из алюминия, нержавеющей стали и сплавов, содержащих никель, хром и другие металлы, склонные к пассивации.

Межкристаллитная коррозия обусловлена тем, что границы зерен даже в чистом металле более склонны к разъеданию, чем само зерно. Атомы металла на границах зерен имеют плотную и менее упорядочную упаковку; на границах зерен концентрируются примеси, что еще более снижает их устойчивость к действию агрессивных сред. Разрушение границ зерен наиболее опасно при эксплуатации металлических изделий под напряжением. В этих условиях наблюдается так называемое межкристаллитное растрескивание. Этому виду поражения в большей степени подвержены алюминиевые и аустенитные нержавеющие стали. Хромоникелевые аустенитные стали в состоянии поставки пересыщены углеродом. При низких температурах подвижность атомов углерода в сталях пренебрежимо мала. Подъем температуры до 450—750 °С резко увеличивает диффузию, вследствие чего происходит выход атомов углерода из объема зерна, образование на границах зерен карбидов хрома. Выпадение карбидов сопровождается значительным обеднением хромом поверхностных слоев зерен на глубину 1—1,5 мкм, что приводит к резкому возрастанию травимости границ зерен, т.е. к межкристаллитной коррозии (МКК).

Для уменьшения склонности к МКК в стали вводят элементы-стабилизаторы Ti, Nb, что предотвращает образование карбидов хрома, однако в сварных конструкциях возможно появление ножевой коррозии — быстрого разрушения в узкой зоне вдоль сварных швов в окислительных средах.

Когда металл подвергается переменным напряжениям, в нем возникают и постепенно развиваются трещины. Такое разрушение называется усталостным изломом. В присутствии коррозионной среды этот процесс ускоряется. Указанный эффект обнаруживается даже в слабоагрессивных средах. Например, усталостная долговечность алюминия сильно сокращается в присутствии влаги. От этого вида коррозионного разрушения очень трудно защищать металлы. Рекомендуемые методы

защиты (металлические покрытия, анодирование, окраска и т.д.) следует применять осторожно, с учетом физико-механических свойств защитного слоя.

ПОКАЗАТЕЛИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Существуют как качественные, так и количественные оценки коррозионного процесса. Методы качественной оценки играют вспомогательную, хотя и весьма существенную роль, позволяя получить представление о характере и интенсивности процесса. Наиболее распространенными среди методов количественной оценки коррозии являются весовой и объемный, а также метод, учитывающий изменение механических или физических свойств корродирующего образца.

Суть качественных методов сводится к визуальному контролю:

а) состояния поверхности детали (определение степени равномерности коррозии, характера продуктов коррозии и прочности сцепления их с металлом и др.);

б) состояния раствора, в который погружен испытуемый образец (появление продуктов коррозии в виде осадка, мути);

в) изменения цвета индикаторных растворов.

Скорость коррозии металлов определяют количественно, наблюдая во времени изменение какой-либо величины, и выражают ее в виде показателей коррозии. Если измеряют глубину коррозионного разрушения, то используют глубинный показатель (например, мм/год). Он пригоден в случае равномерной коррозии. Иногда измеряют (также в мм/год) изменение толщины пленки продуктов коррозии.

Если продукты коррозии имеют слабое сцепление с металлом и осыпаются или могут быть удалены каким-либо способом, то скорость коррозии определяется по убыли в массе. При этом продукты коррозии удаляют механически (щеткой) или химически за счет растворения образовавшихся соединений. Если продукты коррозии достаточно прочно держатся на поверхности, то определяется привес образца. Зная их химический состав, можно рассчитать количество прокорродировавшего металла. Скорость коррозии в этих случаях выражается весовым показателем K_m, который определяет изменение массы образца, отнесенной к единице площади поверхности за единицу времени. Чаще всего весовой показатель измеряется в г/м^2 • ч, но применяют и другие размерности, например, мг/см^2 • сутки.

Недостаток весового показателя коррозии заключается в невозможности сравнивать между собой металлы различной плотности. Действительно, при одинаковой скорости коррозии свинца и магния, выраженной, например, в г/м^2•ч, фактическая глубина коррозии магния будет в 6,5 раз больше. Исправляет этот недостаток глубинный показатель коррозии П, который учитывает плотность металла P (г/см^3) и выражается формулой:

$$П = \frac{K_M}{P}, \qquad (1)$$

где $П = \frac{Г/М^2}{Г/СМ^2}$; K_m – показатель изменения массы, г/м^2 · ч.

Существует 10-балльная шкала коррозионной стойкости металлов, рекомен-

дуемая ГОСТ 13819—68 (табл. 1). Группа стойкости служит для более грубой оценки коррозионной стойкости, баллами пользуются для более точной оценки. Например, при изготовлении деталей неответственного назначения применяют металлы с баллом не выше 7. Однако шкала стойкости, применяемая в случаях неравномерной коррозии, не универсальна. Допустимость иной скорости коррозии зависит от назначения детали и условий ее эксплуатации.

Таблица 1.

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов

Группа стойкости	Глубинный показатель коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	0,001	1
Весьма стойкие	0,001-0,005	2
	0,005-0,01	3
Стойкие	0,01-0,05	4
	0,05-0,1	5
Пониженно-стойкие	0,1-0,5	6
	0,5-1,0	7
Малостойкие	1,0-5,0	8
	5,0-10,0	9
Нестойкие	10,0	10

В некоторых случаях наблюдается изменение объема газа, поглощенного или выделившегося в процессе коррозии. Объем газа поглощенный или выделившийся, приводят к нормальным условиям и относят к единице поверхности металла и единице времени ($см^3/см^2 \cdot ч$), по уравнению химической реакции рассчитывается количество прокорродировавшего металла. Используют также механический показатель, отражающий изменение прочностных характеристик металлов, изменение электросопротивления (при исследовании тонкого листового металла) и др.

В электрохимических измерениях широко используют токовый показатель (коррозионный ток). Между убылью массы металла и величиной коррозионного тока $i_{кор}$ ($А/см^2$) существует зависимость:

$$i_{KOP} = \frac{K_m nF}{A \times 10000}, \qquad (2)$$

где n — валентность иона-металла, переходящего в раствор; F — число Фарадея; А — атомная масса металла.

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Наиболее распространенным и практически важным видом химической коррозии является газовая коррозия. Этот вид коррозии имеет место при работе металлических деталей и конструкций при высоких температурах.

Термодинамика химической коррозии металлов

Первопричиной химической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях, в результате чего металлы самопроизвольно переходят в более устойчивое окисленное (ионное) состояние. Этот процесс сопровождается уменьшением термодинамического потенциала.

В качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов коррозии металлов, протекающих при постоянных температурах и давлении, можно использовать свободную энергию Гиббса ΔG. При данных условиях процесс химической коррозии возможен, если $\Delta G < 0$; коррозионный процесс невозможен, если $\Delta G > 0$; система находится в равновесии, если $\Delta G = 0$.

Наиболее распространенным случаем химической коррозии является окисление металлов различными газами. Для реакции окисления металла кислородом

$$2Me_{тв} + 0_{2(г)} = 2MeO_{ТВ}$$

Суждение о термодинамической возможности или невозможности процесса может быть сделано непосредственно на основании сравнения парциального давления кислорода P_{O_2} в коррозионной газовой среде и давления диссоциации образующегося оксида $Р_{Me}о$. Для реакции окисления металла изменение свободной энергии Гиббса можно определить по уравнению изотермы

$$\Delta G = RT(\ln P^0 o_2 - \ln Po_2), \qquad (3)$$

где P^0O_2, Po_2 — соответственно равновесное и неравновесное давление кислорода.

В обычных атмосферных условиях Po_2 является парциальным давлением кислорода и составляет ~ 0,21 атм. Равновесное давление кислорода P^0O_2 равно давлению (упругости) диссоциации образующегося оксида РМеО.

Так как для большинства технически важных металлов упругость диссоциации их оксидов P^0O_2 вплоть до температур плавления на несколько порядков меньше 0,21 атм, то значение ΔG отрицательное и реакция окисления металла протекает самопроизвольно. Лишь благородные металлы — золото, платина, палладий, иридий — в нормальных атмосферных условиях имеют $P^0O_2 > 0{,}21$ атм. и являются устойчивыми к окислению. Все остальные металлы неустойчивы.

Кинетика химической коррозии

Кинетика химической коррозии изучает законы роста пленок на металлах. Эти законы выражаются математическими зависимостями вида $h = f(\tau)$, где h — толщина пленки продукта коррозии; τ — время. Истинная скорость коррозии металла будет определяться производной $dh/d\tau$.

Рост пористой пленки. Пористые, рыхлые пленки не защищают металл от коррозии, так как окисляющий газ легко проникает через поры к его поверхности и вступает в химическое взаимодействие. Скорость реакции в этом случае не за-

висит от толщины образующейся пленки:

$$\frac{dh}{d\tau} = K_C, \qquad (4)$$

где К — константа скорости химической реакции; с — концентрация газа-окислителя на поверхности металла, является постоянной во времени.

$$h = K\tau + a, \qquad (5)$$

Уравнение прямой (5) носит название *линейного закона* роста пленок. В нем а = h при τ = 0. По этому закону окисляются щелочные и щелочноземельные металлы.

Рост сплошной пленки. Сплошные, плотные пленки продуктов коррозии на металлах являются защитными и затрудняют проникание реагентов — металла и окислителя — навстречу друг другу. Рост таких пленок сопровождается самоторможением процесса, уменьшением скорости коррозии по мере утолщения пленки.

Рост тонких оксидных пленок при низких температурах и на первых стадиях окисления металла при высоких температурах сопровождается большим самоторможением. Этому случаю соответствует логарифмический закон

$$h = K\ln(a\tau + b), \qquad (6)$$

где К, а и b — постоянные.

В области более высоких температур кинетика окисления большинства металлов описывается параболическим законом:

$$h^2 = K\tau + a, \qquad (7)$$

Вышеприведенные математические зависимости можно представить графически (рис. 2).

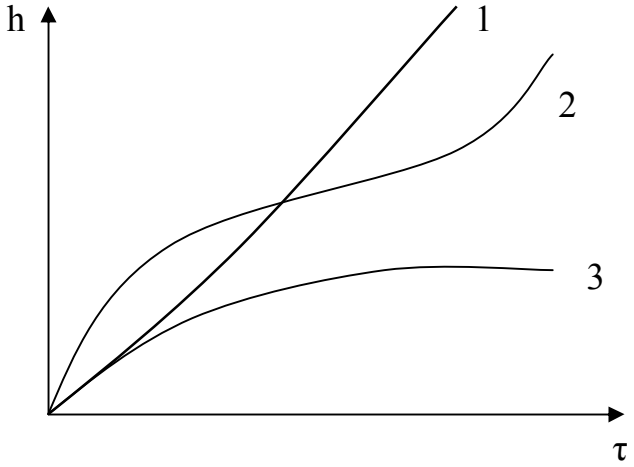


Рис. 2. Объединенный график законов роста пленок: 1 – линейный; 2 - параболический; логарифмический.

Защитные свойства пленки определяются рядом факторов, из которых сплошность является необходимым, но недостаточным условием. Оксидная пленка должна иметь хорошее сцепление с основой, с металлом и быть достаточно эластичной, прочной. Коэффициенты термического расширения металла и оксидной пленки должны быть близки по величине, чтобы не происходило растрескивание пленок. Оксидная пленка должна обладать высокой коррозионной стойкостью.

Для характеристики сплошности оксидных пленок используют соотношение Пиллинга—Бедвортса.

Если $\frac{V_{ОКС}}{V_{Me}} > 1$, то пленка может быть сплошной. В этом отношении $V_{0КС}$ — объем соединения металла с кислородом (или другим окислителем); V_{Me}— объем металла, израсходованного на образование $V_{0КС.}$ Это отношение можно рассчитать по формуле:

$$\frac{V_{ОКС}}{V_{Me}} = \frac{M_{ОКС} pMe}{m p_{ОКС} A_{Me}}, \qquad (8)$$

где $M_{окс}$ — молекулярная масса оксида; A_{Me} — атомная масса металла; $\rho_{окс}$ — плотность оксида; ρ_{Me} — плотность металла; m — число атомов металла в оксиде.

Достаточно хорошими свойствами могут обладать пленки, удовлетворяющие условию $2{,}5 > \frac{V_{ОКС}}{V_{Me}} > 1$. Значения указанного соотношения для некоторых оксидов таковы: $К_20$ — 0,48; $А1_20_3$ — 1,31; $Сг_20_3$ — 2,02; FeO — 1,71; Fe_20_3 — 2,14; Fe_30_4 — 2,14; $Мо0_3$ — 3,45; $W0_3$ - 3,36.

Механизм химической коррозии

В механизме процесса значительную роль играют природа реагентов, их физическое состояние, в том числе степень дисперсности и степень дефектности твердых фаз, давление газообразной среды и температура.

При окислении чистой поверхности металла в атмосфере воздуха первопричиной всех явлений в граничном слое следует считать адсорбцию кислорода. Так как кислород сильный окислитель, то эта адсорбция даже при низких температурах носит химический характер, т.е. сопровождается разрывом связи в молекуле кислорода и ионизацией образовавшихся атомов:

$O_2(г) = O_2(адс)$;

$O_2(адс) = 2O(адс)$.

$O(адс) + \bar{е}_{(Me)} = O^-(адс)$

В результате этого на поверхности металла появляется слой отрицательно заряженных ионов, прилегающий к катионному слою. В пределах граничного слоя возникает градиент электронного потенциала, достигающий 10^7 В/Ом.

Действием сильного электрического поля Мотт и Кабрера впервые объяс-

нили появление на металлах оксидных пленок при низких температурах, когда диффузия практически отсутствует. Утолщение пленки до нескольких десятков нанометров приводит к резкому снижению градиента электрического потенциала, и энергия поля оказывается недостаточной для роста оксидного слоя. Процесс окисления прекращается. Дальнейшее окисление возможно только при более высоких температурах, когда определяющей становится термодиффузия.

Первоначально возникающая на поверхности металла оксидная пленка имеет ту особенность, что ее структура испытывает определенное ориентирующие действие поверхностных атомов подложки, Явление ориентационного и размерного соответствия вновь образующейся кристаллической фазы на поверхности старой получило название эпитаксии. Так, П. Д. Данков с сотрудниками установили, что при окислении железа ориентационное соответствие выполняется при образовании FeO, Fe_30_4 и γ - Fe_20_3 на α – Fe; Fe_30_4 на FeO, γ Fe_20_3 на Fe_30_4. Эпитаксиальное соответствие определяет легкость образования новых кристаллических структур не только с чисто геометрической стороны, но и с энергетической, т.е. отвечает принципу наименьшей затраты энергии при образовании новой решетки.

По мере утолщения оксидного слоя действие ориентационных сил ослабевает и оксид стремится принять стабильную для данных условий структуру. Как правило, в атомных слоях окалины наблюдается неоднородность по химическому составу: содержание металла в направлении к наружней поверхности падает, а кислорода — растет. Так, на железе и стали при длительном окислении выше 850°К обнаруживаются макроскопические слои различного фазового состава в последовательности: $Fe \rightarrow FeO \rightarrow Fe_30_4 \rightarrow \gamma\ Fe_20_3 \rightarrow \alpha\ Fe_20_3$. С ростом температуры определяющим процессом формирования оксидных слоев является диффузия. Диффузия в твердых телах, в которых существует дальний порядок в расположении частиц, имеет некоторые отличительные особенности. Она может протекать по следующим механизмам (рис. 3):

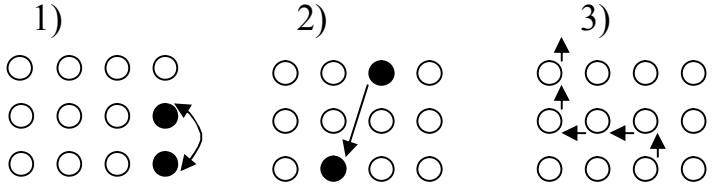


Рис. 3. Три механизма диффузии в кристаллической решетке: 1 – обменный; 2-междоузельный; 3 – вакансионный.

1)обмен ионов или атомов местами;

2) перемещение по междоузлиям;

3) движение по вакансиям.

Первый механизм связан с большими энергетическими затруднениями и поэтому маловероятен. Второй и третий механизмы более вероятны, так как обусловлены наличием реальных дефектов в кристаллах (дефекты по Френкелю и Шоттки).

Влияние внешних и внутренних факторов на скорость химической коррозии

Внешними называют факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями протекания коррозии (температура, давление, скорость движения среды

и др.). Внутренними называют факторы, связанные с природой металла, составом и структурой сплава, характером обработки поверхности и др.

Температура сильно влияет на скорость химической (газовой) коррозии металлов. С повышением температуры процессы окисления протекают значительно быстрее. Количественно температурная зависимость скорости коррозии выражается уравнением Аррениуса:

$$K = A^{-E/RT}, \qquad (9)$$

где К — константа скорости химической реакции при кинетическом контроле процессов или коэффициент диффузии при диффузном контроле; А — предэкспоненциальный множитель; Е — энергия активации химической реакции или диффузии; R — универсальная газовая постоянная; Т — температура по шкале Кельвина.

Колебания температуры, особенно попеременные нагрев и охлаждение, увеличивают скорость окисления металла, так как в защитной оксидной пленке из-за термических напряжений образуются трещины и она может отслаиваться.

Состав газовой среды. Газовая среда оказывает значительное влияние на скорость коррозии, причем это влияние специфично. Например, никель относительно устойчив в средах O_2, H_2O, CO_2, сильно коррозирует в среде SO_2. Медь активно окисляется кислородом воздуха, но устойчива в атмосфере SO_2, хром же обладает высокой жароустойчивостью во всех перечисленных выше средах. Состав газовой среды оказывает большое влияние на скорость окисления железа и стали. Особенно сильно влияют 0_2, соединения серы и водяные пары.

Скорость движения газовой среды оказывает заметное влияние на газовую коррозию только в самых начальных стадиях окисления. Это эквивалентно повышению парциального давления окислителя. Очень большие скорости могут привести к эрозионному воздействию на защитные пленки и ускорению газовой коррозии.

Состав сплава. Оказывая непосредственное влияние на защитные свойства пленок продуктов, одни составляющие сплавов приводят к уменьшению скорости окисления, другие — наоборот, к ускорению окисления, третьи практически не влияют на скорость окисления.

Применительно к наиболее важному и распространенному конструкционному материалу — сплавам на основе железа — можно отметить следующее: S, P, Mn практически не влияют на скорость химической коррозии; Be, Ti, Co, Ni значительно замедляют окисление железа, что связано с повышением защитных свойств образующейся окалины; Cr, A1 и Si сильно замедляют окисление стали из-за образования высокозащитных оксидных пленок, их широко применяют для легирования стали в целях повышения ее жаростойкости; V, Mo, W могут ускорить окисление стали при высоких температурах, что обусловлено легкоплавкостью и летучестью образующихся оксидов.

Структура металла. Увеличение дефектности структуры металла приводит к ускорению окисления.

Деформация металла несколько ускоряет окисление на начальных стадиях вследствие повышенной энергии металла и влияния на структуру первичной оксидной пленки.

Характер обработки поверхности металла сказывается главным образом на скорости начальных стадий окисления. Чем тщательнее обработка поверхности металла, тем меньше скорость его окисления.

Защита металлов от химической (газовой) коррозии

Основными способами снижения скорости газовой коррозии металлов являются жаростойкое легирование и нанесение защитных покрытий.

Жаростойкое легирование. В теории жаростойкого легирования два механизма образования защитных пленок:

а) образование защитного слоя из легирующего элемента. Согласно данной теории на поверхности сплава образуется защитный оксид легирующего элемента, замедляющий диффузию реагентов и окисление основного металла. Эта теория находится в хорошем соответствии с целым рядом случаев окисления сплавов и позволяет на основании знания некоторых свойств элементов и их оксидов качественно оценить возможность повышения жаростойкости при легировании;

б) образование высокозащитных двойных оксидов. Согласно этой теории наиболее полно сформулированной В. И. Архаровым, легирующий элемент может образовывать с основным металлом двойные оксиды — типа шпинели, например $MeMe_20_4$, обладающие повышенными защитными свойствами.

Основными легирующими элементами для железа являются Cr, Ni, Si, A1. Они способствуют образованию двойных оксидов шпинельной структуры, обладающей плотной упаковкой и малыми параметрами решетки, например: $Fe_2Cr_20_4$, $FeAl_20_4$, $NiFe_20$, $NiCr_20_4$.

Рассмотренные теории жаростойкого легирования не исключают, а дополняют друг друга, и дают возможность более рационально подойти к разработке рецептуры новых жаростойких сплавов.

При легировании необходимо принимать во внимание экономический аспект проблемы жаростойкости. Так как коррозионному воздействию подвергаются в основном поверхностные зоны конструкционных материалов, то в целях экономии дорогостоящих и дефицитных элементов осуществляют часто не объемное, а поверхностное легирование.

Защитные покрытия

Самым распространенным методом повышения коррозионной стойкости металлов и сплавов является нанесение покрытий и пленок.

Классификация защитных покрытий ведется по целому ряду признаков: назначение, химическая природа, способ получения, механизм защитного действия и т.д.

Наибольшее значение имеют следующие виды покрытий: металлические, керамические, смешанные металлооксидные и металло-керамические, оксидные пленки и эмали.

Металлами, устойчивыми к химической (газовой) коррозии, являются: Cr, Mo, Al, Ti, Zr.

Для защиты металлов от окисления применяют покрытия из различных неорганических соединений: оксидов AI_2O_3, BeO, MgO, TiO_2, $Si0_2$; карбидов $Сгз C_2$, WC, $M0C_2$, TiC, B_4C, SiC, VC, ZrC; боридов TiB_2, VB_2, NiB_2, $СгВ_2$; нитридов Cr_2N, WN, $M0_2N$, TiN, VN; силицидов WSi_2, $MoSi_2$, $TaSi_2$, $ZrSi_2$ и др.

Методы получения высокотемпературных, износостойких защитных покрытий из тугоплавких неорганических соединений разнообразны: диффузионный, плазменный, напыление, осаждение из газовой фазы и др. Так, покрытие из карбида титана, боридов, нитридов может быть получено по реакциям:

$$TiCl_4 + C + 2H_2 \xrightarrow{1400-1600\,^\circ C} TiC + 4HCl \uparrow$$

$$2TiCl_4 + N_2 + 4H_2 \xrightarrow{\approx 1500\ ^\circ C} 2TiN + 8HCl \uparrow$$

$$TiCl_4 + 2BCl_3 + 5H_2 \xrightarrow{1000-1300^\circ C} TiB_2 + 10HCl \uparrow$$

Покрытия из указанных выше соединений делают изделия стойкими к окислению при высоких температурах 2000—3000 °С, они термодинамически устойчивы. Так, ΔН для TiC равна -183 кДж/моль, для TiN = -334 кДж/моль.

Коррозия металлов в неэлектролитах

Коррозия металлов в неэлектролитах представляет собой разновидность химической коррозии. Органические жидкости, не обладающие электропроводностью, исключают возможность протекания электрохимических процессов. К ним относятся такие распространенные органические растворители, как толуол, четыреххлористый углерод, жидкие топлива (керосин, бензин, мазут). Диэлектриками являются и некоторые неорганические вещества, жидкий бром, расплавленная сера и др. Коррозия в жидкостных неэлектролитах сводится к химической реакции с веществом:

$$Me + Br_2\,(жид) \rightarrow MeBr_2;$$

$$Me + S\ (расплав) \rightarrow MeS.$$

Коррозионным веществом при химической коррозии в жидких топливах является сера. Чем тяжелее фракция перегонки в ряду бензин—керосин—мазут, тем выше содержание серы. Различные сернистые соединения взаимодействуют неодинаково. Сероводород со многими металлами образует нерастворимые соединения — сульфиды. Элементарная сера при взаимодействии с металлами также образует сульфиды. Органические соединения, содержащие серу (меркаптаны), взаимодействуют с металлами, образуя металлорганические производные — меркаптиды.

Коррозия в неэлектролитах существенно увеличивается с повышением температуры. Существенно активизируется процесс в присутствии небольших количеств воды, при этом химическая коррозия переходит в электрохимическую. Известны случаи, когда металл стоек в чистых органических соединениях вплоть до температуры кипения, но начинает заметно корродировать даже при комнатной температуре, при появлении малых количеств влаги (например, углеродистая сталь в четыреххлористом углероде).

Основные методы борьбы с коррозией в неэлектролитах — применение коррозионно-стойких материалов, прежде всего нержавеющих сталей, а также алитированной стали.

Электрохимическая коррозия металлов

Электрохимическая коррозия металлов представляет собой самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие электрохимического взаимодействия с окружающей средой, электролитически проводящей, при котором окисление (ионизация) атомов металла и восстановление окислительного компонента электролита (например, H^+ -ионов, 0_2 -молекул и др.) протекают не в одном месте и их скорости зависят от величины электродного потенциала металла.

Этот вид коррозии наиболее широко распространен. Он имеет место при взаимодействии металла с жидкими электролитами (водой, водными растворами солей, кислот, щелочей, расплавами солей и т.д.) Причиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в данных коррозионных условиях. Самопроизвольное протекание коррозионных процессов возможно при условии, если изобарно-изотермический потенциал $\Delta G < 0$. При электрохимической коррозии металлов для расчетов более удобно пользоваться электрохимическими данными — электродными потенциалами.

Электродные потенциалы

Согласно современным представлениям кристаллическая решетка металлов построена из положительных ионов, а в межузлии находятся свободные валентные электроны. При погружении металла в воду ионы его поверхностного слоя под действием полярных молекул воды переходят в раствор, что приводит к возникновению на поверхности металла избытка электронов. Раствор приобретает положительный заряд, а металл — равный по величине заряд противоположного знака.

Накопление ионов металла в растворе начинает тормозить дальнейшее растворение металла. В результате устанавливается равновесие:

$$Me + mH_20 \leftrightarrow Me^{n+}(H_20)m+n\bar{e}.$$

Концентрация ионов металла в растворе и соответственно избыток электронов на поверхности металла обусловливаются природой металла: чем активнее металл, тем больше ионов он посылает в раствор.

Аналогичная картина наблюдается и при погружении металла в раствор собственной соли, в котором находятся ионы металла Me, только в этом случае равновесие устанавливается при другом по сравнению с чистой водой соотношении положительных и отрицательных зарядов в растворе и на поверхности металла (рис. 4).

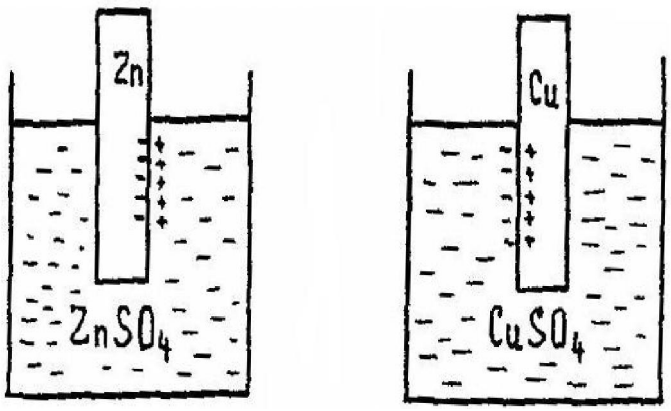


Рис. 4. Возникновение скачка потенциала на границе металл-электролит

Для неактивных металлов равновесная концентрация ионов металла в растворе очень мала. Если такой металл, например медь, погрузить в раствор его соли, то катионы металла будут переходить из раствора на поверхность металла. В этом случае металл приобретает положительный заряд, а раствор из-за избытка анионов соли — отрицательный.

Таким образом, при погружении металла в электролит на границе металл—электролит образуется двойной электрический слой, обуславливающий скачок потенциала или разность потенциалов, которую принято называть электродным потенциалом металла $E_{M_e}{}^{n+}/M_e$. Его величина зависит от природы металла, концентрации ионов металла в растворе и от температуры. Эта зависимость выражается формулой Нернста:

$$E_{M_e}{}^{n+}{}_{/M_e} = E^0_{M_e\,/M_e} + \frac{RT}{nF}\ln a_{M_e}{}^{n+}, \qquad (10)$$

Где $E_{M_e}{}^{n+}{}_{/M_e}$ — равновесный электродный потенциал металла; $E^0_{M_e\,/M_e}$ — стандартный электродный потенциал, измеренный при $a_{M_e}{}^{n+}$= 1моль/л ; F — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/ моль·К; Т — температура по абсолютной шкале; n — валентность металла; F — константа Фарадея, равная 96500 Кл; $a_{M_e}{}^{n+}$— активность одноименных ионов Me^{n+} в растворе. Для разбавленных растворов активность может быть заменена концентрацией с (моль/л).

Подставив в формулу (10) числовые значения R, T, F и заменив натуральный логарифм десятичным, получим для 25 °С (298 К):

$$E_{M_e}{}^{n+}{}_{/M_e} = E^0_{M_e\,/M_e} + \frac{0{,}059}{n}\lg c_{M_e}{}^{n+}, \qquad (11)$$

Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно, поэтому измеряют разность потенциалов между данным электродом и электродом сравнения. В качестве электрода сравнения используют водородный электрод, стандартный потенциал которого условно принимают равным нулю. Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов.

Электродные потенциалы, у которых в процессе обмена участвуют не только собственные ионы и атомы, называются неравновесными или необратимыми. Неравновесные потенциалы могут быт стационарными, если они устанавливаются во времени постоянными, и нестационарными, если они во времени не достигают постоянного значения. В этом случае уравнение Нернста неприменимо, поэтому их значения определяются экспериментально.

Электродвижущие силы

Если соединить два электрода, изображенные на рис. 3, металлической проволокой, а сосуды с электролитами — электролитическим ключом, то образуется гальванический элемент с определенной ЭДС (рис. 5). В такой замкнутой цепи избыточные электроны будут переходить с цинковой пластины на медную, и гальванометр покажет наличие электрического тока.

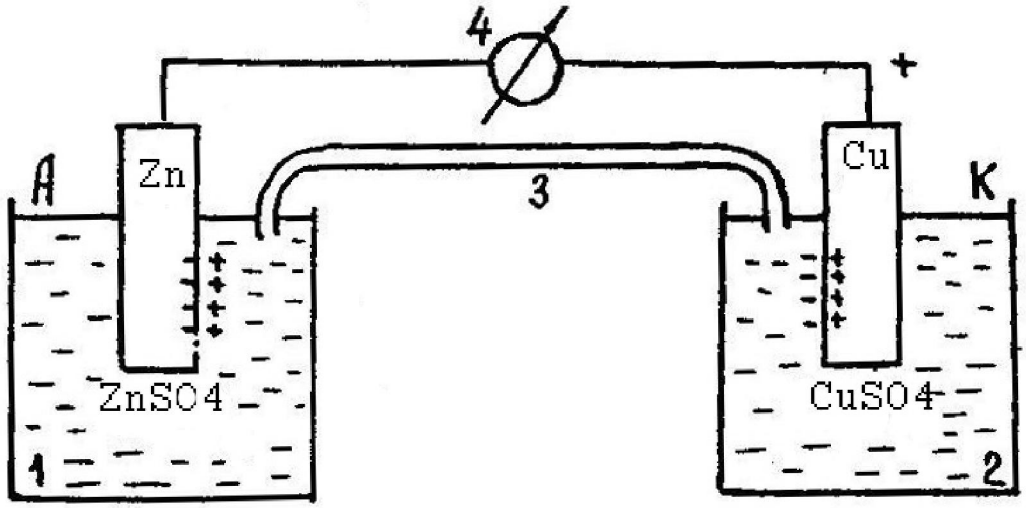


Рис. 5. К механизму возникновения ЭДС: 1 и 2 – электрохимические ячейки; 3 – электролитический ключ; 4 – гальванометр.

На отрицательном электроде (аноде) будет протекать процесс окисления $Zn = Zn^{2+} + 2\bar{e}$, на положительном электроде (катоде) — процесс восстановления $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$. Сложение этих процессов дает химическую реакцию $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$, которая обусловливает ЭДС гальванического элемента. Гальванический элемент можно представить в виде краткой схемы:

$$(A)^{-}Zn \mid ZnS0_4 \parallel CuS0_4 \mid Cu\ (K)^{+}.$$

ЭДС элемента — величина положительная. Она равна разности электродных потенциалов катода и анода. Стандартная ЭДС медно-цинкового элемента

$$\varepsilon = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}1\text{В}.$$

Термодинамика электрохимической коррозии

Термодинамически возможен тот процесс электрохимической коррозии, для которого соблюдается условие

$$\Delta G = - nF\varepsilon .$$

где ΔG — изобарно-изотермический потенциал коррозионного процесса, кДж/г-атом Ме; n — число грамм-эквивалентов; ε — электродвижущая сила гальванического элемента, в котором обратимо осуществляется данный коррозионный процесс; F — постоянная Фарадея.

Таким образом, принципиальная возможность протекания процесса коррозии возникает тогда, когда обратимый потенциал металла ($E_{Me^{n+}/Me}$) в данных условиях отрицательнее обратимого потенциала катодного процесса ($E_к$), т.е. $E_{Me^{n+}/Me} < E_к$. Коррозионныq процесс может протекать самопроизвольно, если $\Delta G < 0$, а $\varepsilon > O$, в электролите необходимо присутствие окислителя — деполяризатора (D) с более положительным потенциалом, чем обратимый потенциал металла в данных условиях.

В зависимости от величины стандартного потенциала металлы делят на группы, характеризующие их термодинамическую устойчивость (табл.2).

Таблица 2

Стандартные электродные потенциалы металлов E для 25 °C и общая термодинамическая характеристика коррозионной устойчивости (Электродные реакции Me= Me n+ + nē обозначены в таблице Me-nē)

Общая характеристика термодинамической стабильности	Металл и электродная реакция	E°,B	Общая характеристика термодинамической стабильности	Металл и электродная реакция	E°,B
1	2	3	4	5	6
1. Металлы повышенной термодинамической нестабильности (неблагородные). Могут корродировать даже в нейтральных водных средах, не содержащих кислорода и окислителей	Li-e Rb-e K-e Cs-e Ba-2e Sr-2e Ca-2e Na-e La-3e Mg-2e Sc-3e Al-3e Ti-2e	-3,045 -2,925 -2,925 -2,923 -2,90 -2,89 -2,87 -2,714 -2,52 -2,37 -2,08 -1,66 -1,63	2. Металлы термодинамически нестабильные (неблагородные). Устойчивые в нейтральных средах при отсутствии кислорода. В кислых средах могут корродировать и в отсутствие кислорода.	Cd-2e In-3e Mn-3e Co-2e Ni-2e Mo-3e Sn-2e PЬ-2e W-3e Fe-3e	-0,402 -0,342 -0,283 -0,277 -0,250 -0,2 -0,136 -0,126 -0,11 -0,037
	Zr-4e Ti-3e Mn-2e Nb-3e V-3e Zn-2e Cr-3e Fe-2e Be-2e	-1,53 -1,21 -1,18 -1,10 -0,876 -0,762 -0,74 -0,440 -1,85	3. Металлы промежуточной термодинамической стабильности (полу благородные) В отсутствие кислорода и окислителей устойчивы в кислых и нейтральных средах	Sn-4e Bi-3e Sb-3e Re-3e As-3e Cu-2e Co-3e Rh-2e PЬ-4e Ag-e	+0,007 +0,216 +0,24 +0,30 +0,30 +0,337 +0,418 +0,60 +0,784 +0,799
			4. Металлы высокой стабильности (благородные)	Hg-2e Pd-2e Pt-2e	+0,854 +0,987 +1,19
			5. Металлы полной стабильности	Au-3e Au-e	+1,50 +1,68

Положение металла в Периодической системе Д. И. Менделеева не является однозначной характеристикой его коррозионной стойкости. Тем не менее можно отметить некоторую закономерность расположения в таблице более или менее стойких металлов. Наименее устойчивые располагаются в первой и второй подгруппах А (главной) — щелочные и щелочно-земельные. Металлы первой подгруппы В (побочной) относятся к устойчивым (Си, Ag, Au). Металлы второй подгруппы В (Zn, Cd) менее активны, чем второй подгруппы А. Более легко пассивирующиеся металлы располагаются в четвертой (Ti, Zr) и шестой (Сг, Mo) подгруппах В, а также в восьмой (Fe, Ni, Pt).

Представления об электрохимическом механизме коррозии

Электрохимическая коррозия наблюдается при соприкосновении металла с электролитом, при этом на его поверхности образуется множество гальванических микроэлементов. Теория микрогальванических элементов получила признание и свое дальнейшее развитие в XX в. благодаря трудам многих ученых. Основателем теории гальванических элементов принято считать де ля Риво (1830 г.), большую роль в развитии теории электрохимической коррозии сыграли русские ученые Н. Г. Изгарышев, Г. В. Акимов и его школа, академики А. Н. Фрумкин, Я. М. Колотыркин и др. Согласно классической теории электрохимической коррозии катодные и анодные участки микрогальванических элементов пространственно разделены. Следовательно, поверхность металлов обладает электрохимической гетерогенностью, т.е. разные участки ее имеют неодинаковые электродные потенциалы.

Электрохимическая гетерогенность может возникнуть по ряду причин. Чаще всего она вызывается присутствием в металле электрохимически положительных примесей, а также структурных составляющих сплавов. Эти включения совместно с окружающим чистым металлом образуют местные микрогальванические элементы. Нередко электрод микрогальванических элементов образуется деформированными или напряженными участками металла, а также микропорами иди дефектами пленки оксидов. Обычно электрохимическая гетерогенность вызывается не одним, а одновременно несколькими факторами. Участки поверхности металла, имеющие более отрицательный потенциал, образуют аноды микрогальванического элемента, участки с более положительным потенциалом — катоды. Микрогальванические элементы могут возникать в результате неоднородности внешней среды (жидкой фазы), например неравномерности аэрации.

Коррозия может протекать и на гомогенной в электрохимическом отношении поверхности. В этом случае катодный и анодный процессы протекают одновременно на одном и том же участке поверхности металла при каком-то значении неравновесного потенциала, катодные и анодные участки в этом случае пространственно не разделены.

Действительно, на границе металл – раствор его соли устанавливается динамическое равновесие между процессом образования и разряда ионов металла, и соответствующий этому скачок потенциала. При этом равновесном потенциале устанавливается не только баланс зарядов, которые получает и отдает электрод, но и баланс вещества, т.е. количество ионов данного металла, переходящих из металла в раствор и обратно, в результате чего металл не растворяется.

В присутствии посторонних электролитов или «чужих ионов» в растворе баланс по веществу может быть нарушен. Металл посылает свои ионы в раствор, а в обратной реакции разряда (на катоде) наряду с ионами данного металла могут принять электроны, ионы или молекулы других находящихся в коррозионной среде веществ, например, ионы водорода, растворенный в электролите кислород и т.д. В итоге баланс по веществу данного вида нарушается – металл начинает растворяться.

Работу коррозионного элемента можно схематически представить в виде рис.6. Электрохимическое растворение металла состоит из трех основных стадий (процессов):

Анодный процесс — переход ионов корродирующего металла в раствор под влиянием гидратации (сольватации):

$$Me + mH_20 \rightarrow Me^{n+}(H_20)m + n\bar{e}.$$

Металл Раствор

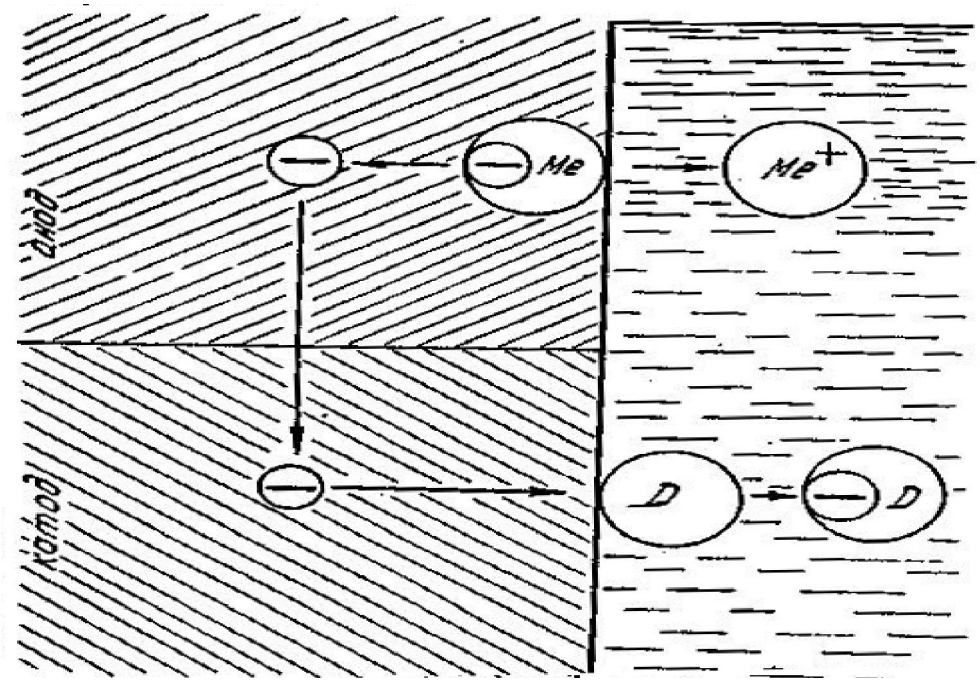


Рис. 6. Схема протекания электрохимической коррозии. D — деполяризатор

Омический процесс — перетекание освободившихся электронов по металлу от анодных участков к катодным и движение ионов в растворе.

Катодный процесс — присоединение электронов каким-либо окислителем (деполяризатором). В качестве деполяризатора (D) могут выступать любые ионы и молекулы, находящиеся в растворе и способные, согласно электрохимическим потенциалам, восстанавливаться на катодных участках.

В роли деполяризатора чаще всего выступают ионы водорода

$$H^+ + \bar{e} \rightarrow H; \quad H + H \rightarrow H_2 \rightarrow (H_2)_n\uparrow$$

Однако гораздо большее значение имеет деполяризация растворенным кислородом:

$$0_2 + 4\bar{e} + 2H_20 \rightarrow 4OH^-.$$

Если катодная реакция протекает с выделением водорода, то коррозионный процесс — с водородной деполяризацией. Если в катодном процессе электроны присоединяет кислород, то имеет место коррозионный процесс с кислородной деполяризацией.

Кинетика электродных процессов. Явления поляризации и деполяризации гальванического элемента

Рассмотрим, как меняется ток коррозионного элемента во времени. При замыкании цепи гальванического элемента начальное значение электрического тока соответствует закону Ома:

$$I_H = \frac{\varepsilon}{R} = \frac{E_K^0 - E_a^0}{R}, \qquad (12)$$

где ε — ЭДС элемента; E_K^0 и E_a^0 — стационарные электродные потенциалы соответственно катода и анода; R — омическое сопротивление.

Если омическое сопротивление пары R мало (например, в случае короткозамкнутого элемента), то начальное значение величины тока I_H после замыкания цепи быстро падает и через определенное время устанавливается равным какой-то устойчивой величине I, значительно меньшей первоначальной. Так как R во времени существенным образом не изменяется, то наблюдаемое уменьшение силы тока можно объяснить только изменением потенциалов электродов:

$$I = \frac{E_K - E_a}{R}, \qquad (13)$$

Здесь $E_к$ и $E_а$ — эффективные потенциалы электродов при установившемся значении I.

Уменьшение начальной разности потенциалов электродов гальванического элемента вследствие прохождения через него тока называется поляризацией гальванического (в частном случае коррозионного) элемента. При уменьшении разности потенциалов электродов меняются значения потенциалов катода и анода. Всякое отклонение потенциала электрода от его равновесного (стационарного) значения называется электродной поляризацией.

Поляризация обусловлена тем, что перемещение электронов совершается быстрее, чем электродные реакции (см. рис. 6). При анодном процессе скорость перехода ионов металла в раствор будет отставать от скорости отвода электронов от анода и на электроде будет скапливаться избыток положительных зарядов. Потенциал анода смещается в положительную сторону. При катодной поляризации наоборот, на электрод поступают добавочные электроны, которые по причине запаздывания их присоединения деполяризатором D будут смещать потенциал катода в отрицательную сторону.

Поляризация тормозит работу гальванического и, в частности, коррозионного элемента. Электродный процесс, уменьшающий поляризацию, называют процессом деполяризации; вещества, прибавление которых препятствует поляризации, - деполяризаторами.

Отсюда следует, что по степени смещения потенциала при протекании тока через электрод (т.е. по степени поляризуемости электрода) можно судить о легкости протекания электродного процесса.

Если смещение потенциала на единицу повышения плотности тока небольшое то электродный процесс мало тормозиться и протекает с заметной скоростью.

Наоборот, при сильной поляризации (большом смещении потенциала на единицу плотности тока), происходит большое торможение электродного процесса и скорость его мала. Следовательно, о кинетике (скорости) мы можем судить по зависимости потенциала электрода от плотности протекающего тока. Эта зависимость, выраженная графически, называется поляризационной кривой (рис.7.)

Экспериментальное построение и изучение поляризационных кривых – один из основных методов выяснения механизма коррозионного процесса.

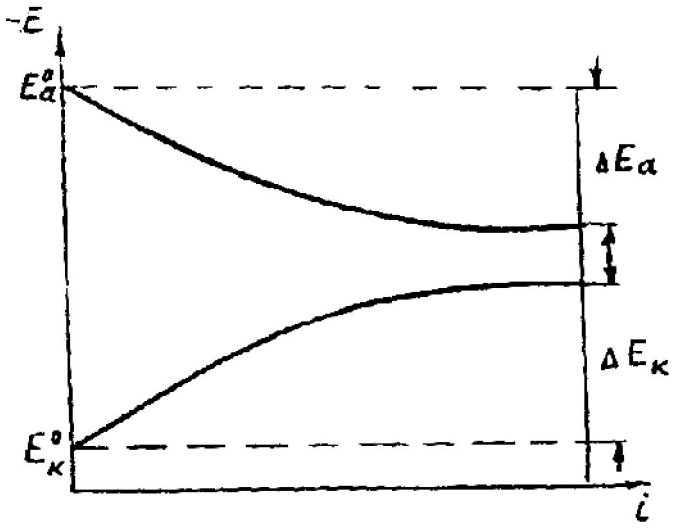


Рис. 7. Поляризационные кривые анодной и катодной поляризации. $E_К^0$ и E_a^0 – стационарные потенциалы катода и анода при I = 0.

Закономерности анодного растворения металлов

Анодный процесс является ответственным за коррозионные потери металла. В процессах коррозии выделяются три фактора, обусловливающие поляризацию анода:

1. Химическая поляризация, которая связана с трудностями протекания анодной реакции ионизации металла: Me→Me + 2ē.

2. Концентрационная поляризация, обусловленная трудностями отвода ионов, накапливающихся у поверхности анода. Чем больше ионов Me^{n+} у поверхности анода, тем больше его потенциал смещается в электроположительную сторону.

3. Образование труднорастворимых продуктов коррозии (пассивных пленок).

Пассивность металлов и сплавов

Пассивностью металла называют состояние металла или сплава, характеризующееся резким уменьшением скорости коррозии (на несколько порядков) в определенных средах. С точки зрения термодинамики пассивный металл не является более благородным, нежели активный, а замедление коррозионного процесса происходит благодаря образованию на поверхности фазовых или адсорбционных слоев, тормозящих анодный процесс ионизации металла.

Возникновение пассивного состояния зависит от природы металла, его свойств, характера среды, концентрации раствора электролита, температуры, скорости движения раствора и ряда других факторов. Пассивность определяет коррозионную стойкость в естественных условиях многих металлических конструкционных материалов, среди них хром, никель, железо, алюминий, титан, цирконий, нержавеющие стали и ряд других.

Пассивное состояние поверхности металла выражается в смещении электродного потенциала в положительную сторону, при этом вместо увеличения скорости коррозии наблюдается ее уменьшение. Например, для хрома скорость растворения снижается на пять-шесть порядков (почти в миллион раз).

Пассивное состояние, как правило, наступает при контакте металла с

сильными окислителями. Такими окислителями могут быть кислород, вода, ионы хромата CrO_4^{2-}, дихромата $Cr_2O_7^{2-}$, перманганата MnO_4^- и др. Однако для некоторых металлов возможен переход в пассивное состояние под действием молекул воды (например, для титана).

Явление пассивности имеет исключительно важное значение, поскольку оно позволяет определить ряд путей существенного снижения коррозионных потерь и является методом глубоких исследований отечественных (Я.М. Колотыркин, И.Д. Томашев, В.П. Батраков и др.) и зарубежных ученых.

Основной метод исследования – изучение анодных поляризационных кривых. Схема типичной анодной поляризационной кривой приведена на рис.8.

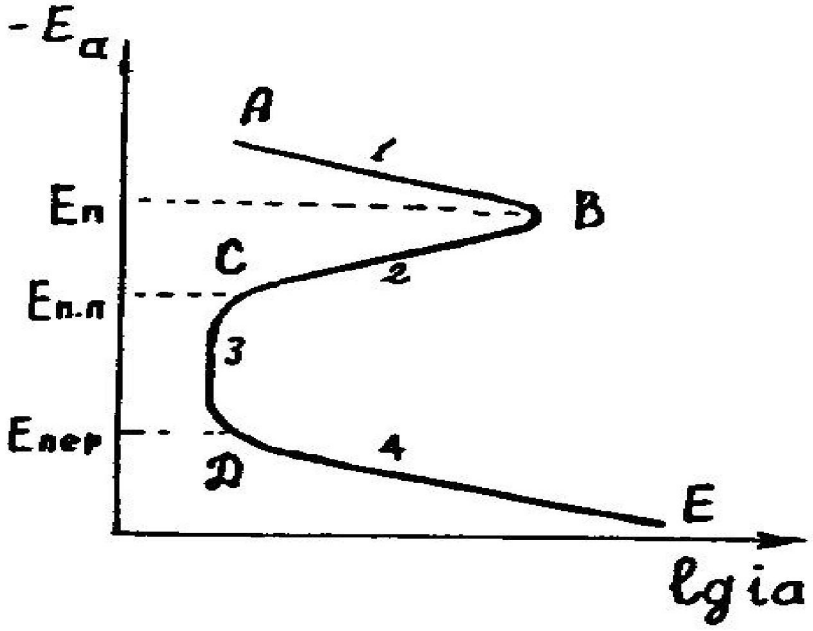


Рис 8. Анодная поляризационная кривая для металла, склонного к пассивации

Кривая имеет четыре характерных участка:

1.Область активного растворения, где металл переходит в ионное состояние (реакция $Me = Me^{z+} + z\bar{e}$).

2.Область формирования пассивного состояния, которое наступает после потенциала пассивации E_n и соответственно плотности тока пассивации. В этой области скорость растворения снижается при сдвиге потенциала в положительную сторону. Это может быть вызвано образованием оксида или гидрооксида в соответствии с уравнением реакции:

$Me + nH_20 \rightarrow MeOn + 2n\,H^+ + 2n\bar{e}$;

$Me + nOH^- = Me\,(OH)_n + n\bar{e}$.

3.Область пассивного состояния, наступающая при потенциале, полной пассивации $E_{ПП}$. Область пассивности характерна тем, что изменение потенциала не оказывает влияния на скорость растворения, которая постоянна и со-

ответствует величине плотности тока полной пассивации $i_{ПП}$. Величина тока полной пассивации может быть ничтожно малой, но никогда не достигает нулевого значения.

4.Область перепассивации, которая начинается по достижении потенциала перепассивации $E_{пер}$. В этой области скорость растворения вновь растет с увеличением положительного значения потенциала. При этом отличие от области активного растворения (участок 1) состоит в том, что металл, находящийся в пассивном состоянии, растворяется с образованием ионов высшей степени окисления. Так, хром в активной области переходит в раствор в виде трехвалентных ионов Cr^{3+}, а в области перепассивации протекает реакция:

$2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\bar{e}$

В тех случаях, когда для металла не характерно явление перепассивации, смещение потенциала в положительную сторону может вызвать либо выделение кислорода

$2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4\bar{e} + O_2\uparrow,$

либо протекание процесса образования толстого слоя оксида (анодирование), например при анодной обработке алюминиевых сплавов.

Для практических целей важно, чтобы область потенциалов, при которой металл находится в пассивном состоянии, была как можно шире, т.е. чтобы потенциал $E_{ПП}$ был как можно более отрицателен. $E_{пер}$ — как можно более положителен, а величины i_n и $i_{ПП}$ должны быть минимальными.

Механизм процесса пассивирования очень сложен и недостаточно изучен. Предложено несколько теорий, объясняющих пассивность металлов и сплавов. Согласно пленочной теории пассивности торможение процесса наступает в результате образования на поверхности металла защитной пленки (тончайшей пленки оксида или другого соединения металла).

Адсорбционная теория механизма пассивности состоит в насыщении валентностей поверхностных атомов металла путем образования химических связей с адсорбирующимися атомами кислорода. Этот вариант адсорбции называется химической адсорбцией (хемосорбцией).

Среди факторов, способствующих нарушению пассивного состоянию металла, основными являются восстановительные процессы, повышение температуры, механические повреждения пассивного слоя или ионами-активаторами, как Cl^-, SO_4^{2-}, OH^- и др.

Свойство металлов пассивироваться имеет большое значение для отраслей машиностроения — на нем основано создание коррозионно-стойких сплавов.

Часто легирование металлов легко пассивирующимся металлом приводит к образованию достаточно хорошо пассивирующихся сплавов (различные нержавеющие и кислотостойкие стали). Легирующими элементами, вводимыми в стали, чаще всего бывают Cr, Ni, Mo, Si, W.

Механизм и кинетика катодного выделения водорода

В кислых растворах с высокой концентрацией ионов водорода (растворах

кислот) коррозия металлов протекает по уравнению:

$$H_3O^+ + \bar{e} = H_{адс} + H_2O,$$

т.е. деполяризатором выступают ионы водорода (в виде H_3O^+), при этом на катодных участках выделяется газообразный водород. Водородная деполяризация термодинамически возможна в тех случаях, когда равновесный потенциал металла отрицательнее водородного в данных условиях.

В нейтральном растворе с pH-7, t = 25° С и P_{H_2} = 1,013 ·10^5 Н/$м^2$ (1 атм) равновесный потенциал водородного электрода можно подсчитать по формуле Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} 2{,}3 \lg \frac{a}{P_h^{1/2}} = 0 + 0{,}059(-7) = -0{,}414 B$$

Процесс разряда ионов водорода на катоде представляют в виде схемы из нескольких стадий:

1.Диффузия и миграция гидратированных ионов водорода к катоду: H_3O^+.

2.Дегидратация ионов водорода: $H_3O^+ = H^+ + H_2O$.

3.Вхождение ионов водорода в двойной слой.

4.Разряд ионов водорода: $H^+ + \bar{e} = H_{адс}$

5.Рекомбинация атомов водорода в молекулу: $2H_{адс} = H_{2адс}$.

6.Образование и отрыв пузырьков из молекул водорода от поверхности катода.

Таким образом, выделение водорода — сложная реакция. Скорость всего процесса определяется одной из стадий, которая является самой замедленной.

Электрохимическую поляризацию из-за замедленности катодного деполяризационного процесса называют перенапряжением водорода, абсолютную величину которого обозначают η_{H_2} Перенапряжение водорода зависит от катодной плотности тока (i_K), материала катода, состояния его поверхности (включая адсорбцию на катодной поверхности), температуры и др.

При очень малых плотностях катодного тока перенапряжение водорода линейно зависит от него:

$$\eta_{H_2} = K \cdot i_к, \qquad (14)$$

где К — постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и др.

При достаточно больших плотностях тока перенапряжение водорода выражается логарифмическим уравнением, которое принято называть уравнением Тафеля:

$$\eta_{H_2} = a + b \lg i_к , \qquad (15)$$

где а — постоянная, зависящая от материала и состояния поверхности катода, температуры и других факторов, численно равная величине 0,10—0,12 при $i_к$= 1; b — величина, связанная с механизмом возникновения перенапряжения водорода.

Перенапряжение водорода при выделении его на технически важных металлах приведено в табл. 3.

Таблица 3

Перенапряжение водорода, необходимое для разряда водорода с различными скоростями на некоторых металлах в 1н растворе серной, кислоты

Металл	Плотность тока, А/см^2		
	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Платина (гладкая)		0,02	0,07
Золото	0,12	0,24	0,39
Железо	0,22	0,40	0,56
Никель	0,20	0,56	0,74
Серебро	0,30	0,48	0,76
Медь	0,35	0,48	0,58
Свинец	0,45	0,52	1,09
Цинк	0,55	0,72	0,75
Ртуть	0,60	0,78	0,93

В этой таблице под перенапряжением следует понимать величину смещения потенциала разных электродов в катодном направлении чтобы достичь одинакового значения плотности тока выделения водорода. Например, чтобы получить на цинковом электроде плотность тока в 1мА, необходимо сместить его потенциал от равновесного значения на 0,72 В, а на платине такая плотность тока достигается при смещении потенциала всего на 0,02 В, т.е. перенапряжение водорода на платине в десятки раз меньше, чем на цинке.

Влияние природы металла на скорость выделения водорода следует учитывать при исследовании коррозионных процессов с водородной деполяризацией. Необходимо обращать внимание на состав поверхности металла, который в процессе разрушения металла может заметно изменяться. Это изменение зависит как от состава изделия, так и от окружающей среды. Из окружающей среды могут контактно осаждаться ионы более благородных металлов, присутствующих в электролите, в этом случае скорость коррозии основного металла возрастает. При накоплении на поверхности корродирующего изделия металлов, характеризующихся большим перенапряжением водорода, процесс выделения водорода затрудняется и скорость коррозии уменьшается.

При изучении коррозионного поведения металлов в кислых средах следует учитывать возможность одновременного протекания наряду с выделением водорода процесса с кислородной деполяризацией. Особенно это относится к металлам и сплавам с высоким перенапряжением выделения водорода. Например, при коррозии нержавеющей стали в 5%-ном растворе НС1 доля кислородной деполяризации в суммарном катодном процессе может достигать 20%.

Защита металлов от коррозии в растворах кислот

Существуют следующие методы защиты металлов от коррозии с водородной деполяризацией в растворах кислот:

1.Применение кислотостойких металлов и сплавов, термодинамически устойчивых (платина, медь в растворах H_2SO_4, НС1), пассивирующихся (например, углеродистых и низколегированных сталей в 50—60 %-ной HNO_3, хромистых сталей в растворах $HN0_3$) образующих труднорастворимые защитные пленки (свинца в растворах H_2SO_4, сталей в крепкой H_2S0_4, железок-

ремнистых сплавов в растворах $HN0_3$, H_2S0_4, H_3P0_4 и др.).

2.Применение особо чистых по катодным примесям металлов.

3.Введение в растворы кислот различных добавок, уменьшающих скорость коррозии металлов в результате повышения перенапряжения водорода — замедлителей кислотной коррозии (ингибиторов), таких как ЧМ в H_2S0_4, ПБ в НС1 при травлении окалины с углеродистых и низколегированных сталей.

Ингибиторами коррозии называют вещества, при введении которых в коррозионную среду уменьшается скорость коррозии металла. Они широко используются в практике борьбы с коррозией металлов: могут замедлять либо анодный, либо катодный процесс. Ингибиторы смешанного действия замедляют как анодную, так и катодную реакцию. В настоящее время известно большое число ингибиторов — органических и неорганических (табл. 4).

Таблица 4.

Некоторые рекомендуемые ингибиторы, области применения и предполагаемый механизм действия

Области применения	**Название ингибитора**	**Металлы, коррозия Которых тормозится Данным ингибитором**	**Предполагаемый основной механизм действия ингибитора**
1	2	3	4
Борьба с кислотной коррозией; травление железа и стали в кислотах; защита емкостей при хранении и транспорте кислот	Анилин, этиламин, диэтиламин, четырехзамещенные аммониевые основания и их производные, парафенилендиамин, нафтиламин, пиридин, хинолин, диметилхинолин, уротропин, акридин, сульфированные нефтяные остатки, сульфированное касторовое масло и др.	Железо, низко- и высоколегированные стали, чугун	Анодное торможение или экранирование поверхности металла от коррозионной среды
Борьба с коррозией в нейтральных солевых Растворах и рассолах; холодильная промышленность; противообледенитель-ные растворы	Бикарбонат кальция,	Все металлы	Образование защитных карбонатных пленок
	Хроматы	Латунь	Пассивирование
	Даузамещенные фосфаты		Образование фосфатных пленок
	Гексаметафосфат натрия	Латунь и другие металлы	Тоже
	Бикарбонат кальция		Образование пленок нерастворимых карбонатов
	Гидроксид кальция	Латунь	Подщелачивание или нейтрализация среды; образование защитных пленок. Пассивирование
Защита оборудования в природной и технической воде; водяные холодильники; оборудование нефтедобывающей и горной промышленности и др.	Хроматы	Латунь	Пассивирование
	Двузамещенный фосфат	Латунь	Образование нерастворимых фосфатных пленок
	Гексаметафосфат натрия и кальция	Латунь	Образование нерастворимых фосфатных пленок

Защита оборудования в природной и техниче-ской воде; водяные хо-лодильники; оборудо-вание нефтедобывающей и горной промышленности и др.	Гидроксид натрия Нитрат натрия Силикат натрия	Железо, сталь. чугун Латунь Латунь и другие металлы	Подщелачивание среды и образование защитных пленок Пассивирование Образование силикат-ных пленок
Ингибиторы, применяе-мые как пигменты в ла-кокрасочных покрытиях и защитных смазках	Хроматы цинка и свинца Свинцовый сурик и некоторые органические ингибиторы	Латунь Железо, сталь, чугун	Анодное торможение (пассивирование) Экранирование и анодное торможение
Защита от атмосферной коррозии при хранении деталей в контейнерах или упаковке в оберточ-ные материалы (летучие ингибиторы)	Аммиак, морфолин, нитрит дициклогексиламмония. карбонат циклогсксиламмония, бензойнокислый амиламин, карбо-нат, метилциклогексиламмония и др.	Железо, сталь. чугун	Переход в газовую фа-зу, адсорбция пленкой воды на поверхности металла и последующее торм-жение микроэлектрод-ных процессов

4. Нанесение на металлы кислостойких защитных покрытий: металличе-ских, термодиффузионных, неметаллических, органических (полиэтилена, фторопласта-3, эпоксидных, каучуковых), неорганических (кислостойких эмалей).

Механизм и кинетика ионизации кислорода

Коррозию металлов, связанную с ионизацией растворенного в электроли-те кислорода, называют коррозией с кислородной деполяризацией. Подобного вида коррозия происходит в атмосфере и почве, в морской и речной воде, в аппаратах теплосилового оборудования и т.п. Это самая распространенная разновидность коррозии.

Процесс включает несколько стадий:

1.Растворение кислорода воздуха в электролите.

2.Перенос кислорода через основную толщу электролита за счет механиче-ского перемешивания, конвекции и диффузии.

3.Диффузия кислорода через слой жидкости, прилегающий к катоду, или че-рез пленку продуктов коррозии на металле к катодным участкам.

4.Ионизация кислорода:

а)в нейтральных и щелочных растворах

$0_2 + 4e + 2H_20 = 40H^-$;

б)в кислых растворах

$0_2 + 4e + 4H^+ = 2H_20$.

5. Диффузия ионов OH^- от катодных участков корродирующего металла в глубь электролита.

В большинстве случаев наиболее затрудненными стадиями катодного про-цесса являются: в спокойных электролитах — диффузия кислорода, а при больших скоростях подвода кислорода к корродирующему металлу - ионизация кислорода.

Разность между равновесным потенциалом кислородного электрода и по-тенциалом катода при прохождении тока составляет величину перенапряжения ионизации кислородаΘ:

$$\Theta = Eo_2 - E_K \qquad (16)$$

Перенапряжение ионизации кислорода связано с плотностью тока соотношением

$$\Theta = a' + b' \ln i, \qquad (17)$$

где a' зависит от материала катода и численно равна перенапряжению при плотности тока, равной 1 мА/см^2, а b' определяется механизмом катодной реакции.

Анализ работы коррозионного гальванического элемента

С точки зрения электрохимического механизма потеря вещества при коррозии пропорциональна величине коррозионного тока:

$$m = KI, \qquad (18)$$

где m — потеря массы металла; К — коэффициент пропорциональности.

Скорость электрохимической коррозии можно выразить через плотность коррозионного тока:

$$i = \frac{I}{S_a}$$

где S_a— поверхность анодных участков.

При равномерной коррозии $S_a = S_{Me}$, где S_{Me} — общая поверхность корродирующего металла. Таким образом, расчет скорости электрохимической коррозии сводится к расчету коррозионного тока I.

Для графического расчета скорости коррозионного процесса пользуются коррозионной диаграммой. Коррозионной диаграммой называют зависимость потенциалов анода и катода от силы тока (рис. 9).

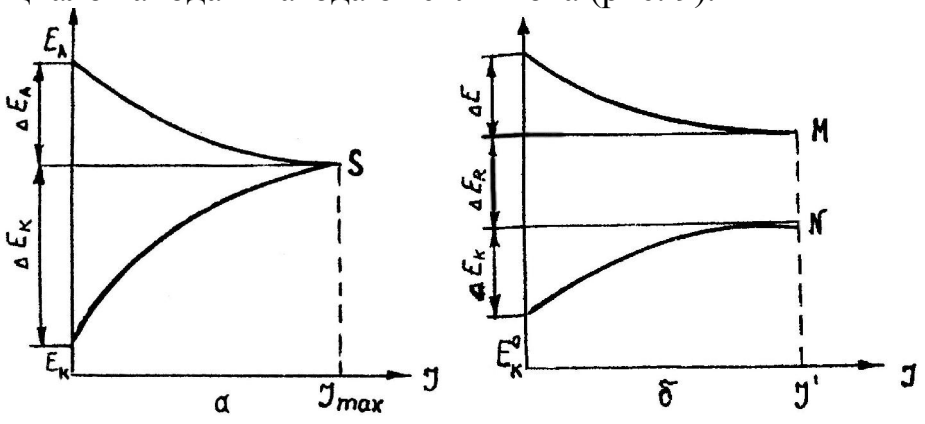


Рис. 9. Поляризационные коррозионные диаграммы: а-R=0; б-R≠0

В случае короткозамкнутого элемента (R = 0) анодная и катодная кривые пересекаются в точке S, которой на оси абсцисс отвечает значение максимального коррозионного тока I, а на оси ординат - общий стационарный потенциал двухэлектродной системы E_x.

Если омическое сопротивление корродирующей двухэлектродной сис-

темы не равно нулю (см. рис. 9, *б),* то кривые $E_a = f(I)$ и $E_к = f(I)$ не сольются. Коррозионная диаграмма дает значения анодной ΔE_a, катодной $\Delta E_к$ поляризации и омического падения потенциала ΔE_R при силе коррозионного тока I′.

Контролирующий процесс

Коррозия является сложным процессом, состоящим из ряда стадий, которые могут быть включены как последовательно, так и параллельно. Выявление контролирующей стадии имеет большое значение для техники противокоррозионной защиты. Устанавливающаяся скорость этого сложного процесса, соответствующая силе коррозионного тока, определяется торможением, или сопротивлением, его отдельных стадий (R, P_a, $P_к$), на преодоление которого расходуется начальная разность потенциалов:

$$I = \frac{E_k^0 - E_a^0}{R + P_a + P_k}, \qquad (19)$$

где $P_к$ — торможение катодного процесса; P_a — торможение анодного процесса; R — омическое сопротивление.

$$E_к - E_a = I(R + P_a + P_к) = \Delta E_R + \Delta E_a + \Delta E_K. \qquad (20)$$

Контролирующим процессом называют наиболее заторможенную и поэтому оказывающую основное влияние на скорость коррозии ступень коррозионного процесса. Для определения контролирующего процесса рассчитывают степень контроля общего процесса каждой его ступенью, т.е. долю сопротивления этой ступени по отношению к общему сопротивлению всего процесса. Степень анодно-катодного и омического контроля рассчитывают по формулам:

$$C_a = \frac{\Delta E_a}{\Delta E_R + \Delta E_a + \Delta E_K} * 100 = \frac{\Delta E_a}{E_K^0 - E_a^0} * 100, \qquad (21)$$

$$C_K = \frac{\Delta E_K}{\Delta E_R + \Delta E_a + \Delta E_K} * 100 = \frac{\Delta E_K}{E_K^0 - E_a^0} * 100, \qquad (22)$$

$$C_R = \frac{\Delta E_R}{\Delta E_R + \Delta E_a + \Delta E_K} * 100 = \frac{\Delta E_R}{E_K^0 - E_a^0} * 100, \qquad (23)$$

где C_a — степень анодного контроля; $C_к$ - степень катодного контроля; C_R — степень омического контроля; $\Delta E_к$ — катодная поляризация; ΔE_a — анодная

поляризация; ΔE_R — омическое падение потенциала при величине тока пары I.

Для уменьшения скорости коррозии эффективно воздействовать на контролирующий фактор. Контролирующий фактор можно установить, исследуя характер коррозионных диаграмм поляризации (см. рис. 9)

АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ

Процесс коррозионного разрушения металла в условиях воздействия окружающей воздушной среды принято называть атмосферой коррозией. Более 80 % всех металлоконструкций, машин, приоров и другого оборудования эксплуатируется в атмосферных условиях, поэтому атмосферная коррозия — наиболее распространенный вид коррозии.

В процессе эксплуатации металлических изделий в атмосферных условиях на поверхности неизбежно образуется пленка влаги, которая и является причиной возникновения и развития атмосферной коррозии. Поэтому для оценки опасности атмосферной коррозии важное значение имеет учет степени и длительности увлажнения поверхности металла, которое приводит к образованию либо адсорбционных, либо фазовых пленок. В сухом воздухе адсорбционный слой влаги соизмерим с толщиной молекулярного слоя воды и возникает при относительной влажности порядка 30—50 %. Относительная влажность, при которой начинается адсорбционная конденсация поверхности металла, называется критической влажностью. Она зависит от состояния металла и степени загрязнения воздуха.

По мере повышения относительной влажности воздуха толщина слоя влаги на поверхности увеличивается и может достигать 1мкм и более.

Атмосферную коррозию, протекающую под молекулярным слоем влаги (до 10 нм), называют "сухой" атмосферной коррозией. Эта разновидность коррозии характеризуется поверхностным окислением металла по химическому механизму взаимодействия какого-либо реагента в газообразном виде. Например, кислород воздуха сероводород, как примеси в воздухе, взаимодействуют с поверхностью металла (потускнение никелевых, цинковых, оловянных покрытий, латунных изделий, почернение медных, серебряных покрытий).

Оксидные пленки в результате "сухой" атмосферной коррозии разуются на металле в течение первых 2—3 ч. Дальнейшее утолщение их практически прекращается. Процессы "сухой" атмосферной коррозии не оказывают существенного влияния на сохранность элементов конструкций, не снижают их работоспособности.

Дальнейшее повышение влажности способствует увеличению толщины пленки влаги, при этом вода проявляет свойства электролита, что имеет решающее значение для процессов коррозии. Интенсивная конденсация влаги и развитие коррозионных процессов происходят при относительной влажности 70—75 % (рис. 10). Эти значения влажности считают критическими. Критическая влажность зависит от природы металла. Так, при одинаковых условиях критическая влажность для меди выше, чем для железа.

Атмосферная коррозия практически во всех случаях протекает с кислородной деполяризацией. Ее принято классифицировать по толщине образовавшей-

ся на поверхности металла пленки влаги (рис. 11). В области "сухой" коррозии (зона I) конденсации влаги на поверхности практически нет, коррозия протекает по химическому механизму. В области влажной коррозии (зона II) на поверхности металла имеется электролит — это адсорбционная пленка; коррозия в этой зоне протекает с анодным торможением. В области мокрой коррозии (зона III) на поверхности металла присутствует уже фазовая пленка.

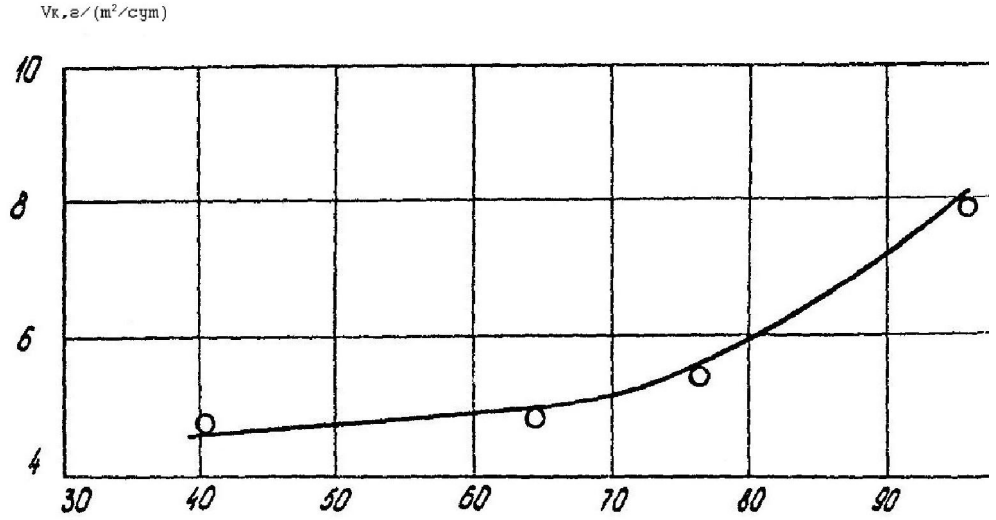
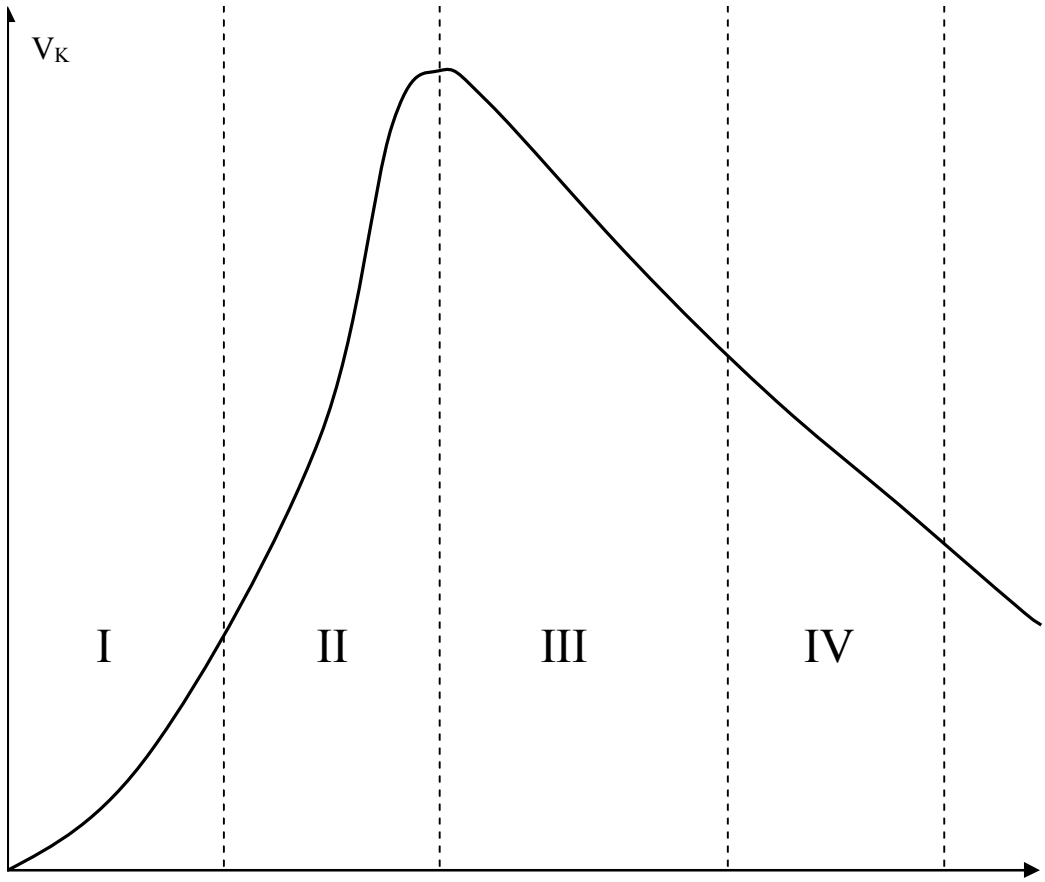


Рис. 10. Влияние относительной влажности (φ, %) на скорость коррозии (VK).

Возникающие на поверхности продукты коррозии могут быть причиной различного притока кислорода (аэрации) к поверхности изделия. Это приводит к тому, что часть поверхности, закрытая продуктами коррозии, будет беднее кислородом и становится анодом (разрушается) относительно той поверхности, к которой больше приток кислорода (выполняет роль катода). Присутствие в среде ионов Cl^-, S^{2-} и других ионов-активаторов усиливает анодный процесс. В этом случае наблюдается уже катодное торможение, так как затрудняется доставка кислорода к поверхности металла. Область IV является областью полного погружения. По механизму процесс коррозии в этом случае подобен электрохимической коррозии при полном погружении металла в электролит и связан с функционированием локальных микроэлементов.



Влияние загрязнения атмосферы

Загрязнение атмосферы газами, частицами солей, особенно NaCl, SO_2, резко ускоряет коррозию, что наблюдается в крупных промышленных центрах. Однако это ускорение несколько ниже, чем вызываемое климатическими факторами (влажность, температура). Влияние различных факторов на атмосферную коррозию металлов (по данным А. И. Голубаева):

Факторы	Примерное изменение величины коррозии, число раз
Продолжительность увлажнения от 750 до 3250 ч.	5
Увеличение толщины пленки от 30 нм до 1 мм	2
Изменение агрессивности среды от сельской до городской	2
То же, от сельской до морской	3-8

Ю. М. Михайловский для определения коррозионных потерь в атмосферных условиях предложил уравнение:

$$M=(K^0_{АДС}+[C]_{\tau_{АДС}}+(K^0_{ФАЗ}+[C])_{\tau_{ФАЗ}}, \qquad (24)$$

где М — коррозионные потери, г/м^2 • ч; $K^0_{АДС}$, — $K^0_{ФАЗ}$ скорость коррозии в условно чистой атмосфере под адсорбционной и фазовой пленками, г/м^2 • ч; $\tau_{адс}$, $\tau_{ФАЗ}$ — время увлажнения адсорбционной и фазовой пленками, ч; а и b — коэффициенты ускорения коррозии под адсорбционной и фазовой пленками, г/м^2·ч на единицу концентрации примеси; с — концентрация основной агрессивной примеси в воздухе, мг/м^3 — для газов, мг/м^2 — для твердых частиц.

Работы Ю. М. Михайловского позволили обосновать модель коррозионного процесса, связывающую скорость атмосферной коррозии с параметрами окружающей среды. С помощью этой модели можно с достаточной степенью точности прогнозировать коррозионное поведение металлов в различных климатических условиях.

Стойкость металлов к атмосферной коррозии зависит от физико-химической природы металла и состояния поверхности. Ходсон приводит приближенную характеристику некоторых металлов в городской атмосфере:

Металл	РЬ	А1	Sn	Си	Ni	Zn	Fe
Скорость коррозии, мкм/год	4	8	12	12	32	50	200

Увеличение шероховатости поверхности и наличие на ней частиц пыли облегчает конденсацию влаги и тем самым способствует ускорению коррозии.

Таким образом, для правильной оценки коррозионной ситуации и прогнозирования процессов атмосферной коррозии необходимо учитывать состав воздушной среды, а также эксплуатационные особенности машин, сооружений в различных районах страны.

Фреттинг-коррозия

Фреттинг-коррозия — это форма разрушения на границе раздела двух соприкасающихся поверхностей, которые слабо колеблются относительно друг друга, при этом происходит реакция с окружающей средой. Конечной формой фреттинг-коррозии большей частью является стабильная форма оксидов, но могут быть и промежуточные продукты в виде оксидов нестехиометрического состава. Сталь может давать продукты истирания различного цвета — от красного до коричневого и даже черного и во всех случаях это оксид Fe_20_3.

Относительная влажность атмосферы оказывает большое влияние на степень износа, но это влияние противоположно тому, с которым сталкиваются при решении обычных проблем коррозии. Увеличение износа с понижением влажности обусловлено возникновением грубых питтингов на поверхности. В

экстремально сухих условиях частицы оксидов черного цвета.

Важным фактором, определяющим скорость реакции трущихся поверхностей с кислородом окружающей среды, является температура. Присутствие кислорода ускоряет скорость фреттинга при комнатной температуре, однако ускорение реакции с кислородом при повышении температуры оказывает противоположный эффект — износ уменьшается. Изучение фреттинга стальной и медной поверхности показало, что если превышается пороговая температура, то обычного фреттингового разрушения не происходит. В этом случае образуется толстая, плотно прилегающая пленка из остеклованного оксида, которая обладает низким коэффициентом трения и небольшой тенденцией к генерированию осколков (продуктов коррозии). Для сталей пороговая температура образования остеклованного оксида лежит в области 130—200°С, для меди она немного выше.

Степень поражения от фреттинг-коррозии увеличивается в зависимости от нагрузки, амплитуды скольжения и числа циклов.

Условия, которые благоприятствуют фреттингу, можно также считать благоприятными для развития процесса усталости металла и образования усталостных трещин. Такие трещины возникают чаще всего на тех участках, где имел место фреттинг.

Профилактические мероприятия, направленные на устранение фреттинг-коррозии, зависят от того, должны или нет поверхности деталей перемещаться относительно друг друга. Если поверхности не должны перемещаться, то, прежде всего, необходимо предотвратить возможность скольжения, исключив источник вибрации или увеличив трение между поверхностями.

Полагают, что положительное влияние гальванических покрытий из мягких металлов связано с улучшением сопряжения и, следовательно, повышением трения между ними.

Если позволяют условия эксплуатации, то необходимо максимально уменьшить амплитуду вибрации. Если это трудно, то необходимо улучшить условия смазки для того, чтобы уменьшить величину межметаллического контакта. Можно защитить металл от фреттинг-коррозии путем фосфатирования и наполнения фосфатированного слоя смазкой. Если требуется, чтобы изделие работало без смазки, то необходимо применить MoS_2, это соединение имеет хорошее сопротивление трению и изнашиванию.

БИОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Микробиологическая коррозия (далее биокоррозия) — это процесс коррозионного разрушения металла в условиях воздействия микроорганизмов. Инициирование процессов электрохимической биокоррозии связано с жизнедеятельностью бактерий и грибов. Биокоррозию можно рассматривать как самостоятельный вид коррозии. Однако чаще она протекает совместно с атмосферной и почвенной. Биоповреждениям подвержены подземные сооружения, оборудование нефтяной промышленности, топливные системы самолетов, элементы конструкций машин и др.

Биокоррозию подразделяют на бактериальную, протекающую в водных

средах при наличии особого вида бактерий, и микологическую (грибную) — в атмосферных условиях, при контакте с почвой, при наличии загрязнений продуктами жизнедеятельности грибов. Возможен вид коррозии при совместном действии указанных микроорганизмов. Характерными признаками биоповреждений являются шероховатые пятна на изделии, малозаметные углубления, иногда под шламом и тонким налетом продуктов коррозии, язвенные углубления кратерообразной формы с обильным налетом продуктов коррозии (черная сухая корка или пастообразное вещество с белыми или серыми включениями).

Как пример биокоррозии, рассмотрим биокоррозию алюминия. На поверхности алюминиевых сплавов образуются вздутия. В них находятся микроорганизмы. Зона под вздутием становится анодом, зона по краям вздутия — катодом. При анодном растворении образуется Al^{3+}, на катоде происходит образование газообразного водорода, который используют сульфатовосстанавливающиеся бактерии. Кроме того, сульфатовосстанавливающиеся бактерии могут катодно деполяризовать образовавшийся $A1^{3+}$, превращая его в сульфид — $A1_2S_3$. Аналогично действуют сульфатовосстанавливающиеся бактерии (СВБ) на стали, при этом протекают следующие реакции:

на анодных участках: $4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8\bar{e}$

на катодных участках: $8H_20 + 8\bar{e} \rightarrow 8H^0 + 80H^-$

катодная реакция СВБ: $SO_4{}^{2-} + 8H^\circ \rightarrow S^{2-} + 4H_20$

продукты реакции: $Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$

$3Fe^{2+} + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_2$

суммарное уравнение: $4Fe + SO^{2-}{}_4 + 4H_20 \rightarrow FeS + 3Fe(OH)_2 + 20H^-$

Образующийся при развитии бактерий сульфид железа может также способствовать усилению процесса коррозии. Высокая коррозионная активность СВБ связана с интенсификацией катодного процесса, обусловленного потреблением образующегося атомарного водорода.

Частным случаем биокоррозии является микологическая (грибная) коррозия металлов, металлических покрытий при воздействии агрессивной среды. Формирующиеся в результате жизнедеятельности микроскопические грибы непосредственно коррозию не вызывают. Поражения возникают в процессе жизнедеятельности гриба в определенных условиях (загрязнение поверхности металла органическими веществами). Известно несколько сотен видов грибов, способных вызывать повреждения разных материалов. Например, есть грибы-разрушители, вызывающие порчу авиационных топлив. Коррозия топливных баков самолетов в результате сочетания обводнения топлив, загрязнения хлоридами, продуктами коррозии, поверхностно-активными веществами, механическими частицами, микроорганизмами носит сосредоточенный характер и наблюдается на дне баков. Происходит также коррозия и забивка фильтров насосов, топливомеров, топливопроводов. Эффект возрастает по мере накопления воды, загрязнений и микроорганизмов. Основной фактор, способствующий развитию грибов, — вода, которая составляет главную часть клеточного гриба. Биоповреждения материалов эксплуатирующихся машин (металлических, неорганических покрытий, полимерных материалов и покрытий, клеев различных составов, природных и синтетических резин, лакокрасочных покрытий и др.)

представляют большую опасность. Они могут снизить прочностные, электроизоляционные и другие свойства материалов и покрытий.

Грибной биокоррозии подвергаются цинковые покрытия независимо от метода их получения. Суммарный эффект разрушения в результате биокоррозии больше у цинковых покрытий, полученных из цианистых электролитов. Незначительно изменятся (потемнение поверхности с образованием легкого налета продуктов коррозии) кадмиевые, медные, комбинированные медь-никель-хром-покрытия. Значительно разрушаются под действием колоний грибов нитролаки, не обрастают или обрастают незначительно фторопласты и их композиции, полиэтилен высокого давления, герметики.

Защита металлов от биокоррозии

Защита металлов от биокоррозии в основном состоит в предотвращении, ограничении развития или уничтожении микроорганизмов. Этого достигают повышением общей коррозионной стойкости металлов и покрытий; применением лакокрасочных и полимерных материалов, обладающих биоцидными свойствами или включающих биоциды; снижением шероховатости; нанесением на поверхность конструкций машин смесей, включающих гидрофобицирующие, ингибирующие вещества; поддержанием определенных условий эксплуатации (относительная влажность воздуха не более 80 %, температура не выше 20°С, воздухообмен, очистка воздуха и поверхностей конструкций от механических, органических загрязнений: крахмал, сахар, аминокислоты, декстрин и др.); вводом в водные среды добавок бактерицидов; применением катодной и протекторной защиты гидросооружений; применением средств консервации, содержащих ингибиторы — бактерицидов коррозии.

Биоцидными свойствами обладают оксиды меди, комплексные соединения меди с различными органическими кислотами (щавелевой, пировиноградной, яблочной, винной, лимонной и др.). Многие добавки, вводимые в электролиты для получения покрытий металлами, проявляют высокую биоцидность (бензтриазол, алифатические и ароматические альдегиды, полиэтиленимин и др.).

Для ингибирования бактериальной коррозии и подавления жизнедеятельности бактерий разработаны методы защиты с применением ингибиторов — бактерицидов из класса нитропарафинов, селенсодержащих би- и тетрациклических органических соединений, с концентрациями 0,1 — 0,2 г/л.

В последние годы найден новый класс соединений, эффективных против биокоррозии, — борглюконаты. Их основное преимущество — отсутствие токсичности для человека и животных. Они перспективны в качестве добавок в замкнутые гидросистемы, в различные электролиты для получения гальванических, конверсионных покрытий.

Консервация и применение ингибиторов, обладающих биоцидными свойствами, позволяет в условиях эксплуатации обеспечить достаточно высокую защиту машин, оборудования и сооружений от воздействия микроорганизмов и коррозии. Обеспечивают защиту от атмосферной коррозии смазочные масла и материалы с присадками, летучие ингибиторы, бумага, пленки, обработанные биоцидами. Применение последних осуществляется нанесением соответствую-

щих растворов на поверхности конструкций, периодическим распылением их в замкнутом пространстве или в условиях с ограниченным обменом воздуха, введением в смазочные материалы.

В топливо целесообразно вводить четвертичные аммониевые соли, цинковые соли синтетических жирных кислот, которые подавляют рост микроорганизмов на 70—80 %.

В настоящее время разработан биоцид ДОН-52, обладающий одновременно противокоррозионной и бактерицидной активностью.

Коррозия металлов и сплавов под действием блуждающих токов

Блуждающими токами называются токи, ответвляющиеся от своего пути. Попадая в металлические конструкции, расположенные в грунте, они вызывают коррозию. Источником возникновения блуждающих токов в почве служат рельсовые пути трамвайных, электрических железных дорог, в которых рельсы выполняют роль обратного провода для тока, электросварочные аппараты, работающие от постоянного тока, установки катодной защиты, электролизеры, установки для гальванопокрытий. Коррозия блуждающими токами особенно опасна, когда это ток постоянный.

При прохождении блуждающего тока по металлическим конструкциям (в частности, трубопроводам), которые имеют меньшее сопротивление, чем почва, можно выделить три зоны:

1)катодную — участок входа блуждающих токов в трубопровод. Зона в коррозионном отношении безопасна;

2)нейтральную — участок выхода блуждающих токов в грунт. Зона тоже безопасна в коррозионном отношении;

3)анодную — участок выхода блуждающих токов из трубопровода в грунт. Это участок интенсивной коррозии, которая проявляется в виде глубоких язв и сквозных разрушений. Для конструкций из амфотерных металлов, таких как алюминий, цинк, свинец, олово, корродирующих в кислых, щелочных средах, опасны катодные зоны, так как при накоплении щелочи на каждом участке в результате электролиза амфотерные металлы разрушаются.

Величина силы блуждающих токов вблизи путей электрических железных дорог достигает значений 200—300 А. Для подземных трубопроводов характерны блуждающие токи силой 10—20 А. О разрушительных способностях таких токов можно судить по таким данным: ток силой в 1 А за год разрушает 9 кг железа, 11 кг цинка и меди, 34 кг свинца, 3 кг алюминия. Радиус зоны действия блуждающих токов достигает нескольких десятков километров, увеличивая этим опасность такого вида коррозии. Защита металлических конструкций от действия блуждающих токов осуществляется различными способами. Основные из них: изоляция металлических конструкций, находящихся в грунте, специальная дренажная защита и др.

ГЛАВА 2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Назначение и классификация покрытий

В производстве современных машин и приборов все большую роль играют электрохимические и химические процессы нанесения покрытий, придающих изделиям определенные свойства: защита основы металла от коррозии (защитные покрытия), улучшение внешнего вида изделий в сочетании с защитой от коррозии (защитно-декоративные покрытия), функциональные покрытия. Назначение функциональных покрытий разнообразно: сообщение металлическим изделиям определенных механических и технологических свойств, обеспечивающих их надежность и долговечность, например повышение износостойкости, уменьшение электрического сопротивления, придание антифрикционных свойств, создание возможности пайки.

Металлические осадки, получаемые электрохимическим и химическим путем, применяются не только в качестве покрытий, но и для получения полуфабрикатов, сложных деталей и элементов. В промышленности широкое распространение получили электрохимические методы изготовления медной фольги, печатного монтажа и печатных электро -радиоэлементов, волноводов, волномеров, резонаторов, штампов, пресс-форм и других изделий.

При выборе типа покрытий необходимо учитывать условия эксплуатации, материал изделия, допустимость контактов сопрягаемых деталей, наличие сварных и паяных соединений, экологическую целесообразность, дефицитность металлов, экологические аспекты. Вопрос влияния материала деталей при выборе покрытия следует рассматривать с учетом свойств основного металла (коррозионной стойкости, положения в электрохимическом ряду напряжений, способности к наводороживанию, коэффициента линейного расширения и др.).

Важнейшие преимущества электрохимического метода нанесения покрытий таковы: возможность регулирования толщины в широком диапазоне, меньше потери осаждаемого металла, возможность автоматизации процесса.

ОСНОВЫ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Область техники, занимающаяся электролитическим нанесением металлических покрытий с заданными физическими и химическими свойствами, называется гальванотехникой. Электролитическое нанесение металлических покрытий является наиболее универсальным методом. Этим методом можно получать покрытия из большинства металлов — электроположительных (Cu, Ag, Au, металлы платиновой группы) и электроотрицательных (Zn, Cd, Ni, Sn, Cr, Pb, Co). Некоторые электроотрицательные металлы можно осаждать из неводных электролитов (A1). Наряду с чистыми металлами осаждаются и сплавы. В настоящее время разработано около 250 электролитов для получения покрытий из различных сплавов металлов. Однако практическое применение нашли немногие.

Гальванические покрытия вне зависимости от назначения должны отве-

чать определенным общим требованиям. Наиболее важным требованием является хорошее сцепление (адгезия) покрытия металла с основой (изделием). Сцепление покрытия с основой должно быть таким прочным, чтобы при механической или тепловой обработке не происходило отслаивание покрытия.

Большое значение придается структуре электроосажденного металла. Условия электроосаждения должны быть подобраны таким образом, чтобы осажденное покрытие имело мелкокристаллическую плотную структуру. В большинстве случаев коррозионная стойкость защищенного металла тем выше, чем более плотная и мелкая структура покрытия. Структура металлических осадков является одним из главных факторов, определяющих их физические, механические свойства. От характера кристаллической структуры покрытия зависят его свойства: твердость, блеск, пористость, сопротивление истиранию и наличие внутренних напряжений. Гальванические покрытия должны быть равномерны по толщине, с минимальной пористостью. Пористость имеет особое значение при нанесении катодных покрытий (из металлов с более положительным потенциалом, чем основной металл), так как в порах покрытия происходит интенсивная коррозия металла—основы. Пористость в основном зависит от наличия в покрытиях включений, подготовки поверхности металла и толщины покрытия.

Толщина покрытий определяет их долговечность и прочность. Защитные свойства анодных покрытий (из более электроотрицательных по отношению к основе металла) в первом приближении пропорциональны их толщине.

Наибольшее влияние на структуру и свойства электролитических осадков оказывает природа электролита. Электролиты в зависимости от структуры восстанавливающихся до металлов ионов делят на две группы: растворы солей, где металлы находятся в виде акваионов, например $[Zn(H_20)_4]^{2+}$, $[Cu(H_20)_4]^{2+}$, $[Cd(H_20)_4]^{2+}$и др., и электролиты, содержащие комплексные ионы, например $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$. Из электролитов, содержащих простые соли в отсутствие специальных добавок, многие металлы (Cu, Sn, Pb, Ag и др.) выделяются с малым перенапряжением, поэтому осадки этих металлов имеют крупнокристаллическую структуру и растут в виде отдельных изолированных кристаллов, ориентированных по линиям поступления ионов. Только в присутствии определенных для данного электролита поверхностно-активных веществ (ПАВ), вызывающих сильное торможение катодного процесса, возможно получение из таких электролитов мелкозернистых, плотных осадков.

Некоторые металлы, такие как Сг, Со, Fe, Mn, выделяются из растворов простых солей без добавок ПАВ с высоким перенапряжением и образуют очень мелкокристаллические осадки, что объясняется замедлением процесса электроосаждения металла образующимися на поверхности пассивными пленками.

Процесс электроосаждения металлов осуществляют в специальных электролизерах (ваннах), заполненных электролитом. В электролит погружаются металлические электроды, к которым подводится ток от внешнего

источника постоянного тока. Электрод, соединенный с положительным полюсом, является анодом; электрод, соединенный с отрицательным полюсом, — катодом. Ток в электролите переносится ионами: катионами, несущими положительный заряд, и анионами, несущими отрицательный заряд. На границе металлических электродов протекают акты передачи электронов от катода к катионам (процесс восстановления), и от анионов к аноду (процесс окисления), которые обеспечивают непрерывность прохождения тока. Акты, протекающие на электродах, называются электродными процессами, а в целом окислительно-восстановительный процесс, происходящий на электродах, называется электролизом.

На катоде происходит осаждение металла в соответствии с уравнением:

$$Me^{n+} + n\bar{e} = Me^{\circ}.$$

Если анод из металла, который относится к растворимым, то идет процесс:

$$Me = Me^{n+} + n\bar{e}.$$

На нерастворимых анодах, при наличии в растворе трудноокисляющихся анионов, протекает процесс окисления воды:

$$2H_20 \rightarrow \uparrow 0_2 + 4H^+ + 4\bar{e}.$$

Чтобы ион, находящийся в электролите, мог разрядиться на электроде, необходим определенный потенциал (Е), равный $E = E^{\circ} + E_{п}$, где E° — равновесный потенциал электрода (потенциал в отсутствие тока в цепи); $E_{п}$ — поляризация электрода.

Поляризацией электрода называют величину отклонения потенциала электрода от его равновесного значения при протекании внешнего тока через электрохимическую систему. Различают катодную поляризацию $E_{к}$ — смещение потенциала от равновесного его значения в отрицательную сторону и анодную поляризацию E_a — смещение потенциала электрода в сторону положительных значений.

Таким образом, чтобы на катоде стал возможным разряд какого-либо вещества, необходимо повышать напряжение на электролизере до тех пор, пока потенциал катода не станет меньше оксилительно-восстановительного потенциала разряжающего вещества:

$$E_K < E_{(Ox|Red)к},$$

где $E_{к}$ — потенциал катода; $E_{(Ox|Red)к}$— потенциал разряжающего вещества.

В анодном процессе $E_a > E_{(Ox|Red)a}$, где E_a — потенциал анода, $E_{(Ox|Red)a}$ — потенциал разряжающего вещества; Ox — окисленная форма вещества; Red — восстановленная форма вещества.

Скорость катодного и анодного процессов определяется величиной плотности тока (катодной i_K и анодной i_a):

$$i_K = \frac{I}{S_K} \qquad i_a = \frac{I}{S_a}$$

где I — ток, протекающий через электролизер; S_K и S_a — поверхности катода и анода.

Скорость электродных реакций зависит от природы разряжающихся частиц, их концентрации, скорости диффузии и от величины потенциала.

Электродная реакция состоит из нескольких элементарных стадий: 1) стадии переноса вещества диффузией или миграцией заряженных частиц в электрическом поле; 2) электрохимической стадии перехода электрона с электрода на частицу или с частицы на электрод; 3) химической стадии, предшествующей стадии перехода.

Характер зависимости скорости катодного и анодного процессов от потенциала выражается поляризационными кривыми i — E (рис. 12).

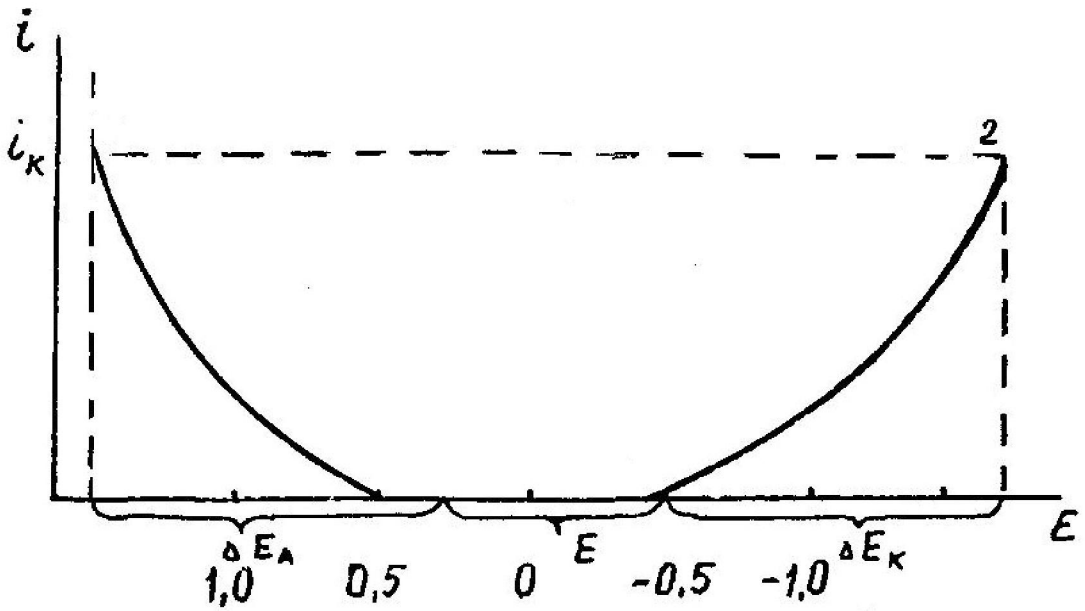


Рис. 12. Поляризация электродов при электролизе: 1 - поляризация анода; 2 – поляризация катода.

Из рис. 12 видно, что скорость восстановления катионов увеличивается по мере смещения потенциала катода в область отрицательных значений. Скорость же анодного процесса возрастает при смещении потенциала анода в область значений более положительных.

Процесс разряда каких-либо веществ на катоде или аноде становится потенциально возможным лишь после того, как потенциалы электродов приобретут значения равновесных потенциалов $E_{р(к)}$ и $E_{р(а)}$ катода и анода соответственно. Однако для того, чтобы реакция разряда происходила с заданной скоростью (i_K), потенциал катода должен быть смещен на величину ΔE_K, а потенциал анода — на величину ΔE_a от равновесных значений. Указанные смещения потенциалов требуют дополнительного увеличения напряжения на

электролизере. Поэтому их обычно называют катодными (ΔE_K) и анодными (ΔE_a) перенапряжениями. Явление изменения потенциалов электродов, т.е. возникновения поляризации электродов, является следствием замедленности какой-либо стадии электродного процесса. Если на электроде протекает только одна реакция, то вместо термина "поляризация" применяют термин "перенапряжение" ($\eta н_2$).

Различают следующие виды поляризации:

1)электрохимическую, вызванную замедленностью переноса носителя заряда (электрона или иона) через двойной электрический слой;

2)концентрационную, вызванную замедленностью подвода разряжающихся на электроде частиц из общего объема или отводом образующихся веществ от поверхности электрода;

3)кристаллизационную, обусловленную трудностями, связанными с построением кристаллической решетки. Значение кристаллизационной поляризации относительно невелико и зависит от природы металла и состояния поверхности катода.

Для того чтобы происходил электролиз и через электролизер проходил ток, надо приложить определенное напряжение U, которое слагается из равновесных птенциалов ($\Delta E = E_{р(а)} - E_{р(к)}$), поляризации катода и анода ($\Delta E = \Delta E_к + \Delta E_a$ или $\Delta\eta = \Delta\eta_к + \Delta\eta_a$) и омического падения напряжения в проводниках первого и второго рода I (r_1 и r_2), где I — ток, проходящий через электролизер.

$$U = \Delta E_р + \Delta E_K + \Delta E_a + I (r_1 + r_2), \qquad (25)$$

Из уравнения видно, что напряжение может быть снижено уменьшением поляризации электродов и омического сопротивления. Поляризация (концентрационная и электрохимическая) может быть снижена увеличением поверхности электродов, температуры, концентрации реагентов, перемешиванием, уменьшением силы тока.

Последовательность электродных процессов на катоде и аноде

При наличии нескольких видов ионов или недиссоциированных молекул электрохимически активных веществ возможно протекание нескольких электродных реакций. Рассмотрим последовательность их протекания на катоде и аноде.

Катодный процесс. Поскольку на катоде протекает реакция восстановления, то, прежде всего, выделяются металлы, обладающие более положительным потенциалом.

Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все окислители можно разделить на три группы:

1.Ионы металлов, потенциал которых значительно более отрицателен, чем E^0_{2H/H_2}, на катоде не восстанавливаются. К ним относятся ионы щелочных,

щелочно-земельных металлов и др., стоящих в ряду напряжений до алюминия включительно. При этом в кислых растворах (pH<7) на катоде восстанавливаются катионы водорода

$$2H^+ + 2\bar{e} = H_2,$$

а в нейтральных и щелочных (pH > 7) — молекулы воды

$$2H_20 + 2\bar{e} = H_2 + 20H\text{-}.$$

2. Если E_{Me^{n+}/M_0} мало отличается от E^0_{2H/H_2} то возможно совместное выделение металла и водорода. Так, происходит выделение свинца, олова, никеля, кобальта, хрома, кадмия, цинка и других металлов, находящихся в ряду напряжений между алюминием и водородом. Существенную роль в последовательности разряда ионов металлов играет перенапряжение водорода. Например, при электролизе водного раствора $ZnS0_4$ при стандартных условиях на катоде должен протекать процесс восстановления ионов водорода, а затем цинка ($2H^+ + 2\bar{e} = H_2$; $Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$). Но так как перенапряжение при выделении водорода велико и составляет ~ 0,7В, то потенциалы при восстановлении ионов H^+ и Zn^{2+} сближаются и происходит совместное выделение цинка и водорода, при этом большая часть тока (~ 90 *%)* расходуется на выделение цинка.

3. При любых плотностях тока, если Ек >$E^0_{2H^+/H_2}$, то на катоде будет происходить только восстановление ионов металла (Cu^{2+}, Ag^+, Au^{3+}и др.).

Электроосаждение сплавов

Совместный разряд двух или большего количества ионов возможен только при сближении потенциалов их разряда. Сближение потенциалов разряда ионов осаждаемых металлов может быть достигнуто изменением их концентрации. Как следует из формулы Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln a_{Me^{n+}}, \qquad (26)$$

где Е — величина электродного потенциала, Е° — нормальный или стандартный электродный потенциал (В), устанавливающийся на границе металл — электролит, в котором a_{Me}^{n+} — активность разряжающихся ионов, равная единице; F — число Фарадея; n — валентность ионов; R — универсальная газовая постоянная (R = 8,314 Дж/моль • К); активность в приближенных расчетах может быть заменена концентрацией с, моль/л.

В соответствии с формулой Нернста изменение концентрации двухвалентных ионов в 10 и 100 раз соответственно изменяет потенциал разряда ионов на 0,029 и 0,058 В. Поэтому сближение потенциалов за счет изменения концентрации ионов металлов может быть использовано только для осаждаемых металлов с близкими значениями нормальных потенциалов. Значи-

тельно более эффективным методом сближения потенциалов металлов является комплексообразование. Наиболее широко в качестве комплексообразователей используют анионы CN^-, $P_2O_7^{4-}$, органические соединения (карбоновые кислоты, аминосоединения).

Подбирая соответствующие концентрации комплексообразователя и условия электролиза (температуру, плотность тока), можно получать сплавы строго определенного состава.

Электролитические сплавы значительно отличаются по своему фазовому составу и свойствам сплавов, получаемых металлургическим путем. Это расширяет гамму физико-химических, механических свойств и соответственно области их применения.

Анодный процесс. На аноде окисляются в первую очередь вещества, имеющие наиболее отрицательный потенциал. Различают электролиз с растворимыми и нерастворимыми (инертными) анодами. В первом случае возможен процесс $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$, если E_a имеет более отрицательное значение, чем потенциал других ионов или веществ. При электролизе с инертным анодом выделить можно следующие случаи:

1. На аноде в водных растворах при обычных условиях электролиза легко разряжаются анионы бескислородных кислот (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-} и т.д.), исключение составляет F-ион.
2. Как правило, не окисляются кислородсодержащие анионы, в которых центральный атом имеет высшую степень окисления. К числу таких анионов относятся (SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-) и т.п. Вместо разряда их ионов происходит процесс окисления воды с выделением кислорода по суммарному уравнению:

$$2H_20 - 4\bar{e} = 0_2 + 4H^+.$$

Законы Фарадея

Электролиз подчиняется законам Фарадея:

1. Массы веществ, выделяющихся при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит.
2. Для выделения на электроде одного грамм-эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, а именно 96500 Кл.

В математической форме оба эти закона могут быть выражены соотношением:

$$m = Э\frac{I * \lambda}{F}$$

где Э — грамм-эквивалент вещества, г; I — сила тока, А; λ — время, с.

Об эффективности процесса на электродах судят по выходу вещества по току (ВТ):

$$BT = \frac{m_{практ}}{m_{теор}} 100\ ,\% \ , \qquad (27)$$

где $m_{практ}$ — масса выделившегося при электролизе вещества; $m_{теор}$ — масса вещества, теоретически рассчитанного по закону Фарадея при данных I и τ.

Влияние параметров электролиза на свойства электролитических покрытий

Физико-механические свойства покрытий, их поведение в условиях эксплуатации зависят от большого числа факторов.

На рис. 13 приведена классификация технологических факторов, оказывающих непосредственное влияние на свойства покрытий, наносимых электрохимическим методом.

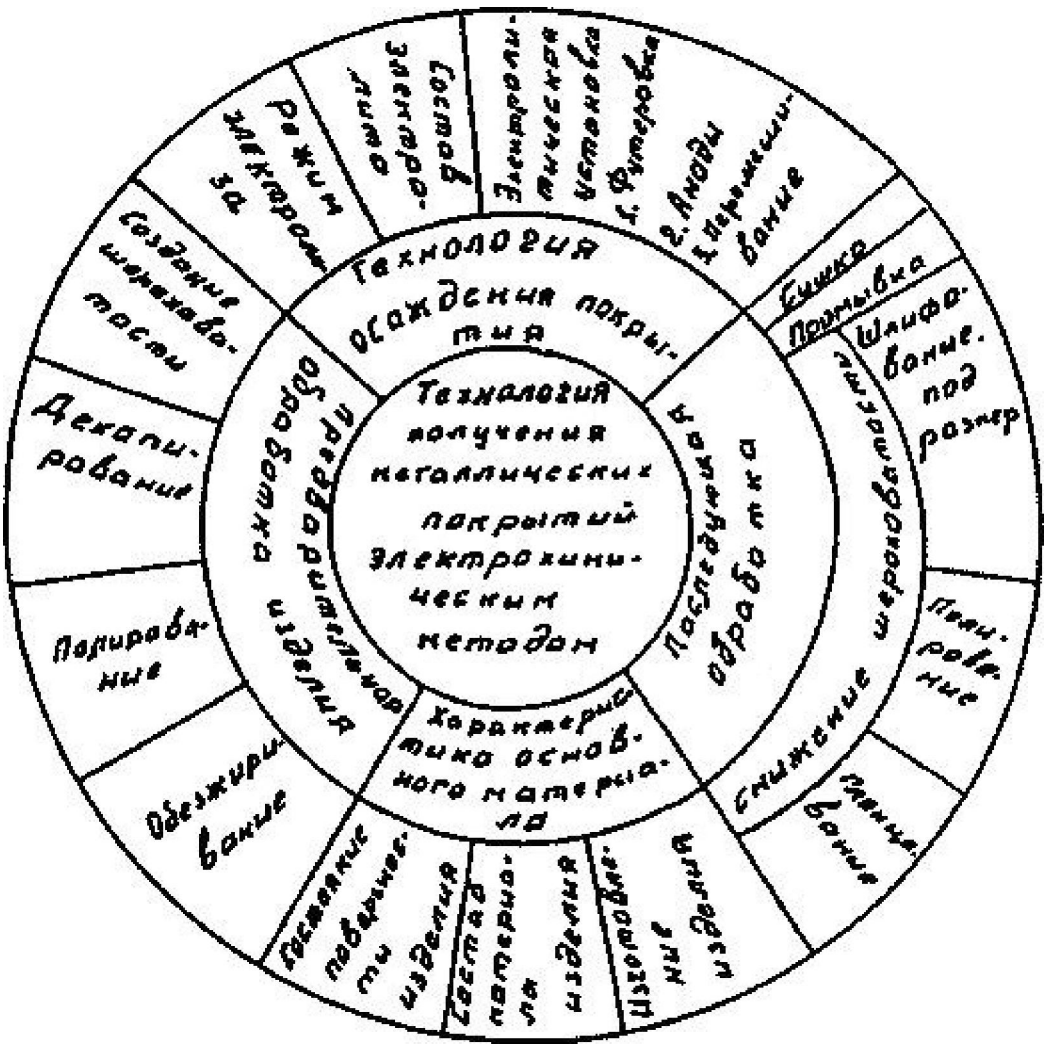


Рис. 13. Классификация электрохимических факторов, влияющих на качество покрытий

Важнейшими технологическими параметрами являются плотность тока на электродах, температура электролита, форма подаваемого на электролизер тока (импульсный, симметричный, асимметричный, реверсируемый постоянный, рассеивающая способность электролита).

Плотность тока. Повышение плотности тока в большинстве случаев способствует образованию на катоде более мелкокристаллических осадков. Это объясняется увеличением числа активных, одновременно растущих мест поверхности катода. Однако повышать беспредельно плотность тока нельзя. При очень высоких плотностях тока происходит образование рыхлых осадков, по краям катода — дендридов. Для каждого электролита существует определенная предельная величина плотности тока, выше которой невозможно получить качественные покрытия. При очень высокой плотности тока возникают и другие осложнения: выделение водорода и понижение выхода металла по току, образование гидрооксидов вследствие накопления у поверхности катода гидроксильных ионов. Гидроксиды многих металлов, обладая поверхностно-активными свойствами, адсорбируются на катоде и загрязняют покрытия, ухудшают их коррозионные и механические свойства.

Температура электролита. Для получения покрытий высокого качества требуется соблюдение предельного температурного режима. Повышение температуры при прочих постоянных условиях (состав электролита, плотность тока), как правило, снижает катодную поляризацию, способствуя образованию более крупнозернистых осадков. Повышая температуру, можно повысить плотность тока и компенсировать влияние температуры на размер кристаллов в осадке. Повышение температуры (кроме процесса хромирования) приводит к повышению выхода по току, осадки получаются более пластичными, уменьшается наводороживание, снижаются внутренние напряжения.

Перемешивание электролита уменьшает концентрационную поляризацию и способствует получению высококачественных покрытий при высоких плотностях тока, выход по току металла возрастает. Перемешивание позволяет увеличить скорость осаждения металла. Наиболее рационально осуществлять перемешивание электролита сжатым воздухом.

Величина pH электролита играет существенную роль при электроосаждении металлов, обладающих более электроотрицательными потенциалами, чем водород (никеля, хрома, кадмия, цинка). Наряду с разрядом ионов указанных металлов происходит разряд H^+-ионов и выделение водорода. В результате в прикатодном слое увеличивается концентрация гидроксильных ионов и при определенных значениях pH становится возможным образование гидроксидов металлов. Включаясь в осадок, гидроксиды ухудшают его внешний вид, вызывают повышение внутренних напряжений, образование трещин.

Состояние поверхности покрываемого металла оказывает существенное влияние на качестве покрытий, адгезию. Поэтому поверхность покрываемого металла перед нанесением покрытия следует обработать так, чтобы были обеспечены максимальная однородность, малая шероховатость и максимальная активность (отчетливее выделены кристаллы).

Электролитические покрытия могут быть получены блестящими, непосредственно в гальваническом электролизере при условии введения в них специальных блескообразующих добавок и определенных режимах электро-

лиза.

Решающим фактором в возникновении блеска являются форма зерен, сглаживание выступающих вершин отдельных кристаллов и повешенная дисперсность осадков.

Рассеивающая способность электролита

Качество и свойства электролитических покрытий характеризуются не только структурой, но и равномерностью распределения металла по толщине слоя на поверхности покрываемых изделий. Толщина электрохимических покрытий (δ) согласно закону Фарадея зависит от плотности тока (i_K, А/см^2), продолжительности электролиза (τ) и может быть вычислена с учетом выхода по току и электрохимического эквивалента (Э, г/А·ч) по формуле:

$$\delta = \frac{ik\,\tau Э ВТ}{p}, \qquad (28)$$

где ρ — плотность осаждаемого металла, г/см^3.

Расчет по этой формуле дает лишь представление о средней толщине покрытия. На практике ток распределяется по поверхности неравномерно, особенно при покрытии изделий сложной конфигурации. Поэтому фактически плотность тока и толщина покрытия на разных участках поверхности различны. Это может отрицательно сказаться на антикоррозионных, защитных, механических и других свойствах, поскольку на отдельных участках толщина может оказаться меньше допустимой.

Распределение тока на поверхности катода зависит от геометрических факторов — размера и формы электродов и электролизера, расположения электродов относительно друг друга и относительно стенок электролизера; от электрохимических факторов — электропроводности электролита и характера изменения катодной поляризации с изменением плотности тока $(\frac{\partial E_K}{\partial i_K})$. Распределение металла зависит от характера изменения выхода по току металла с изменением плотности тока $\frac{\partial ВТ}{\partial i_K}$.

Способность электролита дать равномерные по толщине покрытия оценивают термином "рассеивающая способность". Чем больше поляризуемость катода $\frac{\partial E_К}{\partial i_К}$ и электропроводность электролита, тем равномернее распределение тока и выше рассеивающая способность электролита в данной геометрической системе. Рассеивающая способность электролита тем выше, чем меньше зависимость ВТ от катодной плотности тока. Целесообразно осуществлять процесс электроосаждения при $\frac{\partial E_K}{\partial i_K} < 0$.

Внутренние напряжения покрытий

Гальванические покрытия обычно имеют внутренние напряжения. Различают два типа напряжений. Напряжения первого рода, или макронапряжения, будут растягивающими, если при отделении от подложки покрытие сжимается как целое, и, наоборот, сжимающими, если оно растягивается. Напряжения второго рода, или микронапряжения, возникают, когда в напряженном состоянии находятся отдельные зерна или локальные участки металла; по знаку и направлению микронапряжения в макромасштабе компенсируются. Влияние напряжений первого рода легко наблюдать разными методами, а напряжения второго порядка наблюдать трудно и они меньше изучены.

Растягивающие напряжения первого рода опасны в коррозионном отношении для материалов с катодными покрытиями. Для анодных покрытий менее опасны напряжения любого рода. Если растягивающие напряжения достаточно велики, то покрытие растрескивается и теряет свои функции. В некоторых случаях растягивающие напряжения могут быть снижены до безопасной величины путем незначительных изменений микроструктуры и режима электроосаждения, не отражающихся на других полезных свойствах покрытий. Например, добавку сахарина используют для понижения напряжения в никелевых покрытиях, добавку хлористого аммония — в сплавах олово—никель, а небольшие изменения температуры электролита и соотношение $CrO_3/S0_4^{2-}$ способствуют понижению напряжений в хромовом покрытии.

МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ПОКРЫТИЯ

Подготовка поверхности под покрытия состоит из удаления жиров, окалины, оксидов, заусенцев, рисок и других поверхностных дефектов, осуществляемых механическими и электрохимическими методами. Следует отметить, что в гальванике нет второстепенных операций, но особое внимание необходимо уделить подготовке поверхности под покрытия, так как большая часть брака (плохое сцепление с основой, пузыри, вздутия, неполное покрытие поверхности, низкая коррозионная стойкость) происходит из-за плохой подготовки поверхности.

Требование к качеству поверхности перед нанесением покрытий регламентированы ГОСТ 9—305—84 и отраслевыми стандартами, а шероховатость поверхности — ГОСТ 2789—73 и 2909—73.

Для защитных покрытий шероховатость поверхности изделий должна быть не ниже 4-го класса, для защитно-декоративных — не ниже 6-го класса, для твердого и анодизационного — не ниже 7-го класса.

Следует учитывать, что шероховатость поверхности после никелевого, хромового, оловянно-никелевого покрытий не изменяется, а после других покрытий снижается на 1—2 класса. Покрытия, полученные из электролитов со специальными добавками — блескообразующими, выравнивающими, могут повысить качество поверхности на 2—3 класса. Поверхность деталей,

подлежащих покрытию, не должна иметь дефектов, влияющих на защитную способность и другие функциональные свойства (пор, раковин, трещин, точечных включений, глубоких рисок, прижогов, недополированных мест). Острые углы должны быть закруглены или иметь фаски. Подготовка рабочей поверхности под покрытие варьируется в зависимости от вида наносимого покрытия. Все известные способы подготовки можно классифицировать на следующие виды: механические, химические, электрохимические, химико-механические, обработка ультразвуком.

Механические способы подготовки поверхности

Эти способы включают почти все виды холодной обработки металлов (точение, фрезерование, шлифование и др.), полирование, голтовку, пескоструйную обработку, удаление заусенцев. В современном производстве применяют гидропескоочистку, очистку влажным песком, струйную очистку наждачным порошком, карборундом различной зернистости. Гидропескоочистка позволяет получать высокую гладкость поверхности — до 10-го класса шероховатости по ГОСТ 2789-73. Для предохранения очищенной поверхности от коррозии в смесь воды с песком добавляют 2—3 % ингибитора коррозии нитрита натрия или дихромата калия или промывают в указанных растворах.

Химическое обезжиривание

Химическое обезжиривание производят органическими растворителями, моющими средствами.

Обезжиривание в органических растворителях. Для обезжиривания применяют различные органические растворители. Они хорошо растворяют жировые загрязнения как органического, так и минерального происхождения, легко удаляют толстые слои консервационных масел. Наиболее часто применяют две группы растворителей: углеводороды и хлорпроизводные углеводородов. К углеводородам относятся бензин, керосин и др. Они огнеопасны и в последние годы их заменяют другими растворителями.

В нашей стране и за рубежом широкое применение находят хлорированные углеводороды, и, прежде всего, трихлорэтилен и тетрахлорэтилен. Хлорированные углеводороды неогнеопасны, относительно устойчивы, но токсичны и требуют строгого соблюдения правил техники безопасности.

Для обезжиривания изделий из стали, медных сплавов используется фреон-30 или фреон-113 — нетоксичные, негорючие вещества. Не рекомендуется обезжиривать в фреонах изделия из цинковых сплавов, алюминия и его сплавов. Изделия из титана и его сплавов обезжиривают только в бензине или уайт-спирите при 18—25° С. Обезжиривание узлов и изделий сложной формы осуществляется в специальных установках нагретым растворителем или парами растворителя.

Обезжиривание в щелочных растворах. После обезжиривания в органических растворителях на поверхности металла всегда остается тончайшая пленка жира, оксидов и др. Поэтому детали необходимо обработать в растворах щелочей. Под действием щелочи омыляемые жиры разлагаются, образуя

мыла — растворимые в воде соли жирных кислот и глицерин. Например, омыление стеарина (составная часть жира) протекает по реакции:

$$(C_{17}H_{35}COO)_3\ C_3H_5 + 3NaOH = 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3.$$

Эффективность обезжиривающих растворов значительно повышается при введении в щелочные растворы ПАВ. К ПАВ относятся жировые мыла, синтетические моющие средства (сульфанол НП-1, сульфанол НП-3, ОП-7, ОП-10, смачиватель НБ, моющий порошок "Прогресс" и др.). Применение ПАВ типа сульфанол, ОП-7, ОП-10 ограничивают, так как они загрязняют окружающую среду. Предельно допустимые концентрации этих веществ в сточных водах — не более 5 мг/л. Однако применение ПАВ позволяет снизить стоимость растворов для обезжиривания на 40—60 %, сократить время очистки в 3—5 раз, повысить качество подготовки поверхности.

Для обезжиривания алюминия и его сплавов, цинка и других металлов, легко растворяющихся в щелочах, применяют ортофосфаты натрия (3—5 %) с добавкой 2—3 % силиката натрия, которые отличаются хорошими моющими свойствами и предотвращают разъедание металла в щелочах.

Температура щелочных растворов должна быть 60—80° С. При повышении температуры размягчаются некоторые твердые тела, а также снижается вязкость жиров, что облегчает обезжиривание. Перемешивание ускоряет удаление жиров с поверхности, способствует разрыву сплошной пленки загрязнений.

На обезжиривание влияет жесткость воды. Большая жесткость - воды ухудшает обезжиривание, ослабляя эффективность раствора благодаря коагулированию известковых и магниевых мыл, прилипающих к обезжириваемым предметам в виде трудно удаляемой пленки. Это вредное действие жесткой воды можно предотвратить применением синтетических ПАВ, не образующих известковых и магниевых солей, а также путем добавления смягчителей, например полифосфатов.

Продолжительность процесса обезжиривания — от 3 до 20 мин в зависимости от качества и рода загрязнений.

Примерный состав щелочных растворов (г/л) и режимы обезжиривания для изделий из стали различных марок: NaOH (5—50), $Na_3P0_4 \cdot 12H_20$ (15—70), Na_2CO_3 (15—35), синтаном ДС-10 (3— 5), температура раствора 60—80° С, продолжительность обработки — 2-20 мин. Для алюминия и его сплавов: NaOH (8—12), $Na_3P0_4 \cdot 12H_2O$ (20—50), Na_2Si0_3 (25—30), температура раствора — 40-70° С, продолжительность обработки — 3-10 мин. Обезжиривание проводят в ванных с перемешиванием раствора или в специальных автоматах и моечных машинах.

Электрохимическое обезжиривание

Особым видом щелочного обезжиривания является обезжиривание венской известью, которое связано с механическим воздействием на обрабатываемую поверхность и относится к очень эффективным очистительным опе-

рациям. Для этой цели применяют тонкомолотый доломит ($CaCO_3$, $MgC0_3$) или готовят смесь из CaO и MgO как 10:1, которую разводят небольшим количеством воды до состояния жидкой кашицы, «затем с помощью тряпки, кисти обтирают поверхность начерно очищенных деталей **и** тщательно промывают. Однако обезжиривание венской известью — трудоемкая операция и применяется тогда, когда предъявляются высокие требования к чистоте обработки в мелкосерийном производстве.

Электрохимическое обезжиривание в щелочных растворах протекает быстрее, чем химическое. Чаще используют катодное обезжиривание, хотя в отдельных случаях применяют и анодное. В качестве электролитов могут быть те же растворы, что и при химическом обезжиривании. Механизм электрохимического обезжиривания сводится в основном к эмульгированию жиров выделяющимся водородом или кислородом. При поляризации металла током 3— 10 А/дм^2 и температуре раствора 60—80° С ослабевают силы адгезии масляной пленки к металлу и продолжительность процесса уменьшается в несколько раз, чем при химическом обезжиривании.

При катодном обезжиривании возможно наводороживание металла и появление водородной хрупкости, а также восстановление ионов металлов, накопившихся в электролите. С целью удаления водорода и образовавшихся пленок металлов рекомендуется перед окончанием процесса обезжиривания в течение примерно 0,5 мин поляризовать изделия анодно. Анодное обезжиривание не имеет указанных выше недостатков, но механический эффект его вдвое меньше, чем при катодном обезжиривании. Кроме того, металл при анодном обезжиривании растворяется, вследствие чего некоторые металлы, например цинк, латунь, нельзя очищать этим способом. Сталь можно очищать как катодным, так и анодном способом.

Решающим фактором при электрохимическом обезжиривании является время, в течение которого должно быть получено необходимое качество поверхности. Учитывая возможность появления водородной хрупкости, обезжиривание должно продолжаться не более 3 мин.

После обезжиривания в щелочных растворах изделия необходимо тщательно промыть горячей водой, затем холодной, так как любые остатки раствора обезжиривания могут затруднять последующие операции, загрязнять другие растворы или способствовать корродированию изделий.

Химическое травление

Удаление оксидов с поверхности изделий — это важнейшая операция подготовки поверхности перед нанесением гальванических покрытий: она осуществляется по-разному в зависимости от природы металла и условий образования оксида.

Оксидные пленки на металле имеют сложный состав. Обычно на наружной стороне расположены высшие оксиды, ближе к основному металлу — низшие. Так, на железе и сталях верхний слой состоит в основном из оксида железа Fe_30_4, промежуточный более толстый — из закиси FeO и окиси железа Fe_20_3, непосредственно примыкающий к основному металлу — из за-

киси железа FeO. Оксидные пленки на других металлах с переменными степенями окисления располагаются примерно так же, как и на железе.

Для удаления оксидов с железа и низколегированных сталей используют серную и соляную кислоты. При растворении в серной кислоте железа (стали) химическая реакция протекает по следующим уравнениям:

(1)$FeO + H_2S0_4 = FeS0_4 + H_20$;

(2)$Fe_20_3 + 3H_2S0_4 = Fe_2(S0_4)_3 + 3H_20$;

(3)$Fe_30_4 + 4H_2S0_4 = FeS0_4 + Fe_2(S0_4)_3 + 4H_20$;

(4)$Fe + H_2S0_4 = FeS0_4 + H_2$.

Скорость реакции (2) и особенно (3) очень мала, так как Fe_20_3 и Fe_30_4 плохо растворяются в кислотах. В этом случае травлению способствует водород, выделяющийся при растворении железа (реакция 4), который восстанавливает оксиды. Кроме того, пузырьки газа механически отделяют разрыхленные слои окалины. Реакция (4) является нежелательной, приводит к появлению хрупкости за счет включения выделяющегося водорода.

Растворение оксидной пленки на металле происходит за счет работы коррозионного гальванического элемента в щелевом пространстве под пленкой окалины, за счет химического растворения окалины с внешней и внутренней поверхности, кроме того, имеет место механическое отделение окалины газообразным водородом.

При травлении в серной кислоте значительная часть окалины удаляется механическим воздействием газообразного водорода, образующегося за счет химического растворения металла. При травлении в соляной кислоте превалирующим процессом является химическое растворение оксидов, происходящее на внутренней и внешней поверхности окалины. Объясняется это высокой адсорбционной способностью ионов хлора, при этом ионы хлора вытесняют ионы кислорода из узлов кристаллической решетки оксидов и образуются хорошо растворимые хлориды металла. Вследствие этого скорость растворения в соляной кислоте больше, чем в серной (табл.5).

Таблица 5

Скорость растворения окалины в растворах HC1 и H_2S0_4

Концентрация кислоты, %	Скорость растворения, г/ч	
	В соляной кислоте	В серной кислоте
5	0,035	0,035
10	0,290	0,039
15	1,510	0,0562

Из приведенных в табл. 5 данных следует, что при одинаковых условиях в 10 %-ном растворе HC1 скорость растворения примерно в 10 раз больше, а в 15 %-ном — почти в 27 раз больше, чем в таких же растворах H_2S0_4. В соляной кислоте потери металла (подтравливание) меньше, так как большая часть окалины удаляется за счет непосредственного растворения оксида. Травление окалины происходит с большой скоростью и меньшим наводороживакисм основного металла, что также, по-видимому, обусловлено адсорбцией СГ-ионов, благодаря чему атомарный водород в меньшей мере адсорби-

руется на поверхности металла и в меньшем количестве проникает в металл. Однако, несмотря на несомненное преимущество соляной кислоты, ее практическое использование ограничено из-за высокой токсичности испарений хлористого водорода, трудностей хранения и транспортировки и более высокой стоимости, чем серной кислоты.

Для ускорения процесса травления в раствор H_2S0_4 (15—18 *%)* вводят 0,05—2 г/л HCl.

Травление черных металлов в растворах кислот вызывает растравливание основного металла и наводороживание поверхности. Последнее существенно ухудшает механические свойства обрабатываемых деталей.

Для предотвращения таких изменений в раствор указанных кислот добавляют ПАВ, называемые ингибиторами травления, которые, не влияя на скорость растворения оксидов железа, способствуют замедлению или прекращению растворения металлического железа. Ингибиторами, применяемыми в производстве, служат, главным образом, органические вещества или их смеси, например алифатические амины, производные ароматических и гетероциклических соединений, уротропин и др. Большое распространение получили ингибиторы: ЧМ (хинолиновые основания); ПБ-5 —продукт конденсации анилина с уротороином, КПИ-1 и И-1 — высшие пиридиновые основания (смесь), катапин, синтанол ДС-10 и др.

После травления, особенно в серной кислоте, на поверхности стальных изделий часто остается темный порошкообразный налет, который состоит в основном из Fe_30_4 на низкоуглеродистых сталях и цементита Fe_3C —на высокоуглеродистых. Для удаления травильного шлама применяют химическую обработку деталей в азотной и хромовой кислотах или электрохимическую обработку на аноде в 10 %-ном растворе NaOH при анодной плотности тока 1 А/дм^2 в течение нескольких минут.

Травление высоколегированных стальных сплавов

Стали, высоколегированные хромом, никелем и другими металлами, а также кремнистые стали требуют для травления применения смеси разных кислот. Например, на практике для травления хромовых и хромово-никелевых сталей часто применяют водный раствор, содержащий HC1 (13 %), H_2S0_4 (4 %> и $HN0_3$ (9 %). Рабочая температура — до 85° С. В некоторых случаях выгодно заменять серную кислоту фосфорной.

В настоящее время для травления хромово-никелевых сталей и легированных молибденом в смесь указанных выше кислот добавляют плавиковую кислоту. Благодаря этому получается более чистая и ровная поверхность. Преимуществом раствора с плавиковой кислотой является то, что травление идет довольно быстро без подогрева. Для травления хромово-никелевых сталей применяют раствор, содержащий H_2S0_4 (10 %), HF (10 %), $HN0_3$ (40 %). В этой смеси продолжительность травления при комнатной температуре составляет 30—45 мин.

Раствор, содержащий сернокислое железо и плавиковую кислоту в разных соотношениях, относительно быстро удаляет окалину при температуре

70—80°С и при этом совершенно не действует на поверхность металла.

Травление цветных металлов

При термической обработке меди и ее сплавов поверхность окисляется так же, как и при обработке стал». Медь темнеет при температуре 80°С, на ее поверхности образуется закись Cu_2O, при более высоких температурах (200°С и выше) окалина будет состоять из смеси Cu_20 и CuO.

Окалина на латуни преимущественно содержит оксид цинка. Для окончательной отделки изделий, а также для нанесения покрытий из другого металла или сплава окалину необходимо удалить. Составы и условия травления цветных металлов приводятся в ГОСТ 9.305.84, с.11,12.

Для травления меди и ее сплавов обычно применяют концентрированные кислоты (HNO_3, H_2S0_4, HC1, H_3PO_4) или их смеси. Если окалина содержит большое количество закиси меди Cu_20, то в раствор для травления добавляют окислитель, например CrO_3 или $К_2Сг_20_7$ (50 г/л). Если изделия из меди и ее сплавов покрыты толстым слоем оксидов (окалины), то их предварительно травят в 10— 15 %-ном растворе H_2S0_4 при 50—60° С.

Перед некоторыми операциями отделки изделий из алюминия и его сплавов необходимо удалить химические загрязнения с поверхности. Для этой цели чаще всего проводят травление в щелочных растворах, оно действует быстрее, эффективнее, чем травление в кислых растворах, и, как правило, не требует предварительного обезжиривания поверхности. Травление обычно проводят в 10-20 %-ном растворе при температуре 50-80°С, продолжительность травления — не более 2 мин.

После травления алюминиевых сплавов, содержащих медь, никель, марганец, кремний и другие присадки, на поверхности изделий появляется темная пленка. Для осветления поверхности перед следующими операциями отделки или для того, чтобы изделие имело хороший вид, применяют растворы для осветления (азотную кислоту 1:1). Изделия выдерживают в растворе несколько секунд.

Для травления магния и его сплавов применяют раствор хромовой кислоты (15 %) при температуре 90—100°С, время травления — 1-5 мин, при этом практически растворяется только оксид магния, в то время как на сам металл этот раствор не действует.

Электрохимическое травление

В большинстве случаев очистка поверхности изделий от оксидов достигается быстрее электрохимическим способом, чем при химическом травлении. Преимущество электрохимического метода травления перед химическим заключается еще и в том, что этот способ часто дает хорошие результаты в тех случаях, когда применение химического состава вообще затруднено или невозможно. При химическом травлении, например, нержавеющих сталей, необходимо использовать концентрированные растворы азотной и соляной кислот, пары которых вредны для работающих, тогда как при электрохимическом травлении можно применять слабые растворы серной и соляной

кислот или подкисленные растворы их солей. При электрохимическом методе расходуется меньшее количество кислоты.

Электрохимическое травление можно проводить как на аноде, так и на катоде. При анодном травлении происходят электрохимическое растворение металла изделия и механический отрыв оксидов выделяющимися пузырьками кислорода. В качестве катодов используют свинец. При катодном травлении происходят восстановление и механический отрыв оксидов бурно выделяющимися пузырьками водорода. Наилучшие результаты при катодном травлении дают электролиты, содержащие одновременно серную и соляную кислоты. Анодами при катодном травлении служат свинец, сплав свинца с 6—10 % сурьмы или кремниевый чугун (20—24%). Плотность тока при анодном и катодном травлении — от 50 А/дм и выше. Выбор метода электрохимического травления определяется природой металла и его оксидов, состоянием поверхности и его следующей обработкой.

Для анодного травления стальных изделий несложного профиля могут быть использованы растворы примерно следующего состава (г/л):

1. H_2SO_4 — 200-500;
2. $FeS0_4$-$7H_20$ — 200-300, NaCl — 50-60, H_2SO_4 — 5-10;
3. $FeCl_3$-$4H_20$ — 150, NaCl —50, HC1(конц.) — 5-10.

Температура электролита — 20—50° С. Плотность тока — от 50 до 100 А/дм^2, время обработки — несколько секунд.

Катодное травление применяют, главным образом, для удаления окалины с поверхности изделий, подвергнутых термической обработке и закалке в масле. После такой обработки изделия покрыты толстым слоем окалины и включением (в порах окалины) полимеризованного масла. Очистка таких изделий от окалины химическим травлением занимает много времени и ухудшает качество металла (металл становится хрупким).

В последние годы взамен импортного состава для обезжиривания («Эмбрин», Италия) разработан состав «Элва», состоящий из смеси аминоактивных и неиогенных ПАВ, биологически мягких и безвредных. Состав раствора для обезжиривания (г/л): NaOH — 20-50, Na_2CO_3 — 25-50, Na_2Si0_3 — 10-20, «Элва» — 0,05-0,1 мл/л — для химического обезжиривания и 0,3-0,8 — для электрохимического, температура раствора — 70-80° С, плотность тока — 1,5 А/дм^2.

Подготовка поверхности цветных металлов под электролитическое покрытие

Нанесение покрытий на цветные металлы и сплавы представляет определенные трудности из-за наличия на их поверхности оксидных пленок, препятствующих хорошей адгезии покрытия с основой. Поэтому нанесение гальванических покрытий на изделия из таких металлов, как цинк, алюминий, магний, титан и их сплавы, связано со специфическим способом подготовки поверхности, при котором удаляются оксидные пленки и предупреждается вторичное их образование. Изделия из алюминия перед нанесением покрытий проходят обычную подготовку (обезжиривание в органическом

растворителе, обезжиривание химическое, травление и осветление).

Химическое обезжиривание рекомендуется проводить в растворе следующего состава (г/л):

$Na_3P0_412H_20$	20-50
NaOH	8-12
Стекло натриевое жидкое Na_2Si0_3	25-35
Температура	60-70° С
Время обезжиривания	5-10 мин.

Осветление деталей из алюминия и его деформируемых сплавов выполняется в растворе следующего состава (г/л):

$HN0_3$	300-400
Температура	15-30 °С
Продолжительность	1-2 мин.

Для осветления деталей из кремнистых литейных алюминиевых сплавов применяют раствор состава (г/л):

$HN0_3$	450-650
HF	80-120
Температура	15-30° С
Продолжительность	0,2-1,0 мин.

Травление деталей производится в растворе состава (г/л) :

NaOH	80-100
Температура	45-50° С
Время травления	0,5-2 мин.

Гальваническое покрытие цветных металлов

Специальная подготовка деталей из алюминия и его сплавов включает операцию нанесения подслоя цинка или сплава цинк— никель контактным или электрохимическим путем.

Наиболее распространенным и технологичным является метод контактного осаждения цинка (цинкатная обработка). Для этой цели применяют растворы следующего состава (г/л):

ZnO	60-70
NaOH	250-420
Температура	18-25° С
Продолжительность для А1 и его сплавов с Si	10 с.
Продолжительность для А1 и его сплавов с Си	1-5 с.

Находит применение раствор другого состава (г/л):

ZnO	70-100

NaOH	400-525
$FeCl_3$	1-2
Калий натрий виннокислый	10-15
Температура	18-25° С

Продолжительность обработки 0,25—4,0 мин. Во втором растворе цинковые покрытия образуются более плотными, компактными. Для формирования цинк-никелевых пленок на сплаве типа дюралюминий, силумин и сплава Al—Mg разработан процесс Лимеда — Al состава (г/л):

$ZnBF_4$	40-80
$NaBF_4$	100-250
NH_4BF_4	5-10

Изделия выдерживают в растворе сначала без тока, затем дают импульс тока. После цинкатной или никель-цинкатной обработки на изделия наносят гальваническое покрытие меди из цианистого электролита. Толщина слоя меди — 1,5-2,5 мкм. При необходимости нанесения более толстых слоев меди дополнительное осаждение проводят из пирофосфатного или сернокислого электролита. По слою меди возможно осаждение других металлов.

Защитные металлические покрытия

Металлические покрытия используются в технике для защиты от коррозии разнообразных изделий и деталей машин, приборов, транспортных средств и т.д. Высокая надежность машин и продление срока их эксплуатации зависят от правильного выбора защитного покрытия. Для этого необходимо детально знать свойства и основные характеристики защитных покрытий, получаемых тем или иным методом, технологию отдельных процессов защиты поверхности, характер коррозионной среды, в которой будут эксплуатироваться.

Следовательно, выбор подходящего способа защиты изделий требует знания теоретических основ коррозии, главных видов возможных коррозионных разрушений, внешних влияний, которые могут ускорить или замедлить коррозию (например, температурный режим, степень загрязнения атмосферы промышленными газами, влажность и др.), факторов коррозионной среды, которые являются в данном случае решающими.

Защитное покрытие может защищать металл от воздействий коррозионной среды механически, электрохимически и химически.

При механическом защитном действии покрытие предотвращает непосредственное соприкосновение металла с коррозионной средой. Основное условие здесь — стойкость защитного покрытия по отношению к данной коррозионной среде и отсутствие пор.

Для металлических покрытий это условие выполняется, если металл покрытия выбирается более электрохимически благородным (с более положительным потенциалом), чем основной металл. Такие металлические покрытия получили название катодных. Катодное покрытие надежно защищает основной материал от коррозии, если в нем отсутствуют сквозные поры. При нарушении сплошности покрытия будет разрушаться основной металл, так

как при этом возникает гальванический элемент, где основной металл является анодом, а изделие — катодом. По отношению к стали катодными будут покрытия из меди, серебра, золота, олова, никеля и др. Например, на стали с покрытием из олова в условиях атмосферной коррозии и при наличии в нем пор, дефектов будут протекать следующие процессы (рис. 14,а):

на аноде: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e}$;

на катоде: Sn: $2H_20 + 0_2 = 40H^- + 2\bar{e}$.

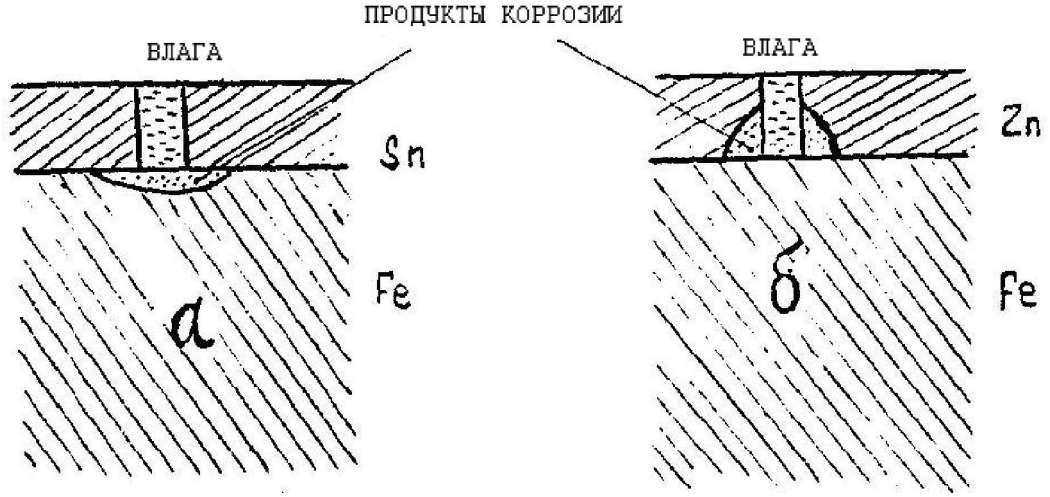


Рис. 14. Металлические покрытия на железе: а – катодное; б – анодное.

Продуктом коррозии будет $Fe(OH)_2$, которое под действием влаги, воздуха и кислорода в конечном итоге превращается в ржавчину.

При электрохимическом защитном действии для покрытия выбирается такой металл, который в соответствующей среде имел бы электроотрицательный потенциал относительно металла изделия и являлся бы анодом. Металлические покрытия, которые в коррозионной паре по отношению к основному металлу выступают в качестве анода, получили название анодных покрытий. Схема коррозионного процесса с анодным цинковым покрытием на стальной основе, имеющим сквозные дефекты (поры, царапины), в условиях влажной атмосферной коррозии представлена на рис. 14, б. На аноде протекает процесс:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}.$$

На катоде (Fe) восстанавливается кислород, содержащийся в пленке влаги:

$$0_2 + 2H_20 \rightarrow 40H^- + 4\bar{e}.$$

Протекание коррозионного процесса по такой схеме не приводит к разрушению основного металла до тех пор, пока сохраняется цинковое покрытие. Анодный характер цинка по отношению к стали обусловливает возможность защиты оголенных участков поверхности изделия, отстоящих на некотором расстоянии от покрытия (несколько миллиметров). Защитные свойства анодных покрытий зависят от толщины: чем больше толщина, тем более длительное время они могут защищать изделия от коррозии.

На основе анализа опыта нанесения и эксплуатации покрытий были установлены факторы, оказывающие влияние на их защитную способность: метод нанесения Хп1, технология нанесения Хп2, стойкость к воздействующим факторам Хп3 (химическая, микробиологическая, коррозионная), толщина покрытия Хп4, равномерность распределения покрытия по поверхности деталей Хп5, шероховатость поверхности Хп6, характер дополнительной обработки Хп7, конструктивные особенности узла Хп8, эксплуатационные особенности изделия Хп9.

На рис. 15 приведена гистограмма рангов факторов, определяющих защитную способность покрытия. В группу наиболее значимых факторов входят равномерность распределения покрытий по поверхности детали, толщина покрытия, технология нанесения. Остальные факторы распределились в такой последовательности: стойкость к воздействующим средам, дополнительная обработка поверхности, шероховатость поверхности, эксплуатационные особенности, конструктивные особенности. Высота колонки ранга пропорциональна его влиянию на защитную способность покрытия.

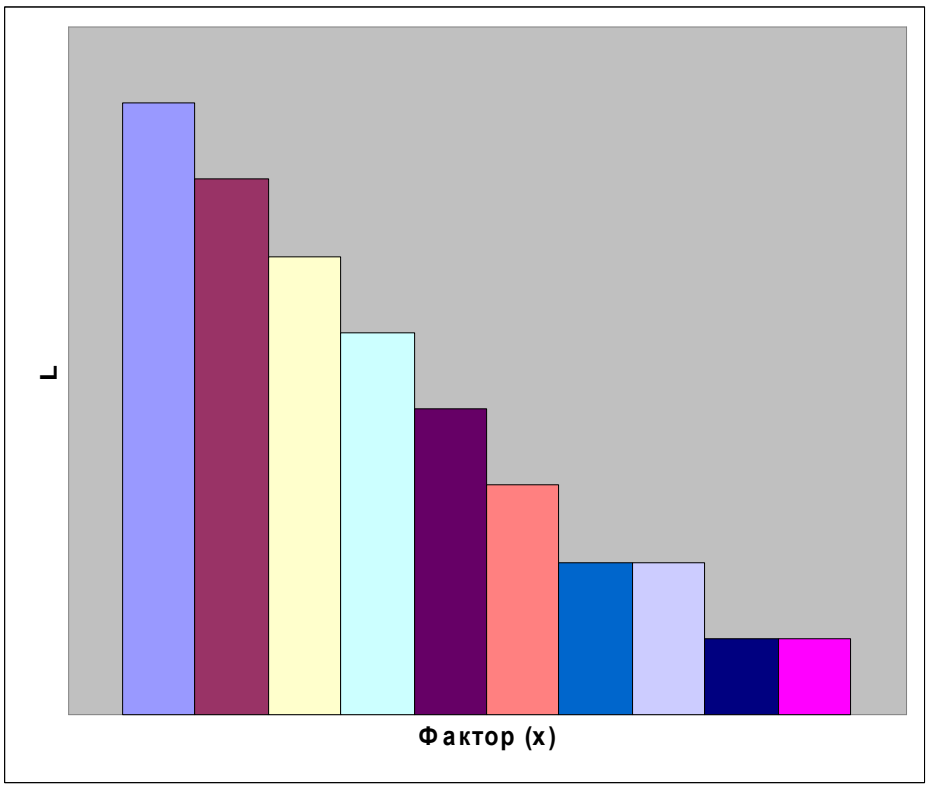


Рис. 15. Гистограмма рангов, определяющих защитную способность.
α – коэффициент, пропорциональный влиянию данного фактора (X) на защитную способность покрытия.

Контроль качества защитных покрытий представляет одну из важных и сложных задач в проблеме защиты машин от коррозии. Современные методы защиты требуют комплекса сведений о технических возможностях гальванического производства, о конструктивных особенностях узлов машин в условиях эксплуатации. Использование ЭВМ и создание системы

автоматического управления качеством защитных покрытий (АСУ КПЗ) позволит в каждом конкретном случае осуществить выбор пути совершенствования метода защиты металлоконструкций.

Наиболее широкое применение для защиты стальных изделий от коррозии нашли цинковые и кадмиевые покрытия — электрохимическая защита стальных изделий от коррозии.

Электролитическое цинкование

Цинкование относится к наиболее распространенным процессам электрохимической обработки поверхностей стальных изделий. Это объясняется прежде всего тем, что цинковые покрытия в атмосферных условиях и пресной воде (до 60° С) являются анодными по отношению к черным металлам (E° = -0,76 В) и защищают их электрохимически. Беспористость цинковых покрытий не является обязательным условием для тех деталей, которые находятся при низкой или нормальной температуре воды (при температуре выше 60°С цинк по отношению к стали становится катодом) или атмосферном воздействии. Цинковые покрытия в промышленной атмосфере, загрязненной газами SO_2, CO_2, более устойчивы, чем кадмиевые, что объясняется меньшей растворимостью продуктов коррозии цинка. Цинковые покрытия нестойки в среде, насыщенной морскими испарениями, в кислой среде с pH < 5 и щелочной среде с pH ~ 12.

Защитное действие цинкового покрытия резко ослабляется в атмосфере, содержащей органические вещества (олифы, масла, синтетические смолы и др.).

Хорошо защищают цинковые покрытия стальные изделия (например, насосы, бензопроводы) от коррозионного действия бензина и других серосодержащих жидкостей.

Цвет покрытий без дополнительной обработки серебристо-белый или светло-серый. Однако цинковые покрытия могут быть получены блестящими из электролитов, содержащих специальные блескообразующие добавки. Как правило, блестящие покрытия более коррозионно-стойкие. Цинковые покрытия характеризуются хорошим сцеплением с основным металлом, хорошо выдерживают гибку, развальцовку, плохо — запрессовку, не стойки при работе на трение.

Микротвердость покрытий — в среднем 50-60 кгс/мм^2, удельное электрическое сопротивление — 5,75-10^{-6} Ом·см. Защитные свойства цинка проявляются тем продолжительнее, чем больше толщина покрытия.

Толщина цинковых покрытий, необходимая для защиты изделия от коррозии, зависит от материала и характера обработки покрываемых изделий, назначения, условий эксплуатации, хранения изделий и колеблется в довольно широких пределах (от 5 до 50 мкм).

Цинковые покрытия могут быть получены различными методами: горячим (из расплава), напылением, диффузионным насыщением и электрохимическим. На рис. 16 представлены результаты коррозионных испытаний цинковых покрытий, нанесенных различными методами. Эти данные свидетель-

ствуют о том, что электролитические покрытия более коррозионностойки, что обусловлено более высокой степенью чистоты, мелкокристаллической структурой, большей пластичностью, лучшей адгезией покрытия, более равномерной толщиной. Экономия металла при электролитическом способе по сравнению с горячим составляет 50 % и более.

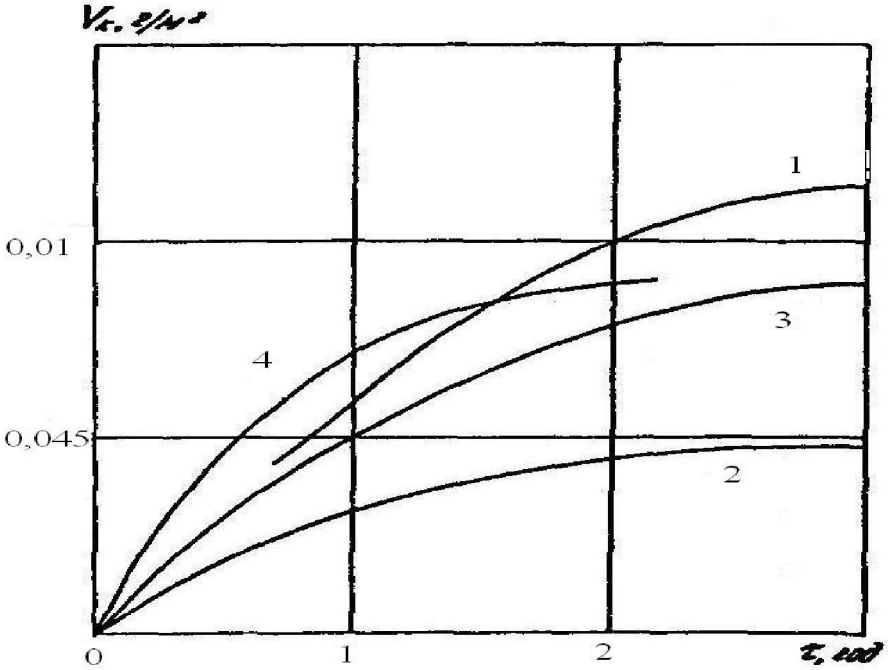


Рис. 16. Кривые атмосферной коррозии цинковых покрытий, полученных способами: 1 – горячим; 2 – электрохимическим; 3 - напылением; 4 - диффузионным.

Цинковые покрытия осаждают в основном из двух типов электролитов: а) из растворов, в которых цинк находится в виде гидратированных катионов цинка; б) из растворов, в которых цинк находится преимущественно в виде комплексных анионов. К первой группе относятся сернокислые, борфтористоводородные электролиты, ко второй — комплексные цианистые, цинкатные, пирофосфатные и другие электролиты. Наиболее важное значение имеют цианистые и кислые электролиты. От природы и состава электролита зависят качество катодных осадков и скорость осаждения. Так, качество осадков и скорость осаждения в значительной степени определяются характером и степенью изменения катодных потенциалов, поэтому для сравнительной оценки электролитов цинкования (как и для других видов) лучше всего исходить из относительного расположения поляризационных i_K — $E_к$ кривых (рис. 17). Чем существеннее изменяется катодная поляризация, тем более мелкозернистые и равномерные по толщине покрытия осаждаются на катоде.

В кислых электролитах (сернокислый, борфтористоводородный) без Специальных добавок катодная поляризация сравнительно невелика (см. рис. 17, кривая 1). Осадки из таких электролитов осаждаются удовлетворительного качества, но менее равномерные по толщине, чем из цианистых и других комплексных электролитов. Однако допустимая плотность тока и скорость процесса в кислых электролитах может быть значительно выше, чем в ком-

плексных.

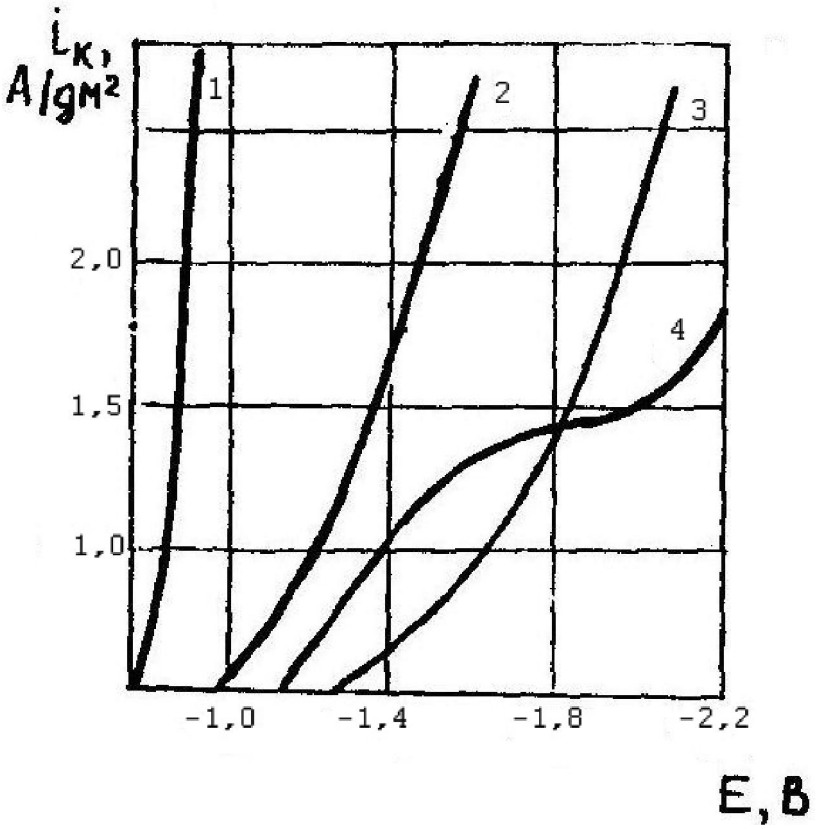


Рис 17. Относительное расположение поляризационных кривых при электроосаждении цинка из различных электролитов: 1 – сернокислом; 2 – аммиакатном; 3 – цианистом; 4 – цинкатном.

На рис. 18 представлена зависимость выхода цинка по току из различных электролитов. В сернокислых и аммиакатных электролитах выход цинка по току достигает 94— 96 % и незначительно зависит от плотности тока. В цианистых электролитах при i_K = 1 А/дм^2 ВТ = - 80 % и резко падает при увеличении плотности тока (кривая 3).

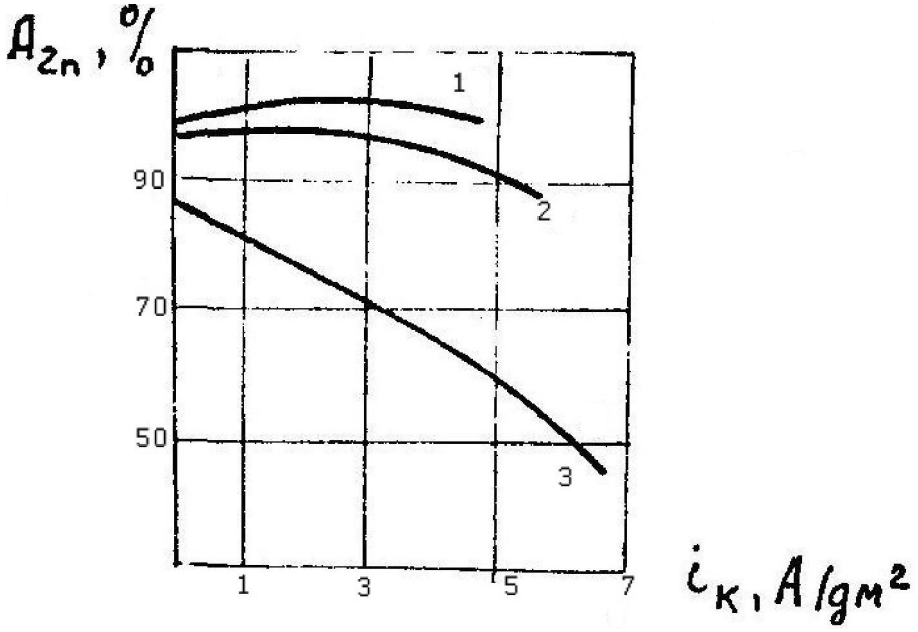


Рис. 18. Зависимость выхода по току цинка от плотности тока в электролитах цинкования: 1 – сернокислом; 2 – аммиакатном; 3 – цианистом.

Важнейшей характеристикой электролитов является рассеивающая способность. Сравнивая рассеивающую способность некоторых электролитов цинкования, их можно расположить в ряд по мере убывания ее величины: щелочно-цианистые (i_K = 0,5-30 А/дм^2, t = 25°С), цинкатные с добавкой полиэтиленимина или полиэтиленполиамина (i_K = 0,5-10 А/дм^2, t = 20-50°С), пирофосфатный (при pH = 8,3 и 50°С), хлористоаммонийный с диспергатором НФ (pH = 4,5,i_K = 1-3 А/дм^2, t = 20°С), полиэтиленполиаминовый (i_K = 0,5-3 А/дм^2, t = 25°С), борфтористоводородный с добавкой тиокарбамида и ОП-10 (при 25°С i_K = до 4-5 А/дм^2),сернокислый с добавкой декстрина (при 25°С i_K = 1-2 А/дм^2).

Разработаны сернокислые электролиты, содержащие в качестве буферной добавки карбоновые кислоты (α-аминопропионовую, янтарную и лимонную), обладающие более высокой рассеивающей способностью, чем сернокислые электролиты, с буферной добавкой сульфата алюминия.

Аноды для цинкования в кислых электролитах целесообразнее изготовлять не из чистого цинка, а с примесью магния (0,05-0,2 %) и кальция (0,25-1 *%).* Аноды такого состава в меньшей степени образуют шлам и растворяются с малым выходом по току, благодаря чему электролит более устойчив.

Примеры составов электролитов (г/л), которые применяются в настоящее время в промышленности:

1.Сернокислый цинк — 200-300
Сернокислый натрий —50-100
Сернокислый алюминий — 30
Декстрин — 10-12 pH — 3,8-4,4, t — 18-25°С
Аноды — цинк + 0,5 *%* алюминия.
2.Оксид цинка— 20-40

Цианистый натрий — 80-120
Гидроксид натрия — 70-90

pH — 2,5-5, i_K — 3-4 А/дм^2, t – 18-40° С. Блестящие цинковые покрытия получают введением в обычные цианистые электролиты (например, электролит 2) блескообразующих добавок БЦ-1, БЦ-2, БЦУ, представляющих собой водные растворы определенных композиций блескообразователей. Для получения зеркально-блестящих покрытий разработан электролит Ликонда НЦ. Блеск цинковых покрытий достигается введением в хлористо-аммонийный электролит цинкования определенных стабильных блескообразующих добавок.

При цинковании, особенно из цианистых электролитов, происходит наводороживание деталей, при этом предел выносливости при изгибе снижается тем значительнее, чем выше прочностные характеристики стали.

Для повышения коррозионной стойкости цинковые покрытия подвергают дополнительной обработке в пассивирующих растворах (хроматированию) или фосфатированию.

Для химического пассирования цинковых покрытий рекомендовано большое количество различных составов, все они содержат в качестве основного компонента хромовый ангидрид CrO_3 — очень токсичное вещество, концентрация его может изменяться в широких пределах — от 25 до 200 г/л и выше. С целью меньшего загрязнения сточных вод целесообразно использовать растворы с меньшей концентрацией CrO_3. Одним из оптимальных составов, предусматривающих одновременное осветление, является следующий раствор (г/л): $Cr0_3$ — 100, H_2S0_4 — 1-3, $HN0_3$ — 70, температура — 20-25°С, продолжительность — 2-3 с. После хроматирования и промывки деталей необходимо оберегать их от механических повреждений в течение 24 ч (период упрочения пленки).

Цвет хроматированного покрытия может изменяться в зависимости от условий хроматирования от бесцветного до золотосто-желтого с радужным оттенком. Для декоративных и специальных целей применяют хроматирование с получением пассивных пленок других цветов (бесцветный, черный, голубой). Цинковые покрытия без последующей дополнительной обработки применяют в ограниченных случаях: при необходимости последующей пайки, сохранения электропроводности, при частичной запрессовке в пластмассы.

Кадмирование

Кадмиевые покрытия защищают от коррозии детали из высокопрочных и пружинных сталей, работающие до температуры 250°С и эксплуатируемые в условиях морского и тропического климата. Кадмирование применяется в целях предупреждения контактной коррозии алюминиевых и магниевых сплавов. Кадмий — пластичный металл, по своим химическим свойствам весьма близок к цинку, но, в отличие от него, нерастворим в щелочах. Стандартный потенциал равен -0,403 В, близок к потенциалу железа, поэтому в различных условиях эксплуатации кадмиевые покрытия, подобно цинковым,

могут защищать от коррозии электрохимически (как анодные покрытия). Кадмиевые покрытия создают более эффективную защиту, чем цинковые, в растворах, содержащих хлоридные ионы, в условиях воздействия солевых брызг, тумана.

Кадмий быстро разрушается при контакте с изделиями из пластмасс, изделиями, содержащими олифу, покрытия из смазочных материалов. В некоторых средах, в частности в пресной воде и ее парах, кадмиевое покрытие является катодным.

Цвет кадмиевого покрытия без дополнительной обработки светло-серый или серебристо-белый с голубоватым оттенком. Покрытие характеризуется прочным сцеплением с основным металлом, высокой пластичностью и эластичностью при развальцовке, штамповке, протяжке, высокими антифрикционными свойствами, способностью к пайке.

Микротвердость покрытия — 35-50 кгс/мм^2, удельное сопротивление — 10,98 10^{-6} Ом·см. При выборе защитного покрытия следует учитывать дефицитность кадмия и использовать его только в тех случаях, когда применение цинковых покрытий недопустимо. Следует также знать, что кадмий и его соединения токсичны.

Для кадмирования наибольшее распространение получили цианистые электролиты. Реже применяют кислые электролиты (сернокислые, хлоридные, борфтористоводородные). Цианистые электролиты обладают очень высокой рассеивающей и кроющей способностью, поэтому их применяют для нанесения защитного покрытия на изделиях сложного профиля. Недостаток этих электролитов — высокая токсичность и некоторая нестабильность вследствие накопления карбонатов и пассивации анодов.

Кислые электролиты обычно применяют для кадмирования изделий несложной конфигурации. Основным недостатком этих электролитов является низкая рассеивающая способность.

Для кадмирования деталей типа пружин, деталей с цементированной поверхностью применяют аммонийно-хлоридный электролит состава (г/л):

Хлористый кадмий — 40-50
Хлористый аммоний — 200-280
Хлористый натрий — 30-40
Тиомочевина — 7-10
Столярный клей или желатин — 1-2
pH — 4,0—4,5, температура — 20-40° С, катодная плотность тока — 0,5-1,0 А/дм^2.

Для повышения свойств кадмиевых покрытий производят их пассивирование в растворах хромовой кислоты или ее солей.

При электроосаждении кадмия, особенно из цианистых электролитов, основной металл наводороживается, при этом ухудшаются его физико-механические свойства. Количество поглощенного водорода зависит от состава электролита, режима электролиза, качества подготовки поверхности и др.

Введение в электролит кадмирования определенных органических со-

единений (уротропина, полиэтиленгликоля и др.), солей титана приводит к снижению поглощенного осадком водорода.

Для устранения наводороживания изделия после нанесения покрытия подвергаются термической обработке при температуре 150-200°С в течение 1-2 ч.

Защитно-декоративные металлические покрытия

Ряд металлических покрытий многие десятилетия используют как защитно-декоративные. К ним относятся в первую очередь хромовые, никелевые и комбинированные (многослойные) покрытия на их основе, а также покрытия драгоценными металлами: серебром, золотом и их сплавами. В последние годы рекомендуется применять и другие металлы и сплавы, которые можно получать блестящими и коррозионно-стойкими, например блестящие цинковые покрытия, из сплава олово — никель вместо никелевых.

Важнейшим свойством декоративных покрытий является высокая степень блеска в сочетании с достаточной коррозионной стойкостью. Применение для защитно-декоративных целей покрытий, полученных блестящими в процессе электролиза, является одним из эффективных путей экономии цветных металлов (экономия может достигнуть 20 % и более от массы осаждаемого металла) и сокращения трудозатрат за счет устранения операции механического полирования.

Одним из современных и эффективных методов получения защитно-декоративных зеркально-блестящих покрытий является электролитическое нанесение многослойных покрытий медь-никель-хром. Все эти металлы могут быть получены блестящими из специальных электролитов, содержащих блескообразующие и выравнивающие добавки.

Электролитическое меднение

Медные покрытия как самостоятельные для защитных и защитно-декоративных целей не применяются, так как медь — малоактивный металл ($E° = +0{,}34$ В) и по отношению к стали и другим электроотрицательным металлам является катодным покрытием и будет ускорять разрушение основного металла. Кроме того, медь на воздухе при наличии влаги, H_2S, SO_2, CO_2 легко окисляется и ее поверхность покрывается соединениями меди $(CuOH)_2C0_3$— зеленого цвета, CuS — черного. Однако медные покрытия широко используются в качестве подслоя при нанесении комбинированных защитно-декоративных покрытий.

Для электролитического осаждения меди рекомендовано большое количество электролитов, которые принято подразделять на две группы: простые (кислые) и комплексные. К простым электролитам относятся сернокислые, борфтористоводородные, сульфаминовые, хлористые, нитратные и др. Осадки меди из таких электролитов имеют крупнокристаллическую структуру, что объясняется малой величиной катодной поляризации (50-60 мВ) при разряде ионов $Си^{2+}$. Электроосаждение меди из указанных выше электролитов происходит с высоким выходом по току. Однако им присущи существенные недостатки, такие как низкая рассеивающая способность, невозможность не-

посредственного меднения стали, цинковых сплавов и других более отрицательных, чем медь, металлов. По этой причине меднение более отрицательных металлов из простых электролитов возможно по подслою меди (3—4 мкм), осажденному из комплексных электролитов (пирофосфатных, цианистых или других комплексных электролитов), или по подслою никеля (3—5 мкм). Составы более распространенных электролитов (г/л):

1.Сернокислая медь $CuS0_4$ — 200-250
Серная кислота — 35-70
Блескообразователь В-7211 — 3-5 мл/л
Ион Cl^- — 0,030-0,075
t — 19-30° С, i_K — 1- 7 А/дм^2.
2.Борфтористоводородная медь — 450
Борфтористоводородная кислота — 30
Борная кислота — 30
t — 20-40° С, i_K — до 40 А/дм^2.

Электролит 1 обладает относительно хорошей рассеивающей способностью и позволяет получать покрытия с высоким блеском (95 % по серебряному зеркалу), хорошей выравнивающей способностью (до 85 % при толщине слоя меди 20 мкм). Электролит 2 допускает применение высоких плотностей тока до 40 А/дм^2, рекомендуется для восстановления изношенных деталей, где требуется высокая скорость электроосаждения.

В цианистых электролитах медь восстанавливается из одновалентных ионов, поэтому за 1А·ч выделяется в два раза больше меди, чем из простых электролитов. Существенными недостатками цианистых электролитов являются их высокая токсичность, требующая выполнения мер безопасности и больших затрат на обезвреживание сточных вод, а также относительно невысокая их стабильность.

Из цианистых электролитов наибольшее применение нашел электролит состава (г/л):

Цианистая медь — 50-70
Цианистый натрий или цианистый калий — 5-10
Гидроксид натрия — 10-15
Калий-натрий виннокислый — 30-60
t - 40-50° С, i_K - 1-3 А/дм^2, ВТ - 70 %.

Комплексные электролиты характеризуются высокой поляризацией и позволяют получать покрытия с мелкокристаллической структурой, равномерные по толщине, с хорошей адгезией.

В настоящее время по свойствам к цианистым электролитам приближаются пирофосфатные, однако их применение ограничивается по экологическим соображениям.

Электролитическое никелирование

Никель — блестящий металл с желтоватым оттенком, его плотность —

8900 кг/м^3, температура плавления — 1452°С, коэффициент отражения — 52-62 %. Никель более благородный металл, чем железо, его стандартный потенциал E° = -0,25 В.

Никелевые покрытия имеют высокую химическую стойкость в атмосферных условиях, в растворах щелочей, в некоторых органических кислотах, что в значительной степени обусловлено сильно выраженной способностью к пассивированию.

Никелевые покрытия относительно стали являются катодными, поэтому выполнять роль защитных покрытий могут при условии полной беспористости, однако получить беспористые никелевые покрытия практически невозможно.

Покрытия никелем, полученные из различных электролитов при различных условиях, по-разному ведут себя в коррозионной среде. Покрытия толщиной 10 мкм из сульфатных электролитов имеют среднюю пористость 4-6 пор на 1 см^2, из сульфатно-хлоридных — 2-4 поры на 1 см^2, из электролитов с блескообразователями — 1-2 поры на 1 см^2, покрытия из солянокислых электролитов имеют небольшую пористость.

Состав электролита, режим электроосаждения оказывают значительное влияние на физико-механические свойства никелевых покрытий. Никель, осажденный из сульфатных электролитов, имеет твердость 2,35-10^5 Н/м^2 (240 кгс/мм^2), из сульфатно-хлоридных (2,84—2,94) • 10^5 Н/м^2 (290-300 кгс/мм^2), из электролитов с блескообразующими добавками — около (4,9-5,39) • 10^5 Н/м^2 (500- 550 кгс/мм^2).

Наибольшее применение для никелирования находят сульфатные, сульфатно-хлоридные, борфтористоводородные, сульфаминовые электролиты. Для электроосаждения блестящих покрытий наибольшее распространение получили сернокислые и сульфаминовые электролиты.

Полублестящие покрытия никелем хорошего качества получают из электролита состава (г/л):

Сернокислый никель — 300
Хлористый натрий — 30
Сернокислый натрий — 70
Борная кислота — 30
pH—1,8, i_K —2А/дм^2.

Электролиз солей никеля сопровождается значительной катодной и анодной поляризацией. На катоде одновременно с разрядом ионов Ni^{2+} возможен разряд ионов водорода, поэтому процесс электроосаждения очень чувствителен к pH электролита. Превышение pH электролита сверх указанного по техпроцессу приводит к образованию у поверхности катода трудно-растворимых соединений никеля (II) и, следовательно, к ухудшению качества покрытия. Явление отслаивания больше всего присуще осадкам никеля и в большей мере связано с кислотностью электролита. Для поддержания постоянной величины кислотности в электролит вводят буферные добавки, из которых наиболее эффективными являются карбоновые и дикарбоновые кислоты, например лимонная, молочная, янтарная, адипиновая и др.

Для получения блестящих никелевых покрытий в электролит вводят специальные блескообразующие добавки, а также добавки, выравнивающие микрорельеф поверхности покрытия. Для устранения питтинга к никелевому электролиту добавляют ПАВ типа смачивателей, например лаурилсульфат натрия, жидкость "Прогресс" и др.

Электролит никелирования очень чувствителен к загрязнению примесями некоторых металлов (меди, цинка, свинца).

Для получения зеркально-блестящих покрытий разработан электролит, позволяющий получать коррозионно-стойкие никелевые покрытия, не уступающие по своим физико-химическим и декоративным свойствам зарубежным. Состав электролита (г/л):

Сернокислый никель — 260-300
Хлористый никель — 40-60
Борная кислота — 30-40
Сахарин —1,5-2,0
1,4 бутиндиол (100 %-ный)
CH_2OH-C≡C-CH_2OH — 0,12-0,20
Фталамит — 0,08-0,1.

pH — 4,3-5,1; температура — 55-65° С, катодная плотность тока — 2-8 А/дм^2; анодная плотность тока — не более 2,5 А/дм^2.

Процесс проводится при непрерывной фильтрации электролита и с применением качающейся штанги. Скорость осаждения — 1 мкм никеля при i_K = 2 А/дм^2 в 3 мин, а при i_K = 8А/дм^2 — 0,66 мин. Блестящие никелевые покрытия, полученные из указанного выше электролита, могут быть использованы для одно-, двух- и трехслойного никелирования и как подслой по медному покрытию.

Двухслойное блестящее никелирование с подслоем меди обладает высокой коррозионной стойкостью и может быть рекомендовано для эксплуатации в жестких условиях. Покрытие состоит из подслоя меди (20-40 нм), одного или двух слоев никеля (10-20 нм) и при необходимости тонкого (0,5-1,0 нм) наружного слоя хрома (для повышения твердости, отражательной способности). Нанесение наружного слоя хрома осуществляют из наиболее распространенного электролита для хромирования (стандартного), содержащего (г/л): $Cr0_3$ — 250, H_2S0_4 — 2,5 при i_K – 40-45 А/дм^2, t = 50-52° С. Для получения толщины хрома 1 мкм при указанном режиме хромирования продолжительность электролиза — 2,5 мин.

Кроме перечисленных декоративных систем покрытий значительное распространение получило двухслойное хромирование, позволяющее получать покрытие с высокими защитно-декоративными свойствами. Хромовое покрытие осаждают непосредственно на сталь, первый слой — матовый и беспористый — обеспечивает необходимые защитные свойства, второй — декоративный — по внешнему виду воспринимается как матовый, чаще всего используется в приборостроении, для отделки инструмента.

Матовое хромирование производят в электролите состава (г/л): $Cr0_3$ — 260-280, H_2S0_4 — 2,6-2,8, t = 35-38° С, продолжительность процесса — 30

мин. Первые 10 мин хромирование ведут при i_K - 20 А/дм^2 по следующему режиму: хромирование —100 с, перерыв — 20 с, затем хромирование ведут при i_K = 20 А/дм^2. Толщина слоя матового хрома — 8-10 мкм. Декоративное хромирование осуществляется из стандартного электролита. Продолжительность электролиза — 30 мин. Первые 10 мин хромирование ведут при i_K - 20 А/дм^2, последние 20 мин — при i_K – 25-26 А/дм^2. Толщина наружного слоя хрома — 8-10 мкм.

Для декоративной отделки и специальных целей широко применяют черные никелевые и хромовые покрытия. Лучшими признаны электролиты следующего состава (г/л):

1.Для осаждения черного никеля на различные металлы по подслою никеля:

Сернокислый никель $NiS0_4$-$7H_20$ — 110-120

Сернокислый цинк $ZnS0_4 \cdot 7H_20$ — 35-40

Сернокислый натрий $Na_2S0_4 \cdot 10H_2O$ — *55*-60

Роданистый аммоний NH_4CNS — 10-15

pH - 5,6-5,8, t = 20° С, i_K = 0,05-0,15 А/дм^2. Продолжительность обработки — 30 мин.

2.Для осаждения черного хрома:

Хромовый ангидрид — 250-280

Криолит Na_3AlF_6 — 0,2-0,3

Щавелевокислое (окисное) железо $Fe_2(C_20_4)_3$ — 50-65

t = 15-25° С, i_K – 8-15 А/дм^2, продолжительность обработки 15-30 мин. Коэффициент отражения черного никеля ~ 8,8 %, черного хрома ~ 6,6 %. В последние годы все шире стали применять в качестве декоративной отделки на изделиях неорганические цветные пленки с последующим нанесением лака. Процесс получения очень тонких цветных неорганических пленок на металлических покрытиях или непосредственно на основном металле получил название тонирования. Тонирование можно осуществлять химическим и электрохимическим методами.

Тонирование металлов применяют для отделки приборов, деталей внешнего оформления, изготовления фирменных знаков и т.п. Для этой цели рекомендовано большое число составов, описанных в специальной литературе.

Износостойкие металлические покрытия

Инженеру-механику часто приходится решать вопросы защиты металлических изделий от износа, который в ряде случаев нарушает нормальную работу механизмов и выводит их из строя не реже, чем явления коррозии.

Наибольшее применение в качестве износостойких покрытий нашли электролитические хромовые покрытия, а также покрытия твердым электролитическим никелем и железом. Однако последние для указанной цели используются ограниченно.

Не меньшее значение имеют износостойкие покрытия для восстановления деталей, потерявших размер в процессе эксплуатации. Упрочнение

и восстановление деталей машин, приборов, а также инструмента износостойкими покрытиями дает возможность значительно повысить их долговечность и надежность работы, а тем самым экономить металл, улучшать технико-экономические показатели машин.

Износостойкое хромирование

Хром относится к числу электроотрицательных металлов (Е = - 0,74 В). Благодаря сильно выраженной склонности к пассивированию его стационарный потенциал принимает более положительное значение. Пассивностью хрома объясняется его коррозионная стойкость. Поэтому хром устойчив в тех случаях, которые способствуют его пассивации. Так, хром корродирует в присутствии кислорода воздуха в органических кислотах и в растворах многих солей и неустойчив в восстановительных средах, растворах хлоридов, серной и соляной кислот. Хром обладает высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях даже при наличии агрессивного газа ($S0_2$).

Защитная способность хромовых покрытий по отношению к покрываемому металлу определяется соотношением их стационарных потенциалов в условиях коррозии. По отношению к железу, никелю электрохимический хром ведет себя как катодное покрытие, поэтому он защищает эти металлы от коррозии только при отсутствии пор в покрытии. В промышленности нашли применение различные по составу электролиты (табл. 6).

Таблица 6.

Составы электролитов для хромирования

Состав		Концентрация, г/л		
	стандартный	кремнефторидный	фторидно-кремнефторидный	тетрахроматный
CrO_3	250 2,5	250-300	250-300	250
H_2S0_4	-	-	-	-2,5
K_2SiF_6	-	-	18-10	-
$SrS0_4$	-	5-6	-	-
CaF_2	-	8-10	8-10	-
NaOH	-	-	-	50-60

Основным компонентом этих электролитов является хромовый ангидрид CrO_3, который при растворении в воде образует хромовую и двухромовую (H_2C1O_4, $H_2Cr_20_7$) кислоты. В электролите существует равновесие:

$$Cr_20_7^{2-} + H_20 \leftrightarrow 2Cr0_4^{2-} + 2H^+.$$

Выделение металлического хрома происходит только при наличии в электролите посторонних анионов: SO_4^{2-}, F^-, SiF_4^{2-} и др.

При электродных потенциалах, отрицательнее, чем Е = 1,0 В (20°С), хром образуется в результате непосредственного востановления по реакции:

$$Cr0_4^{2-} + 6\bar{e} + 8H^+ \rightarrow Cr° + 4H_20.$$

Одновременно происходит образование Cr^{3+} по реакции:

$Cr_20_7^{2-} + 6\bar{e} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_20$

и выделение водорода. На выделение хрома расходуется, в зависимости от природы электролита, не более 13-25 % тока.

Выход хрома по току существенно зависит от концентрации CrO_3, природы и концентрации постороннего аниона, плотности тока, температуры. На рис.19 показана зависимость выхода хрома по току от концентрации CrO_3 в присутствии различных посторонних анионов.

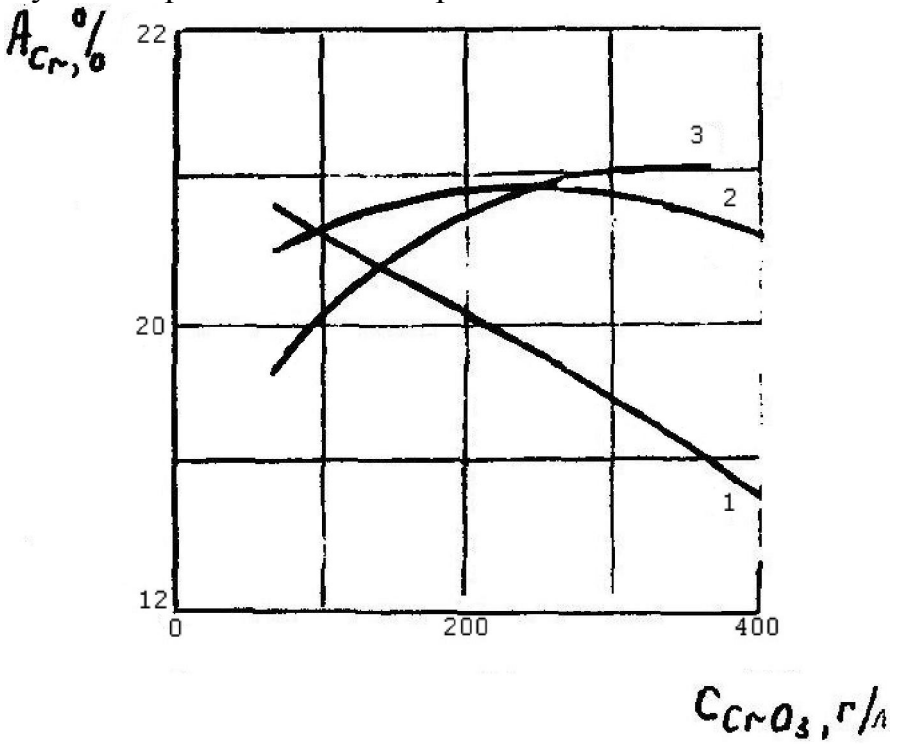


Рис. 19. Зависимость выхода хрома по току от концентрации CrO_3 и природы аниона: 1 – 1,2% H_2SO_4; 2 – 1,4% H_2SO_4; 3 – 2% H_2SiF_4.

Выход по току хрома в большей мере зависит от концентрации CrO_3 в электролите, содержащем SO_4^{2-}ионы, и уменьшается с увеличением CrO_3. Выход хрома выше в электролитах с F^- и SiF_4^{2-}-ионами.

С увеличением катодной плотности тока выход хрома по току растет, а с повышением температуры — уменьшается (рис. 20).

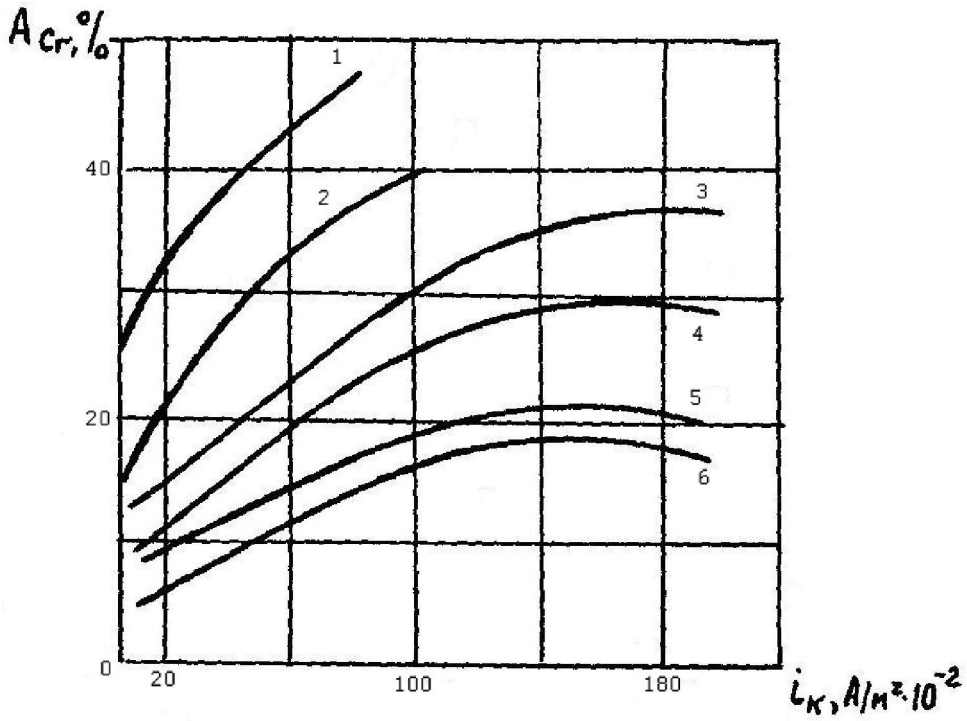


Рис.20. Влияние катодной плотности тока на выход хрома по току при различной температуре электролита: 1 - 25ºС; 2 - 35ºС; 3 - 45ºС; 4 - 55ºС; 5 - 65ºС; 75ºС.

Электролитический хром обладает особенностью изменять в определенном интервале, иногда широком, свои физико-механические свойства. Изменчивость его свойств позволяет в зависимости от режимов хромирования получать покрытия с различными физико-механическими свойствами.

Твердость хромовых покрытий также изменяется в широких пределах (от 3,9 10^5 Н/м^2, или 400 кгс/мм^2, до 7,8·10^5 Н/м^2, или 1000 кгс/мм^2, и выше) и существенно зависит от природы электролита.

Наиболее твердые осадки хрома в 2-3 раза тверже таких металлов, как железо, никель, кобальт, а также азотированной или поверхностно цементированной стали.

Износостойкость хромовых покрытий, полученных в стандартном электролите, возрастает с повышением температуры и, пройдя через максимум при *55*-65°С, снижается до минимума при 75°С.

Между твердостью и износостойкостью нет прямой зависимости. Имеются данные о том, что при повышении износостойкости от 800 до 900 кгс/мм^2 твердость хромовых покрытий возрастает, а затем снижается.

Хромовые покрытия имеют низкий коэффициент трения, особенно в случае сухого трения. Благодаря этому хромирование одной из сопряженных деталей, работающих на трение, способствует снижению коэффициента трения и уменьшению теплообразования в процессе работы. В табл.7 приведены коэффициенты трения некоторых пар при граничной смазке. Ценным свойством хромовых покрытий является весьма незначительное изменение коэффициента трения в процессе работы трущихся пар.

Таблица 7

Материал пары	**Коэффициент трения**
Хром по стали	0,1
Чугун по чугуну	0,09-0,1
Хром по чугуну	0,06-0,08
Баббит по стали	0,20
Баббит по баббиту	0,13

Коэффициент трения хрома по чугуну увеличивается при повышении температуры и остается неизменным при трении, например, стали по чугуну. Добавка к минеральным маслам жирных кислот, благоприятно влияющая при смазке стали, на хромированные поверхности не оказывает никакого воздействия.

При скольжении хромированных поверхностей неблагоприятное влияние часто оказывает плохая смачиваемость этих поверхностей. Неравномерное распределение смазочного материала на поверхностях приводит к повреждению металла. Это может быть устранено путем применения пористого хрома. При хромирование скользящих поверхностей нужно иметь в виду, что хромирование целесообразно не во всех случаях. Так, хромированные поверхности необходимо применять для деталей, вращающихся в паре с деталями из белого металла, свинцовой бронзы, мелкозернистого чугуна или с деталями из мягких и среднезакаленных сталей при условии обильной смазки и не слишком высокого давления на изделие.

Хромирование поверхностей скольжения цилиндров двигателей внутреннего сгорания улучшает условия скольжения, с одной стороны, а с другой — уменьшает коррозию этих поверхностей, которая может достигать значительной величины при применении топлива, содержащего серу. У цилиндров автомобильных двигателей толщина слоя хрома составляет 30-60 мкм, а у цилиндров судовых дизелей большой мощности — доходит до нескольких десятых долей миллиметров. Твердое хромирование увеличивает срок службы трущихся поверхностей во много раз.

Трущиеся поверхности рекомендуется хромировать лишь до полублеска, так как на таких поверхностях значительно лучше удерживается смазка.

Недостаток хромирования — снижение усталостной прочности деталей. Оно зависит от толщины хромового покрытия, от свойств покрываемого металла, от природы электролита и температуры (табл.8).

Таблица 8.

Снижение усталостной прочности стали 45 при хромировании

Плотность тока, А/дм^2	Температура, ºС	Снижение усталостной прочности, %	
		Универсальный электролит	Саморегулирующийся электролит
25	50	14,5	3,5
50	50	15,5	6,7
100	60	25,5	9,7

На усталостную прочность основное влияние оказывают наличие концентраторов напряжений в виде трещин и их характер (радиус, количество, глубина).

К недостаткам хромовых покрытий следует отнести то, что с увеличением толщины покрытия возрастает шероховатость относительно шероховатости основного металла и может увеличиваться в 1,5-2 раза. Шероховатость хромированной поверхности зависит от режимов хромирования, причем она растет при повышении плотности тока и снижении температуры электролита. Сцепление хромового покрытия увеличивается с уменьшением шероховатости, а также после термообработки.

Малая шероховатость поверхности, а также упрочнение поверхностными пластическими деформациями (ППД) повышают выносливость деталей. В результате ППД происходит поверхностное наклепывание. Для поверхностного упрочнения деталей существуют накатывание, обработка дробью, галтовка, выглаживание, упрочнение с применением ультразвука и др. Такая обработка поверхности перед нанесением гальванического покрытия полностью снимает вредное влияние покрытия на эксплуатационные свойства деталей.

Выбор режима хромирования зависит от условий эксплуатации. Для деталей, работающих на износ при малых удельных давлениях примерно до 4,9 10^5Н/м^2(5кг/см^2), например, для измерительного инструмента, рекомендуются режимы для получения блестящих покрытий, находящихся в середине интервала i_K — t (рис. 21) для стандартного электролита (CrO_3 — 250 г/л, $SO^{2,-}$ — 2,5 г/л), плотность тока i_K — 45 А/дм^2, температура — 50 °С.

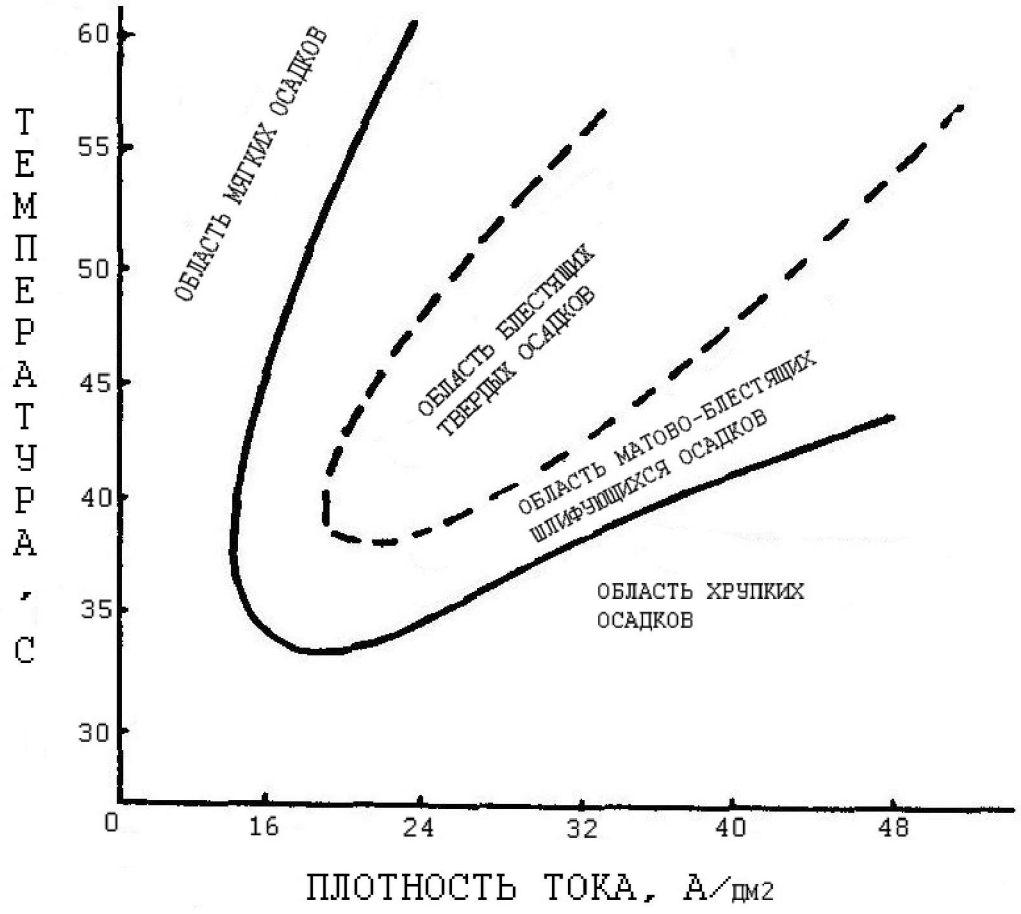


Рис.21. Влияние температуры электролита и плотности тока на качество хромовых покрытий, полученных в электролите (г/л): CrO_3 – 250; H_2SO_4 – 2,5.

Для деталей, работающих на износ при средних удельных давлениях до $19 \cdot 10^5$ Н/м^2 (20 кг/см^2): шпиндели, детали станков, шейки коленчатых валов, штоки и цилиндры, шейки различных осей и т.д., рекомендуются осадки, получаемые в стандартном электролите не выше середины или ближе к нижнему пределу интервала блестящих осадков, или "молочные" осадки при более низкой i_K и повышенной температуре. Оптимальный режим для блестящих осадков: i_K = 35-45 А/дм^2 и температура 50-55° С, для "молочных" — i_K = 25-40 А/дм^2, температура — 60-70° С. Толщина слоя хрома в пределах 0,05-0,1мм.

Для деталей, работающих при больших удельных давлениях до $147 \cdot 10^5$ Н/м^2 (150 кг/см^2), при динамической нагрузке и повышенных температурах, выбор режимов хромирования должен осуществляться экспериментальным путем.

В качестве исходных данных можно рекомендовать "молочные" осадки без сетки трещин, полученные из стандартного электролита, при плотности тока 20-30 А/дм^2, температуре 65°С, толщине слоя хрома до 0,1 мм. Разграничение условий работы по удельным давлениям является ориентировочным, так как имеют значение и другие факторы, например, материал сопря-

женных деталей, скорость скольжения, наличие масляной пленки, температура и др.

При выборе хромового покрытия в трудных условиях эксплуатации деталей целесообразно применять "молочные" осадки хрома.

В последние годы большое распространение получили саморегулирующиеся электролиты хромирования. Их основные особенности — стабильность состава, малая зависимость выхода по току хрома от изменения плотности тока и температуры, что сказывается на улучшении распределения металла по хромируемой поверхности.

Наибольшее применение в машиностроении нашли два саморегулирующихся электролита: сульфатно-фторидный и фторидно-кремнефторидный, содержащие 250-300 г/л $Cr0_3$. Первый из электролитов содержит сульфат стронция (5-6 г/л) и фторид кальция (8-10 г/л). Выход по току в этом электролите достигает 25-27 *%.* Второй электролит содержит фторид кальция (8-10 г/л) и кремнефторид калия K_2SiF_6 (18-20 г/л). Этот электролит обеспечивает выход по току хрома 29-30 *%* при i_K – 80-100 А/дм^2 и t = 50-70° С. Осадки отличаются высокой пластичностью и износостойкостью, хорощим сцеплением с основой, с поверхностью сложных изделий и нержавеющих сталей.

Для интенсификации хромирования и улучшения физико-химических свойств покрытий рекомендуется проведение электролиза в нестационарных режимах: в протоке электролита, пульсирующим и реверсивным током, в ультразвуковом поле. Импульсный (пульсирующий) электролиз приводит к снижению наводороживания покрытий и основного металла. Реверсирование тока позволяет получать покрытия, отличающиеся низкими внутренними напряжениями и низкой пористостью. Применение ультразвука интенсифицирует процесс хромирования за счет повышения плотности тока до 200-300 А/дм^5.

Большой эффект можно получить, применяя программное изменение режима электролиза (плотности тока, температуры). Так, первый слой хрома осаждают при плотности тока 60 А/дм^2 и температуре 50° С, что обеспечивает наиболее прочное сцепление с основой. Затем снижают плотность тока до 40 А/дм^2, повышая температуру до 70°С. Заключительный слой осаждают при 60 А/дм^2 и 60° С. Такое покрытие характеризуется повышенной коррозионной стойкостью и износостойкостью.

После хромирования изделий в любом электролите обычно рекомендуется термическая обработка покрытий при температуре 150— 200° С в течение 1,5-2 ч. Микротвердость и износостойкость при этом не изменяются.

Пористые хромовые покрытия

Трещины и поры в блестящих хромовых осадках плохо удерживают смазочные масла, что при больших нагрузках и температурах приводит к задиру трущихся поверхностей и быстрому износу. Для предупреждения этого хромовые покрытия дополнительно подвергают обработке. Такая технология

получила название пористого хромирования. Пористые хромовые покрытия обладают несколько большей пластичностью, чем блестящие, легче прирабатываются, легче воспринимают местные перегрузки в процессе эксплуатации, характеризуются высокой износостойкостью и антифрикционными свойствами. Они широко применяются для хромирования цилиндров, гильз блоков, поршневых колец, подшипников и других деталей, работающих на трение.

Получение пористого хрома основано на использовании свойства осадков блестящего хрома, способных при определенных режимах электролиза образовывать сетку микроскопических трещин.

При толщине слоя электролитического хрома свыше 50 мкм не происходит прогрессирующего роста пор, но в этом случае хромовое покрытие беспорядочно растрескивается и сетка трещин увеличивается. В результате образуется несколько растрескивающихся слоев, лежащих один на другом, при этом в результате перекрещивания трещин в покрытии возникают поры.

Характер сетки трещин (густота, ширина, глубина) зависит от состава электролита, режима хромирования, а также от количества электричества, израсходованного на процесс анодного травления.

Большое влияние на образование сетки трещин оказывает вид посторонних анионов, находящихся в электролите хромирования. Так, электролиты, содержащие SO_4^{2-}-ионы, дают осадки с крупной сеткой трещин, а фториды, кремнефториды — мелкую сетку трещин.

Трещины, которые возникают в процессе электроосаждения хрома, недостаточны, чтобы покрытие обладало необходимой смачиваемостью и могло вобрать в себя нужное количество масла. Поэтому сетку трещин усиливают дополнительным, как правило, анодным травлением. Оптимальными условиями получения хромовых покрытий с наиболее развитой сеткой трещин считаются: соотношение $Cr0_3$:$SO_4^{2.-}$ (105-110):1, катодная плотность тока при хромировании i_K — 40-60 А/дм^2, температура электролита *55*± 3°С, время выдержки при анодной обработке — 5-12 мин, анодная плотность тока i_a = 40-60 А/дм^2. Уменьшение катодной плотности тока вызывает образование более густой сетки каналов пористого хрома, однако при этом ширина и глубина каналов становится меньше. С увеличением температуры электролита и соотношения CrO_3: SO_4^{2-} сеть каналов в покрытии становится более редкой.

Твердое электролитическое никелирование

В отечественной и зарубежной промышленности большое внимание уделяется разработке и применению твердого никелирования, получению твердых никель-фосфорных сплавов, имеющих ряд преимуществ по сравнению с твердым хромированием (меньшие плотности тока, более высокий выход по току, лучшая рассеивающая способность).

Электрохимическим методом можно получить никелевые покрытия твердостью до $4{,}9 \cdot 10^5$ Н/м^2 (500 кгс/мм^2). Испытания на контактную выносливость показали, что никелевые покрытия повышают способность стальных

деталей противостоять циклическим контактным нагрузкам.

Наибольшее распространение для твердого никелирования нашел электролит следующего состава (т/л): сернокислый никель — 140 г/л, аммоний щавелевокислый — 300, натрий или аммоний хлористый — 3-5, натрий или аммоний фтористый — 15, pH — 7,8-8,2, t – 80-85° С, i_K — 10-20 А/дм^2. Скорость осаждения никеля из этого электролита достигает 60 мкм/ч, т.е. в несколько раз превышает скорость процесса хромирования, в среднем составляющего 25 мкм/ч. Выход по току никеля может достигать 40-50 %, с увеличением i_K от 4 до 12 А/дм^2 — повышается, а при дальнейшем увеличении плотности тока до 16 А/дм^2 — постепенно уменьшается.

Для повышения рассеивающей способности целесообразно увеличивать межэлектродное пространство, однако рассеивающая способность щавелевокислого электролита находится в обратно пропорциональной зависимости от катодной плотности тока.

Вследствие высокой дисперсности структуры никелевых осадков достигается высокая степень блеска и твердости (600—650 кгс/мм). Нагрев покрытия до 300°С в течение 30 мин вызывает дальнейшее измельчение структуры осадков никеля и повышение твердости покрытия до 882-10 Н/м (900 кгс/мм). Нагрев до 350°С и выше понижает твердость. Нагрев повышает также коррозионную стойкость. По-видимому, для твердости никелевых осадков из щавелевокислого электролита, которая увеличивается при нагреве, имеет значение наличие в покрытии углерода (вероятно, происходит изменение фазового состава с выделением твердых составляющих) .

При введении фосфора в никелевые осадки, полученные из щавелевокислого электролита, наблюдалось дальнейшее повышение твердости, однако покрытия становились хрупкими при определенных концентрациях гипофосфита в электролите.

При сопоставлении твердого хромирования и твердого никелирования можно заключить, что скорость электроосаждения никеля в щавелевокислом электролите до 10 раз превышает скорость электроосаждения хрома, выход по току никеля в 2,5-3,5 раза выше, чем при твердом хромировании. Рассеивающая способность выше при определенных условиях. Можно получить никелевые покрытия, по твердости приближающиеся к твердости хрома. Получение блестящих никелевых покрытий непосредственно из щавелевокислой ванны устраняет трудоемкую операцию полирования, экономится дефицитный никель. Существенным преимуществом твердого никелирования в сравнении с твердым хромированием является то, что электролит никелирования не токсичен, а соединения хрома (VI) относятся к высокотоксичным соединениям и очистка промывных вод после хромирования требует больших затрат на очистные сооружения.

Однако, несмотря на определенные преимущества твердого электролитического никелирования, этот процесс редко используется для повышения износостойкости деталей. Чаще для получения износостойких покрытий применяют химическое никелирование без наложения постоянного электрического тока.

Нанесение химического никеля осуществляется путем восстановления ионов никеля из растворов, содержащих в качестве восстановителя гипофосфит NaH_2P0_2 или боргидрид натрия $NaBH_4$. Химическое никелирование можно проводить как в кислых, так и в щелочных растворах.

Процесс образования покрытия включает ряд последовательно протекающих реакций. В первой стадии процесса происходит разложение гипофосфита водой, которому способствует каталическое действие поверхности никеля. Эту реакцию можно представить как присоединение иона OH^- от молекулы воды на место разрыва связи Р—Н в молекуле гипофосфита и выразить уравнением:

1) $H_2PO^-_{2(адс)} + OH^- = H_2P0^-_3 + H_{(адс)} + \bar{e}$.

Образующиеся в этой стадии электроны затем восстанавливают на каталитической поверхности ионы никеля до металла:

2) $Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$.

Суммарное протекание этого процесса в кислой среде представляется в виде следующего уравнения:

3) $Ni^{2+} + 2H_2PO^-_2 + 2H_20 \rightarrow Ni + 2H_2PO^-_3 + 2H^+ + H_2$.

Таким образом, на один ион никеля затрачиваются две молекулы гипофосфита и восстановление никеля сопровождается выделением водорода, образующегося при разрыве связи Р—Н.

Одновременно с реакцией (2) происходит восстановление анионов гипофосфита до элементарного фосфора по уравнению:

4) $H_2PO^-_2 + 2H^+ + \bar{e} = P + 2H_20$.

Поэтому никелевое покрытие всегда содержит фосфор в количестве от 3 до 15 % в зависимости от условий никелирования.

Восстановление никеля из его солей с помощью гипофосфита самопроизвольно начинается лишь на металлах группы железа и на палладии, которые катализируют этот процесс. Для покрытия других, каталитически неактивных металлов, например меди, необходим контакт этих металлов в растворе с алюминием или с другими, более электроотрицательными, чем никель, металлами либо предварительное погружение на короткое время (10-60 с) в разбавленный раствор хлористого палладия. Никелевое покрытие, полученное химическим восстановлением, имеет повышенную, по сравнению с электролитическим, антикоррозионную стойкость, износостойкость и твердость, особенно после термической обработки. Главным достоинством процесса химического никелирования является равномерное распределение металла по поверхности рельефного изделия любого профиля.

Химический способ позволяет получать также на неметаллической поверхности никелевые покрытия после соответствующей ее подготовки.

Механическая обработка износостойких покрытий

Износостойкие гальванические покрытия в большинстве случаев подвергаются механической обработке, поэтому они наносятся большей толщины и изменяют точность размеров, форм, шероховатость.

Основными способами механической обработки с применением абрази-

вов, алмазов или специальных паст можно считать шлифование, хонингование, притирку, выглаживание и полирование. Каждая операция ставит определенную цель. При обработке покрытий из электролитического хрома, никеля изменяется шероховатость, микротвердость поверхности и пористость осадков. Шлифованием покрытий можно проверить прочность сцепления осадка с основным металлом без разрушения детали. Поверхности хромируемой, никелируемой детали можно придать оптимальную шероховатость, при которой износ сопряженных деталей будет минимальным. В последнее время многие промышленные предприятия для упрочнения поверхности, снижения пористости, шероховатости, трещиноватости, повышения микротвердости применяют алмазное выглаживание хромовых покрытий. Для твердых покрытий рекомендуется применять алмаз с радиусом сферы 1,0-1,5 мм, для мягких — радиус сферы 2,5-3,5 мм.

Припуски на обработку гальванических покрытий

Гальванические покрытия неравномерно осаждаются на основной металл. Изменение формы поверхности в продольном и поперечном направлении зависит от многих факторов: форм, размеров и качества обработки деталей перед нанесением покрытий, состава электролита, режимов электроосаждения, расположения катодов и анодов, толщины покрытия и т.д. Это влияет на величину снимаемого припуска, толщину оставшегося слоя покрытия и др.

Минимальный припуск (мкм) на операции механической обработки можно рассчитать по следующим формулам:

на сторону при обработке плоской поверхности:

$Zimin = R_{zi-1} + T_{i-1} + \rho_{i-1} + \varepsilon i;$

при обработке цилиндрической поверхности на диаметр:

$$Zzimi = 2(R_{z-1} + T_{i-1}) + \sqrt{\rho_{i-1}^2 + \varepsilon_i^2};$$

максимальный припуск:

$Zimax = Zimin + \delta_{i-1} - \delta_i$

общий припуск на обработку поверхности:

$$Z\min/\ общ = \sum_{i-1}^{M} Zi\min\ ;\quad Z\max/общ = \sum_{i-1}^{m} Zi\max$$

где R_{zi-1} — шероховатость поверхности, полученная после предыдущей операции: T_{i-1}— глубина дефектного поверхностного слоя после предыдущей операции: ρ_{i-1} — пространственное отклонение расположения обрабатываемых поверхностей относительно базовых поверхностей; ε_i — погрешность установки при выполнении данной операции (перехода); δ — допуск на размер; n — число операций (переходов).

При обработке гальванических покрытий дефектный поверхностный слой отсутствует, поскольку свойства покрытия с глубиной практически одинаковы и не изменяются при механической обработке, если не нарушается рекомендуемый режим, поэтому величину T_{i-1} можно не учитывать. Если

установочная поверхность совпадает с измерительной базовой, то $\rho_{i-1} \approx 0$.

После хромирования припуск на шлифование и хонингование покрытия из электролитического хрома следует назначать 15-30 % от толщины слоя. На полирование и выглаживание припуск обычно не оставляют, так как размеры изменяются в пределах допуска.

Антифрикционные покрытия

Нанесение на трущиеся поверхности металлических и неметаллических покрытий дает возможность значительно повысить долговечность и надежность работы машин и приборов. При этом с помощью покрытий можно обеспечить: смазку в условиях, когда применение других смазочных материалов исключено (вакуум, высокие температуры); смазку в момент запуска до поступления масла к трущимся поверхностям; хорошую прирабатываемость трущихся поверхностей и предотвращение задиров; более низкий коэффициент трения и минимальное его изменение в процессе работы; повышение контактной выносливости трущихся пар; повышение коррозионной стойкости трущихся поверхностей в рабочей среде; барьерный слой, предотвращающий холодную сварку в условиях вакуума, и др.

Наибольшее применение на практике в качестве антифрикционных материалов нашли покрытия свинцом и его сплавами, медно-оловянистыми сплавами, благородными металлами и их сплавами, индием, галием.

Покрытия свинцом и его сплавами

Свинец и его сплавы являются одним из лучших антифрикционных материалов. Они обладают низким коэффициентом трения (при работе в паре со сталью он равен 0,05—0,06), хорошей прирабатываемостью, высокой коррозионной стойкостью в различных средах.

Свинцовые покрытия используются в парах трения при работе в атмосферных условиях, вакууме, ряде агрессивных сред, возможно использование даже тогда, когда применяются жидкие смазки. Хотя свинец растворяется в минеральных маслах, однако при свинцовых покрытиях хорошо осуществляются прирабатываемость деталей и смазка их при запуске и остановке двигателей. Свинцовые покрытия из-за относительно низкой температуры плавления свинца могут использоваться только при нагреве до температуры 250-280° С.

Свинцовые покрытия, полученные гальваническим путем, имеют хорошую адгезию с медью и ее сплавами. При нанесении свинцовых покрытий, а также сплавов свинца на подшипниковые стали требуется специальная подготовка поверхности последних и нанесение никелевого подслоя. Твердость свинцовых покрытий очень низкая— около 8,8-10 Н/м^2.

В атмосферных условиях подшипники при сухом трении имеют небольшой износ свинцового покрытия (средний износ 0,001 г за 10 ч работы), причем продукты износа не осыпаются, а переносятся на другие детали (шарики и кольца).

Наиболее распространенным для свинцевания является электролит со-

става (г/л):

Борфтористоводородный свинец 125-300
Борфтористоводородная кислота 40-100
Борная кислота 15-25
Столярный клей 0,5- 1,0

Электроосаждение осуществляется при комнатной температуре и i_K = 1—з А/дм^2, катодный выход по току — около 90 %, скорость осаждения — 30-90 мкм/ч.

Сплавы свинца с оловом (17 *%)* используют при работе в минеральных маслах: они в этих средах более стойки, чем чистый свинец, и стойкость повышается с увеличением содержания олова. Износ покрытий из сплава свинца с оловом несколько меньше, чем свинцовых покрытий.

Более стойки в минеральных маслах сплавы свинца с индием, они имеют низкий коэффициент трения и хорошую притираемость. Их недостатками являются низкая твердость и пониженная температура плавления. При относительно высоких температурах применяют сплавы свинца с марганцем, тройные сплавы свинец—олово— медь, свинец—олово—сурьма.

Для электроосаждения сплавов свинца с оловом рекомендован ряд электролитов. Промышленное применение нашли электролиты, приведенные в табл. 9.

Таблица 9

Компоненты электролитов и параметры осаждения	Электролиты для осаждения свинцово-оловянистых сплавов	
	Борфторисо-водородный	Фенолсульфоновый
Борфтористоводородный свинец, г/л	100—200	
Фенолсульфоновый свинец, г/л		100—130
Борфтористоводородное олово, г/л	25—75	
Фенолсульфоновое олово, г/л		25
Борфтористоводородная кислота (свободная), г/л	40—100	
Фенолсульфоновая кислота (свободная), г/л		60—100
Столярный клей, г/л	1-3	
Желатин, г/л		1,5—2,0
Температура, °С	18—22	20—40
Катодная плотность тока, А/дм	до 2	1—2

Анодная плотность тока, А/дм	2-5	1—2
Аноды	Сплав 88—	Сплав 90 %
	91 % свинца и	свинца и 10 %
	9—12% олова	олова

Покрытия медно-оловянистыми сплавами

Медно-оловянистые сплавы бронзы являются антифрикционными. Для покрытий используются как низкооловянистые, так и высокооловянистые бронзы. Медно-оловянистые сплавы применяют при работе в атмосфере и вакууме. Изучение пористости медно-оловянистых покрытий показало, что при толщине покрытий до 5 мкм пористость их очень незначительна, а при толщине более 8 мкм осадки практически беспористы. Осадки белой бронзы (60-65 % олова) менее пористы и более твердые (около 2,5-10 Н/м , или 250-280 кгс/мм^2), чем желтой (15-20 % олова) с твердостью 1,7-10 Н/м (170 кгс/мм). Покрытия из белой бронзы имеют меньшие внутренние напряжения и более коррозионностойки.

Покрытия медно-оловянистыми сплавами значительно повышают выносливость сталей. При нанесении высокооловянистой бронзы на хромистую сталь долговечность ее значительно возрастает (до 59,4 млн. циклов, сталь без покрытия — 40,8 млн. циклов). Долговечность существенно возрастает (до 133 млн. циклов), если медно-оловянистое покрытие наносить на сталь по никелевому или медному подслою, что превышает долговечность сталей, покрытых серебром и его сплавами.

Для электроосаждения медно-оловянистых сплавов в промышленности наиболее часто применяют станнатно-цианистые электролиты. Так, для электроосаждения сплава меди с 15-20 % олова применяют электролит (г/л) :

Медь (в виде цианистой соли) 15-18
Олово (в виде станната) 23-28
Цианистый калий свободный 26-28
Едкий натр свободный NaOH 9-10

Осаждение проводят при температуре электролита 65 °С, катодной и анодной плотностях тока 2—3 А/дм, выход по току — 70-75%.

Для электроосаждения белой бронзы (40-45 % олова) применяют электролит состава (г/л):

Медь (в виде цианистой соли) 8-12
Олово (в виде станната) 40-45
Цианистый калий свободный 8-15
Едкий натрий свободный NaOH 8-20

Температура электролита — 60-65 °С, катодная плотность тока — 1,5-2 А/дм^2. Выход по току — 65-75 %. Аноды — сплав 62 % меди и 38 % олова.

На некоторых подшипниковых заводах внедрены нецианистые электролиты для осаждения бронзы состава (г/л):

Борфтористоводородная медь 15-19

Борфтористоводородное олово 36-48
Борфтористоводородная кислота 120-140

Моющее средство "Прогресс", мл/л 1-2 pH электролита — около 1,0, температура — 18-22 °С, катодная плотность тока — 0,5-1,5 А/дм^2, анодная плотность тока — 1,7- 2,0 А/дм^2, выход по току — 80-90 *%.* Аноды из олова.

Покрытия серебром и его сплавами

Серебряные покрытия хорошо зарекомендовали себя как антифрикционные в условиях вакуума, атмосферных условиях, в инертных газах и маслах, не содержащих значительных количеств серы, и в некоторых агрессивных средах. Покрытия из серебра хорошо отводят тепло при повышенных температурах и поэтому они применяются в широком интервале температур. Твердость серебряного покрытия колеблется около (0,88-0,98) $\cdot 10^5$ Н/м^2 (90-100 кгс/мм^2). Коэффициент трения при сухом трении по стали изменяется от 0,14 до 0,19. По своим антифрикционным свойствам серебро уступает только свинцу и свинцово-оловянистым сплавам.

Испытания на контактную выносливость показали, что покрытия серебром значительно повышают долговечность деталей подшипников (средняя долговечность с серебряным покрытием — 76,5 млн. циклов, без покрытия — 40,8 млн. циклов).

Контактная выносливость деталей, покрытых серебром, выше, чем покрытых дисульфидом молибдена, сплава никеля с оловом и медью.

Для серебрения применяют железисто-синеродистый электролит, содержащий (г/л):

хлористое серебро или азотно-кислое 20-45
железисто-синеродистый калий 120-180
углекислый калий 10-80
трилон Б 1-5

Электроосаждение проводят при использовании реверсивного тока. Катодная плотность переменного тока — 0,5-1,0 А/дм^2, переменного анодного — 0,3-0,6 А/дм^2. Анодная плотность тока — 0,1-0,2 А/дм^2. Рабочая температура — 18-*55* °С.

Применение нестационарных режимов способствует депассивации анодов и стабильности работы электролита.

Из сплавов серебра наибольшее применение находит сплав со свинцом (15 %). Сплав серебро — свинец превосходит по своему смазывающему действию и износостойкости серебро при сухом трении в атмосферных условиях и вакууме. При сухом трении покрытия сплавов серебро — свинец имеют износостойкость, более чем в 50 раз превышающую износостойкость серебряных покрытий. При покрытии стальных деталей сплавом серебро — свинец контактная выносливость их значительно повышается.

Покрытия никелем, индием и их сплавами

Никелевые покрытия являются износостойкими и антифрикционными. Легирование никеля небольшими количествами олова, фосфора, индия по-

вышает его износостойкость, твердость и антифрикционные характеристики. Никелевые покрытия применяют для предотвращения холодной сварки в вакууме, используют при работе узлов в некоторых агрессивных средах и как жаростойкие и как антифрикционные покрытия.

Никелевые покрытия, полученные из различных электролитов, имеют нестабильный коэффициент трения. Так, для никелевых покрытий из сульфатно-хлористого электролита он изменяется от 0,12 до 0,45; из солянокислого — от 0,08 до 0,3; из блестящего — от 0,13 до 0,44.

При сухом трении в атмосферных условиях никелевые покрытия характеризуются значительным износом.

Более ценными свойствами обладают сплавы никеля с фосфором (до 5 %) и индием (10 %). Оба сплава характеризуются достаточно высокой твердостью (550-750 кгс/мм^2) и низким коэффициентом трения, который стабилен в процессе работы (0,15-0,18). Применение таких покрытий в подшипниках, работающих в вакууме, атмосфере, позволяет увеличить ресурс их работы. Свойства покрытий существенно зависят от природы электролита. Для электроосаждения никеля, индия и их сплавов чаще всего применяют сульфатные и сульфатно-хлоридные электролиты.

Коррозионная стойкость никелевых покрытий существенно зависит от их пористости. Покрытия толщиной 10 мкм из стандартных сульфатных электролитов (180—200 г/л сернокислого никеля, 30 г/л борной кислоты, 20 г/л хлористого натрия, 1-2 г/л п-толуол-сульфамида и 0,5 г/л моющего средства "Прогресс") имеют среднюю пористость — 4-6 пор на 1 см^2, из сульфатно-хлоридных (180-200 г/л сернокислого никеля, 120-150 г/л хлористого никеля и 30 г/л борной кислоты) — 2-4 поры на 1 см^2, из электролитов для блестящего никелирования (состав дан ранее) — 1-2 поры на 1 см^2.

Осаждение антифрикционных износостойких сплавов никеля с фосфором производят из щелочных растворов, часто по подслою никеля. Состав раствора (г/л): хлористого никеля —40-50, хлористого аммония — 45-55, лимоннокислого натрия — 40-50, гипофосфита натрия — 10-20. Температура электролита — 80-88°С, pH = 8-9.

Антифрикционные сплавы никеля с индием (до 10 %) осаждают из электролита, содержащего (г/л): сернокислого никеля — 475-525, индия металлического 0,8-1 и сульфаминовой кислоты — 50-55, Температура электролита 45-55 °С, i_K =5-8 А/дм^2.

Индиевые покрытия обладают высокими антифрикционными свойствами. Коэффициент сухого трения индия о сталь при комнатной температуре не превышает 0,06. Индиевые покрытия рекомендуется применять вместо свинца при работе узла трения в масле, так как индий стоек в маслах. Недостатком индия является его сравнительно низкая температура плавления, которая не позволяет применять его при температурах выше 130°С. Для электроосаждения индиевых покрытий рекомендовано значительное количество электролитов — хлоридные, сульфатные, цианистые, фторборатные, сульфаминовые и др. Плотные мелкокристаллические и равномерные покрытия индием можно получать из простого по составу хлоридного электролита, со-

держащего (г/л): хлористого индия — 20-40, хлористого натрия — 30-60, желатины — 2, тиомочевины — 0,5, pH = 1,5-2,2, температура — комнатная, i_K — до 1,5 А/дм^2.

Покрытия под пайку

К покрытиям под пайку предъявляются определенные требования: они должны обеспечивать высокую коррозионную стойкость в жестких условиях эксплуатации, химическую стойкость к воздействию агрессивных растворов, сохранять паяемость длительное время.

Наибольшее применение в качестве покрытий под пайку нашли оловянные покрытия из сплава свинец — олово, олово — висмут, никель — олово.

Оловянирование (лужение)

Олово в гальванической паре с железом является катодным покрытием, его стандартный окислительно-восстановительный потенциал E° = -0,136 В, поэтому пористые покрытия оловом электрохимически не защищают железо в атмосферных условиях. По отношению к меди и ее сплавам олово является анодным покрытием.

Лишь в органических средах, в том числе и пищевых, олово образует комплексные соединения, активность ионов олова уменьшается на много порядков, а потенциал его настолько смещается в отрицательную сторону, что в неагрессивных (пищевых) средах олово становится анодным покрытием и надежно защищает железо даже при толщине оловянного покрытия, измеряемого долями микрометра.

Олово имеет относительно невысокую температуру плавления — 232°С, и его допустимая рабочая температура — до 160 °С. Покрытия оловом хорошо выдерживают развальцовку, изгиб, вытяжку, в свежеосажденном состоянии хорошо паяются, хорошо сохраняются при свинчивании. В атмосферных условиях покрытие окисляется, желтеет, теряет способность паяться.

При температуре ниже -13°С олово претерпевает структурные изменения (переходит в серую модификацию) и рассыпается в порошок. Это явление было названо "оловянной чумой". Введение в олово других металлов (свинца, висмута, сурьмы) тормозит переход олова в серую модификацию.

Покрытие оловом осуществляется горячим, химическим и электрохимическим методами.

Горячий способ заключается в погружении очищенных от жировых и окисных загрязнений изделий в расплавленное олово через слой флюса. В качестве флюса служит водный раствор хлористого цинка плотностью 1,45-1,53 г/мл^3. Проходя через кипящий слой флюса, изделия очищаются от оксидов (травятся) соляной кислотой, образующейся при гидролизе хлористого цинка, и покрываются тонким (0,25—0,5 мкм) промежуточным слоем интерметаллического соединения $FeSn_2$. Это соединение образуется по реакции:

$$2SnCl_2 + 3Fe \rightarrow FeSn_2 + 2FeCl_2.$$

Благодаря тому, что химико-физические свойства промежуточного слоя близки к свойствам металла покрытия, при погружении изделия в расплав

олово легко растекается по поверхности.

Основной недостаток горячего метода лужения — большой расход олова вследствие потерь, связанных с неравномерным распределением металла, его окислением, взаимодействием металла с флюсом и др. Потери часто достигают 30% от общего расхода металла. Следует иметь в виду, что запасы олова очень ограничены и цена его довольно высокая, поэтому, несмотря на простоту технологического процесса горячего лужения, этот метод применяют реже, чем электрохимическое осаждение олова.

Для нанесения олова на мелкие детали используют метод химического лужения без наложения тока извне. Слой олова образуется путем контактного вытеснения его более отрицательным металлом (изделием) или дополнительным электроотрицательным электродом, который создает с оловом гальваническую пару. Дополнительный контакт с более электроотрицательным металлом наблюдается при нанесении олова на такой металл, как, например, медь. Алюминий и его сплавы характеризуются более электроотрицательным потенциалом, чем олово, хорошо покрываются за счет контактного вытеснения. Недостаток химического способа получения покрытий из олова — малая скорость процесса.

Наиболее широко применяется процесс электролитического лужения. Его можно осуществлять как из водных растворов солей олова, так и из расплавленных электролитов. Электролитические покрытия обладают лучшими механическими свойствами. Этот метод экономически эффективнее описанных.

Недостатком электролитического метода является образование на покрытиях в процессе кристаллизации иглообразных кристаллов, а также потеря способности к пайке после некоторого времени их хранения. Нанесение подслоя никеля частично устраняет указанные недостатки. Для электролитического осаждения олова применяют как кислые, где олово находится в виде гидратированного иона Sn^{2+}, так и щелочные электролиты, в которых содержатся анионы SnO_3^{2-}. Из кислых электролитов наибольшее применение нашли сернокислые и фенолсульфоновые. Сернокислые электролиты содержат (г/л): сернокислого олова — *55,* избыток серной кислоты — 100 (для подавления гидролиза сернокислого олова) и поверхностно-активные вещества (клей, желатин, фенол, крезол и их сульфокислоты, вторичные, третичные амины и др.).

Электролиты, содержащие фенолсульфоновое олово, более стабильны, чем сернокислые. Они имеют состав (г/л): сернокислое олово — 50-70, фенолсульфоновая кислота —80-90, диоксидифенилсульфат — 6-11, монобутилфенилфенолсульфонат — 0,4-1,0, температура — 40-50 °С, i_K = 2-3 А/дм^2.

Основной компонент щелочных электролитов — станнат натрия $Na_2[Sn(OH)_6]$ или калия $K_2[Sn(OH)_6]$ с концентрацией 80-90 г/л. Для предупреждения гидролиза станната в электролит вводится избыток щелочи (7,5 г/л NaOH или 30 г/л КОН). Электролиты, содержащие станнат калия, более устойчивы, выход по току в них выше.

В последние годы нашли распространение электролиты, позволяющие

получать блестящие осадки олова. Блестящие осадки более тверды, чем матовые. В качестве блескообразующей добавки наибольшее применение нашел 1,4 бутиндиол.

Покрытия оловом часто подвергают оплавлению с целью уменьшения пористости и придания декоративного вида. Для повышения коррозионной стойкости оловянные покрытия иногда химически или электрохимически пассивируют в растворах хромового ангидрида или в растворах солей хромовых кислот.

Для предотвращения переходов белой модификации олова в серую, сохранения способности к пайке после длительного хранения олово легируют висмутом в количестве 0,5-2,5 %.

Электролит для получения сплава олово—висмут готовят из сернокислого оловянного электролита, добавляя к нему небольшое количество сернокислого висмута (0,3-1,5 %). Кроме основных компонентов в электролит вводят добавки аминосоединений совместно с препаратом ОС-20. Это предотвращает контактное выделение висмута на оловянных анодах и значительно улучшает качество покрытий. В последние годы для улучшения оловянных покрытий под пайку в электролиты рекомендовано вводить для электроосаждения олова в небольших количествах сурьму, свинец, никель, кобальт и др. Составы электролитов даны в специальных справочниках.

Комбинированные электролитические покрытия

Под комбинированными электролитическими покрытиями (КЭП) подразумеваются многослойные осадки, состоящие из двух или нескольких различных по химическому составу электроосажденных металлов, например, основной металл — сталь, покрытия — Fe-Cr, Cu-Ni-Cr, Cu-Ni-Cu-Cr, основной металл — алюминий, покрытие — Zn-Cr. Иногда под комбинированными покрытиями понимают биметаллические, состоящие из двух электроосажденных металлов, обладающих различными коэффициентами расширения, твердостью, электропроводностью, коррозионной стойкостью и т.д.

В последние годы нашли широкое применение композиционные электролитические покрытия, содержащие в своем составе различные включения из природных и искусственных химических соединений Al_20_3, MoS_2, TiC, TiB_2, W и др. и простых веществ (алмазный порошок, графит, кремний).

В качестве матриц для электролитического осаждения КЭП применяют никель, хром, железо, медь. Никель чаще всего служит матрицей для КЭП, так как обладает сродством к большинству частиц, применяемых в качестве второй фазы. Получение КЭП на основе хрома связано с рядом затруднений. Особенно трудно внедряются в матрицу из хрома высокотемпературные твердые оксиды, карбиды и другие вещества, которые соосаждаются сравнительно легко с никелем, медью, железом, оловом и другими металлами. Противодействие хромового покрытия включениям твердых частиц, очевидно, связано с низким катодным выходом по току матрицы (13-15 %) и обильным выделением водорода.

КЭП на основе никеля рекомендуются для использования в раз-

нообразных отраслях промышленности (автомобильной, судостроении, горнорудной, самолето-, ракетостроении и др.).

КЭП из никеля — MoS_2 предназначены для защиты от газовой коррозии в условиях глубокого вакуума. Представляют практический интерес покрытия никель—$A1_20_3$, твердость которых в десятки единиц больше, чем чистого никеля.

Включения оксидов алюминия, титана, циркония в матрицу из никеля увеличивают их износостойкость в 1,5-2,5 раза, а карбидов титана, вольфрама, хрома — в 20-50 раз.

КЭП высокого качества получают из сернокислых и сульфаминовых электролитов никелирования (предпочтительнее последние).

Для упрочнения и восстановления деталей машин применяют КЭП железо — $A1_20_3$ (4-8 вес.%). Комбинированные покрытия с матрицей из железа получают из электролита, содержащего 700 г/л $FeCl_2$-$4H_20$, при pH=1, i_K = 20 А/дм^2 и температуре 40 °С. Включение в покрытие $A1_20_3$ приводит к снижению износа в 4-5 раз, а коэффициента трения — с 0,1 до 0,02.

В технике находят применение КЭП на основе кобальта, меди, серебра, содержащих в качестве второй фазы $Si0_2$ (волокна), SiC, B_4C, WC, TiB_2 и др., назначение которых разнообразно.

ЗАЩИТА ОТ НАВОДОРОЖИВАНИЯ ПРИ НАНЕСЕНИИ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

Наводороживанием металла называют процесс абсорбции (поглощения) им водорода из жидкой или газообразной водородсодержащей среды. Абсорбция водорода, электрохимически выделяющегося из растворов электролитов, происходит при катодном обезжиривании, кислотном травлении и электроосаждении металлопокрытий. Наводороживание оказывает отрицательное влияние на механические свойства металла.

Наводороживание металла при электрохимических процессах происходит путем диффузии в глубь металла атомов водорода, появляющихся на поверхности в результате разряда ионов H_30^+ (в кислых растворах электролитов) или молекул H_20 (в нейтральных и щелочных):

1) $H_30^+ + \bar{e} \rightarrow H + H_20$;

2) $H_20 + \bar{e} \rightarrow H + OH^-$.

Небольшая часть атомов водорода проникает в металл, но основная масса их соединяется в молекулы (молизуется) на поверхности металла по одному из следующих вариантов:

3) $H + H \rightarrow H_2$;

4) $H + H_30^+ + \bar{e} \rightarrow H_2 + H_20$;

5) $H^+ + H_20 + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + OH^-$.

Скорость общего процесса выделения водорода зависит от соотношения скоростей частных реакций (1) - (5).

Водород в молекулярной форме не способен проникать в металл катода, он удаляется в виде газовых пузырьков.

На некоторых металлах, например на никеле, пузырьки водорода прочно

удерживаются на поверхности металла, что ведет к образованию на покрытии питтингов. Для устранения питтингообразования в электролит вводят поверхностно-активные вещества.

Наводороживание существенно зависит от природы металла — катода, его структурного состояния, состояния его поверхности, природы и pH электролита.

На наводороживание влияет относительно тонкий поверхностный слой металла изделия, имеющий специфическое напряженно-деформированное состояние. Такой слой появляется в результате механической или термической обработки металла и значительно отличается от глубинных слоев по своей микроструктуре. Накопление дислокаций и формирование растягивающих внутренних напряжений благоприятствует поглощению атомов водорода, образованию микроколлекторов, заполняющихся молизующимся в них водородом. В результате давление H_2 в коллекторах может достигать громадных значений, ограничиваемых лишь прочностными характеристиками металла. Коллекторы, расположенные под поверхностью металла, раскрываются на его поверхности. Дефекты внутренней структуры металла имеют существенное значение при распределении водорода в его массе.

При рассмотрении водородного охрупчивания металла большое значение придается переносу атомов водорода движущимися дислокациями, вследствие чего на границах зерен, межфазных границах, где скапливаются дислокации, концентрация водорода становится достаточной для резкого ускорения разрушения металла, а также развития коррозионных процессов.

Отжиг изделий в вакууме уменьшает его способность поглощать водород.

При электроосаждении металлов наводороживание основы — катода и самого покрытия изменяется в зависимости от природы электролита. Так, наибольшее наводороживание стальной основы происходит в цианистых электролитах кадмирования, цинкования и меднения. Велико наводороживание в сернокислых электролитах кадмирования, цинкования, никелирования, меднения, а также в хроматных электролитах, применяемых для осаждения износостойких и защитно-декоративных покрытий. На рис. 22 приведены кривые влияния наводдроживания на разрушение пружинной стали с цинковым покрытием, полученным в кислом (кривая 1) и цианистом (кривая 2) электролитах.

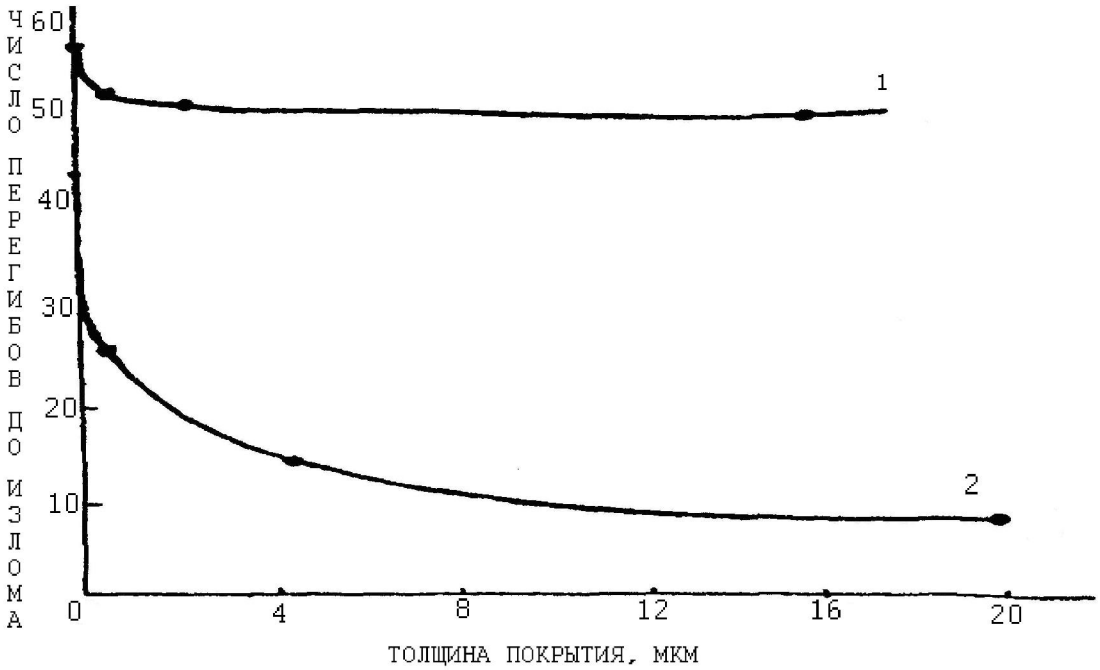


Рис. 22. Влияние наводороживания на разрушение пружинной стали с цинковым покрытием, прилученным в кислом (крив. 1) цианистом (крив. 2) электролитах.

Некоторые неорганические вещества могут стимулировать процесс наво-дороживания. Сильными стимуляторами наводороживания являются As_20_3, $Se0_2$, $SbCl_2$ (или соответствующие им анионы).

В меньшей степени такое действие проявляют ионы: Pb^{2+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}, In^{3+}, Cd^{2+}, Cl^-, Br^-, I^-,S^{-2}.

Стимуляторы наводороживания могут попадать в электролиты, травильные растворы либо из окружающей среды (H_2S из промышленной атмосферы), либо из растворяющихся поверхностных слоев металла, загрязнений изделий.

В практике осаждения электрохимических покрытий применяют соединения различной природы для защиты от наводороживания основного металла и покрытия. Чаще всего в качестве ингибиторов наводороживания используют органические соединения — от относительно простых по составу (формальдегид, этанол) до сложных природных соединений (желатина, столярного клея) или смеси органических веществ. Например, добавка полиэтиленгликоля (М 200) в сернокислый электролит кадмирования увеличивает пластичность при скручивании проволоки из стали У8А на 14% (толщина покрытия — 20 мкм), а в сульфатноаммониевом электролите (CdO-30, $(NH_4)_2SO_4$-300, H_3BO_3-2О, pH 6,8) приводит почти к полному прекращению наводороживания. Эффект защиты возрастает с увеличением молекулярной массы гликолей и уменьшается при увеличении катодной плотности тока. В качестве очень эффективного ингибитора наводороживания при электроосаждении цинка из хлористоаммониевых электролитов рекомендован анисовый альдегид (2-5г/л).

Электроосаждение никеля из сернокислого электролита сопровождается

значительным наводораживанием стальной основы. Введение в электролит четвертичных аммониевых оснований, анисового альдегида существенно снижает наводораживание.

Подбор эффективных добавок к цианистым электролитам весьма затруднен вследствие высокой специфической адсорбции CN^--ионов — очень сильного стимулятора наводораживания.

При гальванической отделке металлов и сплавов следует использовать все доступные способы снижения наводораживания.

ГЛАВА 3. Конверсионные и химико-термические покрытия

Конверсионные покрытия получают путем химического или электрохимического преобразования поверхностного слоя металла в малорастворимые оксиды или солевые соединения. Такие покрытия можно использовать как в качестве самостоятельных защитных покрытий (оксидные, фосфатные, оксидофосфатные) с соответствующим уплотнением в растворах, содержащих гидрофобизаторы, ингибиторы и биоциды, так и в сочетании с другими покрытиями, например металлическими. Последнее, позволяет получать комбинированные покрытия с повышенной защитной способностью. Конверсионные покрытия применяют также в качестве защитно-декоративных, специальных (твердых, антифрикционных и т.п.), временных (для межоперационного хранения деталей в условиях производства).

ОКСИДИРОВАНИЕ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Оксидные пленки на железе и его сплавах можно получить паротермическим, термическим, химическим и электрохимическим методами. Наибольшее применение находит химический метод оксидирования.

Химическое оксидирование черных металлов можно осуществлять в щелочных и кислых растворах. Наибольшее распространение нашли щелочные растворы, в которых процесс оксидирования протекает стабильно и образуется равномерная пленка с хорошей адгезией. Цвет покрытия зависит от состава металла. На углеродистых и низколегированных сталях образуются покрытия черного цвета, на легированных сталях — темно-серого, на чугуне — коричневого. Основным компонентом щелочных растворов оксидирования является едкий натрий, окислителями — нитраты и нитриты. Процесс проводят при температуре кипения 135-145 °С. Разные марки сталей оксидируют при разных температурах. Толщина пленки уменьшается с повышением температуры и концентраций щелочи. Продолжительность оксидирования зависит как от обрабатываемого материала, так и от состава раствора и изменяется от 30 мин — для чугуна до 60-90 мин — для легированных сталей.

Большое применение нашел раствор состава (г/л): едкий натрий NaOH — 650-700, нитрит натрия $NaN0_2$ — 200-250, нитрат натрия $NaN0_3$ — 50-70. Оксидирование чаще выполняется в одну стадию, однако имеются процессы и двухстадиинного оксидирования в случае большой номенклатуры деталей из различных марок сталей. Первая стадия оксидирования осуществляется при температуре 130-135°С в течение 5-10 мин, затем после промывки детали пе-

реносят в раствор такого же состава, но оксидируют при температуре 138-145°С. В последние годы получил распространение щелочной раствор, содержащий фосфорнокислые соли состава (г/л): едкий натрий NaOH — 600-700, нитрит натрия $NaN0_2$ — 120-160, тринатрийфосфат Na_3P0_4 — 60-80, температура 137-145°С. Продолжительность оксидирования — 15-20 мин. Оксидная пленка, полученная в этом растворе, имеет глубокий черный цвет. После оксидирования детали тщательно промывают в горячей непроточной воде и в двух ваннах с проточной холодной водой, затем сушат нагретым воздухом. Неполная промывка деталей после оксидирования приводит к появлению на них при хранении белого налета. Качество промывки можно проверить, если нанести на поверхность каплю фенолфталеина. Отсутствие малиновой окраски свидетельствует о достаточной промывке.

Для кислого оксидирования углеродистых сталей применяют раствор состава (г/л): кальций азотнокислый $Ca(N0_3)_2$ — 10-20, ортофосфорная кислота H_3P0_4 — 1-3.

Для кислого оксидирования чугуна применяют раствор состава (г/л): барий азотнокислый $Ba(N0_3)_2$ — 80-100, диоксид марганца $Mn0_2$ 11,8-12,2, ортофосфорная кислота H_3P0_4 — 0,5-2,5.

Температура оксидирования — 94-98°С, продолжительность — 40-60 мин. При кислом оксидировании черных металлов на поверхности образуется оксидно-фосфатное покрытие темно-серого цвета, обладающее повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с оксидным покрытием, полученным из щелочного раствора.

Кислое оксидирование можно применять для обработки сборочных изделий, имеющих места пайки мягким припоем. К недостаткам кислого оксидирования относится малая стабильность раствора. Декоративные качества оксидно-фосфатной пленки хуже, чем оксидной.

Электрохимическим методом оксидные покрытия могут быть получены анодной обработкой стали в 40 %-ном растворе NaOH при 80-120°С и плотности тока 3-10 А/дм^2. При продолжительности электролиза 30-40 мин образуются пленки черного цвета толщиной 4-5 мкм. Понижение концентрации щелочи, температуры раствора или уменьшение продолжительности электролиза приводит к уменьшению толщины пленки и увеличению ее пористости. Сравнительные коррозионные испытания показали, что электрохимически оксидированные образцы в 3-4 раза более коррозионностойки, чем химически оксидированные в щелочном растворе.

АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Анодная электрохимическая обработка металлов является наиболее эффективным методом получения покрытий с заданными свойствами. С помощью анодного оксидирования можно изменять такие свойства металлов, как прочность, твердость, износостойкость, термостойкость, электроизоляционные характеристики, каталитическую активность.

При всем разнообразии анодно-оксидных покрытий их можно разделить

на следующие группы: защитные, защитно-декоративные, твердые, изоляционные, подслойные перед нанесением металлического покрытия.

Анодное оксидирование проводится на постоянном или переменном токе (50 Гц). Широко применяется анодное оксидирование алюминия, магния, титана, их сплавов, а также других металлов. В настоящее время известны сотни вариантов электролитов для анодного оксидирования и число их непрерывно растет.

Свойства анодно-оксидных покрытий зависят от следующих факторов: состава сплава и степени его однородности, характера подготовки поверхности перед анодным окислением, условий анодного окисления (состава электролита, режима процесса), дополнительной обработки покрытий.

Анодирование алюминия

Алюминий и его сплавы нашли широкое применение в технике, так как они соединяют в себе легкость и прочность, высокую теплопроводность, коррозионную стойкость, хорошо отражают свет и тепло и, кроме того, нетоксичны. Применение чистого алюминия (99,8 и 99,99 %), как правило, ограничивается объектами, в которых требуется очень высокая коррозионная стойкость, вязкость, — чаще всего для плакирования (покрытия с одной или двух сторон высокопрочных материалов). Плакированный материал используется главным образом в авиационной промышленности. Для удовлетворения разнообразных запросов техники существуют алюминиевые сплавы. Основными легирующими элементами сплавов общего назначения являются магний, цинк, медь, марганец, кремний.

Сплавы специального назначения, например высокопрочные сплавы для авиационной промышленности, кроме указанных элементов могут содержать никель, хром и др.

Алюминий — очень реакционноспособный металл, его стандартный окислительно-восстановительный потенциал равен -1,67 В, но вследствие сильно выраженной склонности к пассивированию потенциал его может достигать -0,51 В, поэтому алюминий обладает высокой стойкостью к большинству атмосфер и химических реагентов, которую обеспечивает защитная оксидная пленка, образующаяся на поверхности.

На свежей поверхности металла толщина оксидной пленки за несколько секунд достигает 0,1 мкм, рост ускоряется при повышении температуры и влажности. Кинетика процесса окисления алюминия может быть параболической, линейной или логарифмической в зависимости от времени, температуры. В естественных условиях основная доля коррозионных разрушений приходится на первые один-два года, а в дальнейшем скорость коррозии незначительна. Коррозия алюминия и его сплавов усиливается в присутствии хлоридов и кислых сульфатов. Естественная оксидная пленка на алюминии и его сплавах не обеспечивает необходимой защиты от коррозии основного металла. Эту пленку искусственно утолщают и уплотняют в зависимости от требований, предъявляемых к изделиям.

Процесс электрохимического оксидирования алюминия в технике назы-

вают анодированием. Этот процесс находит широкое применение для защиты алюминиевых изделий не только от коррозии, но и от механического износа, а также для их защитно-декоративной отделки.

Существуют разные способы анодирования, но наибольшее применение получили электрохимический способ окисления и способ обработки изделий в растворах окислителей.

Искусственные оксидные пленки не только надежно защищают алюминий от коррозии, но и прекрасно окрашиваются в растворах органических красителей в различные красивые цвета, в том числе имитируют золото.

Основные требования, предъявляемые к анодированию алюминия и сплавов, сводятся к тому, чтобы оксидная пленка росла в направлении к металлу и растворялась в направлении к электролиту, скорость растворения должна быть существенно меньше скорости роста пленки. Эти требования удовлетворяют серная кислота, хромовая, щавелевая и другие кислоты. В процессе анодирования алюминия и его сплавов в непосредственном контакте с ним образуется тонкая пленка толщиной 0,01-0,1 мкм, получившая название барьерного слоя (растет по направлению к металлу), а по направлению к электролиту — сравнительно толстая пленка $A1_20_3$ (может достигать толщины 400 мкм), пористая и проницаемая для электролита.

Свойства оксидных пленок (эластичность, адгезия, твердость и др.) в сильной степени зависят от состава сплава и технологии их получения. В литературе описано большое количество электролитов для анодирования алюминия и его сплавов. В табл. 10 приводятся составы некоторых электролитов и режимы оксидирования, толщины оксидных пленок и их назначение. Наибольшую твердость имеют пленки на чистом алюминии, полученные анодированием в серной кислоте (~ 20 %-ной) при i_a = 25 А/дм-, t = 14 °С, в щавелевой — при i_a = 15 А/м^2 и t = 20 °С (твердость по Виккерсу составляет 770 кгс/мм^2). Присутствие тяжелых металлов в алюминиевых сплавах, а также кремния при прочих равных условиях приводит к понижению твердости. Однако решающую роль играет технология процесса.

Таблица 10

Составы электролитов и режимы оксидирования алюминия и его сплавов

Электролит		Режим электролиза				Толщина покрытия, мкм	Примечание
Состав	Концентрация, г/л	Плотность тока,. А/дм^2	Напряжение, В	Температура, °С	Продолжительность,		
1	2	3	4	5	6	7	8
Серная кислота	180-200	1-1,5	13-24	13-25	20-35	6-12	Для обшивки изделий из листовых плакированных материалов, покрываемых бесцветным лаком
Серная кислота	180-200	0,8-1,5	13-24	13-25	15-25	5	Для обшивки изделий, окрашиваемых эмалями, и внутреннего набора из плакированных спла-

							вов
Серная кислота	180-230	0,5-1,0	12-20	13-25	50—80	5	Для дюралюмина, силумина и деталей сложной конфигурации
Серная кислота	120-150	1,2-2,0	17-28	13-25	20-40	5-15	Для создания грунта под лакокрасочные покрытия деформируемых сплавов. Ток переменный
Хромовый ангидрид	30-35	1,6	0-40	34±2	15		Для деталей, имеющих малые допуски, из гетерогенных сплавов, легированных Cu и Cu+Ni
Щавелевая кислота	30-50 50-100	1,0-2,0 1,0-2,5	30-35 50-65	20 30	20-30 10-30	8-15 15	Покрытие желтое, твердое, цвет определяется условиями электролиза, толщиной пленки. Для сплава алюминия АОО, АД1, АМЦ, АМГ, В95, Д16
Сульфаминовая кислота	180-200	1,0	5-45	30-45	30-45	10-14	Покрытие бесцветное, коррозионностойкое, стойкое к истиранию, плохо поддается окраске

Хромовокислые электролиты (30-100 г/л $Cr0_3$) целесообразно использовать для оксидирования деталей с точными размерами из литейных сплавов, а также изделий, имеющих сварные и клепаные соединения. Сравнительные коррозионные испытания такого вида изделий, оксидированных в сернокислом, щавелевом, хромовокислом электролитах, показали, что в последнем случае не наблюдается коррозия на участке сварки и прочность сварного шва почти не изменяется.

Щавелевокислые электролиты, обычно 2-10 %-ный раствор щавелевой кислоты, в который иногда добавляют органические вещества (лимонную, янтарную, малоновую и другие кислоты), при анодной плотности тока 0,1-0,3 А/дм , температуре 30±3°С образуют оксидные пленки, которые хорошо окрашиваются органическими красителями путем адсорбционного наполнения, приобретая при этом цвет красителя. В последние годы для оксидирования алюминия и его сплавов применяют электролиты на основе салициловой кислоты, преимущество которых состоит в том, что образуются более плотные, эластичные, коррозионно-стойкие пленки. Практическое применение получил электролит состава (г/л): сульфосалициловая кислота $C_{17}H_6O_6S \cdot 2H_2O$ —

100, щавелевая $H_2C_2O_4$ — 30, серная кислота H_2SO_4 — 3-4, анодная плотность тока — 20-30 А/м^2, температура — 18-25 °С. Микротвердость пленок, полученных в этом электролите, существенно зависит от состава сплава. Микротвердость пленок толщиной 30-90 мкм, полученных на техническом алюминии АД-1, в сульфосалициловом электролите указанного выше состава при i_a = 30 А/дм и t = 20°С достигает 460 кгс/мм , на сплаве Al-Mg — около 500 кгс/мм , на сплаве В95 — около 200-250 кгс/мм .

Разработаны унифицированные электролиты (г/л): двухкомпонентный, содержащий серной кислоты — 180-200, щавелевой кислоты — 25-35, и трехкомпонентный, содержащий сульфосалициловой кислоты — 90-110, щавелевой кислоты — 25-35 и серной кислоты — 2-4. Они позволяют получить защитные, защитно-декоративные цветные, а также электроизоляционные и твердые износостойкие покрытия в зависимости от режима оксидирования.

Процесс образования оксидных пленок на алюминии и его сплавах толщиной более 40 мкм получил название глубокого анодирования. Оксидные пленки большой толщины отличаются высокой твердостью, износостойкостью, антифрикционными и хорошими электроизоляционными свойствами. Глубокое анодирование тонкостенных деталей повышает жесткость конструкций. Однако при глубоком анодировании ухудшаются механические свойства деталей, уменьшается предел выносливости, относительно удлиняется и сужается поперечное сечение.

Разработан процесс глубокого анодирования в 20 %-ном растворе серной кислоты при пониженной температуре электролита (от 3 до 10°С). Анодная плотность тока — 20-25 А/м^2. При интенсивном охлаждении и перемешивании можно получить пленки толщиной 50-60 мкм, а при определенных условиях — 120-150 мкм. Конечная химическая операция после анодирования — наполнение анодных оксидов с целью улучшения коррозионнозащитных свойств покрытий. Применяют следующие виды наполнения оксидов: пропитка маслом, лаками, парафином или уплотнение кипячением в дистиллированной воде или растворах некоторых солей.

Оксидирование магниевых сплавов

В машиностроении магний в чистом виде используется редко. Для улучшения механических и других свойств в него вводят небольшие количества марганца, алюминия, цинка и др.

Применение магниевых Сплавов многочисленно и разнообразно, что обусловлено их легкостью (в 1,6 раза легче алюминия) и высокой удельной прочностью, что особенно важно для авиационной и ракетной промышленности. Коррозионная стойкость магниевых сплавов связана с образованием на его поверхности защитной пленки. Присутствие в сплавах марганца (0,3-0,5 %) повышает их коррозионную стойкость.

В чистых сухих атмосферах при относительной влажности ниже 60 % магниевые сплавы с чистой поверхностью могут неограниченно долго сохранять блестящую поверхность. В чистой, но влажной атмосфере через некоторое время на поверхности появляются очаги коррозии, что обусловлено

электрохимической коррозией (присутствующие на поверхности примеси выступают в роли катодных участков). Приведем для сравнения стандартные электродные потенциалы магния и других металлов (В): магний — 2,37; алюминий — 1,66; цинк — 0,76; железо — 0,44.

Если поверхность загрязнена пылью или другими частицами, она быстро корродирует. Продуктами коррозии в атмосферных условиях промышленных районов являются гидроксид, карбонат и сульфат магния. На практике большое значение имеет гальваническая коррозия. Из сравнения стандартных электродных потенциалов следует, что магний по отношению к другим конструкционным материалам (железу, цинку, алюминию) в гальванической паре является анодом.

Не защищенные от коррозии магниевые сплавы независимо от их состава не применяют. Так как коррозионная стойкость магниевых сплавов зависит от окружающей среды, то и степень защиты определяется этой средой. Одним из возможных методов защиты является химическая или электрохимическая обработка в растворах, позволяющих создать на поверхности защитную пленку, более устойчивую к данной среде, чем сам сплав. Рекомендованы две группы электролитов, в которых получают защитные пленки на магниевых сплавах: щелочные и кислые (табл. 11).

Таблица 11

Составы электролитов и режимы оксидирования магниевых сплавов

Электролит		Режим электролиза				Толщина покрытия, мкм	Примечание
Состав	Концентрация, г/л	Плотность тока,. $А/дм^2$	Напряжение, В	Температура, °С	Продолжительность, мин		
1.Гидрофторид аммония NH_4HF_2	300-350	Нач. 0,5-5	120-150	20-35	20-40	4-6	Для сплава МЛ9, МЛ10, МЛ12. МЛ15, МЛ14. МА15. Ток переменный
2.Гидрофторит аммония NH_4HF_2 Бихромат натрия $Na_2Cr_20_7$ Ортофосфорная кислота (85 %) H_3P0_4	400-300 60-80 100-120	5-1	70-90	70-80	30-40	30-50	Анодируются все магниевые сплавы, применяемые в промышленности. Ток переменный

3. Едкий натр NaOH Метасиликат натрия Na_2Si0_3 Фенол кристаллический	240-260 25-35 3,5-3,5	2,5	4	70-80	20-25	20	На сплаве МА8 покрытие черное. на МЛ5-серое. Ток переменный
4. Едкий натр NaOH Бихромат натрия $Na_2Cr_20_7$ Перманганат калия $KMn0_4$	2,5 160 55	0,8-1,0	-	20-25	20	-	Для всех сплавов pH- 6,4-7,1

Химические пленки, образующиеся в результате анодной обработки, зависят от состава электролита. Анодирование в растворах фторидов очень эффективно, так как на поверхности образуется нерастворимый и непроводящий фторид магния. В других растворах пленка состоит в основном из оксида магния, а также содержит оксиды хрома, если в растворе имеются соединения хрома.

Пленки на магниевых сплавах мягче, чем на алюминиевых, что объясняется тем, что на алюминии пленки состоят в основном из корунда A_2O_3, твердость которого в 3-4 раза больше, чем MgF_2.

Фосфатирование металлов

Фосфатирование представляет собой процесс образования на металлической поверхности труднорастворимых солей из нерастворимых фосфатов, полученных при химическом взаимодействии металлов с растворами кислоты и ее кислых солей.

Фосфатные пленки применяют:

для получения защитных покрытий на поверхностях стальных изделий и изделий из цветных металлов с обязательной обработкой в растворах хроматов и гидрофобизирующих составах;

в качестве промежуточных покрытий для повышения адгезии и защитной способности лакокрасочных покрытий;

в качестве антифрикционных покрытий с целью уменьшения износа деталей, работающих на трение;

в качестве временных покрытий для облегчения операций при выполнении технологических процессов штамповки, волочения, глубокой вытяжки и холодной обработки металлов;

для получения электроизоляционного слоя;

для увеличения твердости и глубины азотированного слоя;

для изоляции участков деталей при лужении, свинцевании и цинкова-

нии.

Кислые растворы однозамещенных фосфатов цинка, марганца и железа (pH =1,5-2,5) образуют на металлической поверхности фосфатные пленки кристаллического строения. Их формирование сопровождается выделением водорода. Толщина фосфатной пленки зависит от состояния поверхности, состава раствора и режима фосфатирования и может меняться в широких пределах — от 1 до 100 мкм и выше, а масса фосфатов на 1 м поверхности составляет - 50 г.

Защитная способность фосфатных пленок зависит от структуры, толщины, пористости и дополнительной обработки. Нанесение на фосфатированную поверхность лака позволяет повысить коррозионную стойкость до 1000 раз. Фосфатные пленки сохраняют защитные свойства при высоких температурах (до 500 °С), а кальциево-фосфатные — до 700-800 °С.

На качество фосфатных покрытий влияет подготовка поверхности. На деталях, обработанных механическим путем, пескоструйной очисткой или сухой галтовкой, после обезжиривания получается мелкокристаллическая пленка толщиной 10-15 мкм. На травленых поверхностях фосфатирование протекает неравномерно, пленка имеет крупнокристаллическую структуру и толщину 40-50 мкм. Лучшим методом подготовки поверхности под фосфатирование является гидроабразивная обработка.

Для фосфатирования черных металлов применяют препарат "Мажеф", содержащий (%): Mn — 18-20; Fe^{2+} — 0,14-0,15; Fe^{3+} - 2,0-2,5; PO_4^{3-} - 60-70; SO_4^{2-} - 1; H_20 - 1÷2; Ca^{2+} -следы.

Водный раствор этой соли подвергается гидролизу:

$$Me(H_2PO_4)_2 \overset{H_2O}{\longleftrightarrow} MeHPO_4 + H_3PO_4$$

При взаимодействии железа с H_3P0_4 образуются одно-, двух- и трехзамещенные фосфаты и выделяется водород:

$Fe + 2H_3P0_4 \rightarrow Fe(H_2P0_4)_2 + H_2$;

$Fe + Fe\ (H_2P0_4)_2 \rightarrow 2FeHP0_4 + H_2$;

$Fe + 2FeHP0_4 \rightarrow Fe_3\ (P0_4)_2 + H_2$.

Однозамещенные фосфаты хорошо растворимы в воде, двухзамещенные — трудно растворяются, а трехзамещенные практически не растворяются. Последние два соединения и являются основой фосфатной пленки, формирующейся на поверхности обрабатываемых изделий.

Процесс фосфатирования протекает эффективнее при температуре 90-100°С в течение 1-2 ч.

Для фосфатирования высоколегированных сталей рекомендуется в раствор "Мажеф" вводить хлористый барий (10-12 г/л), фосфатировать при температуре 98—110°С в течение 50-60 мин. Выделяющийся при фосфатировании водород может проникать в металл и ухудшать физико-механические свойства металла, снижать предел выносливости сталей. Снижения наводороживания металла можно достичь уменьшением времени фосфатирования.

Интенсифицировать процесс фосфатирования возможно путем введения ускорителей — азотнокислых и азотистокислых солей, однако защитная

способность фосфатных пленок, полученных в присутствии ускорителей, ниже, чем без них.

Промышленное применение для ускоренного фосфатирования получил раствор состава (г/л):

Монофосфат цинка $Zn(H_2P0_4)_2$ 10-15
Монофосфат аммония $NH_4\ H_2P0_4$ 10-15
Нитрат магния $Mg\ (N0_3)_2$ 70-100
Нитрат железа $Fe\ (N0_3)_2$ 1,7-2,0
Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$ 1,7-2,0
Щавелевокислый цинк ZnC_20_4 — (до насыщения)
Температура — 70-80 °С, продолжительность фосфатирования — 10-25 мин.

Холодное фосфатирование можно осуществить путем увеличения концентрации H_3P0_4 и введения солей азотной, азотистой, плавиковой кислот. Фосфатные покрытия можно наносить распылением раствора под давлением, а вручную — кистью. Выбор того или иного метода зависит от размера изделий, однородности материала деталей, входящих в состав изделия, масштабов производства. Холодное фосфатирование более экономично, так как раствор сохраняется длительное время, не требуется нагрева и мощной местной вентиляции.

Для повышения защитной способности цинковых и кадмиевых покрытий их подвергают дополнительно фосфатированию в растворе соли "Мажеф" (30-40 г/л) или растворе для ускоренного фосфатирования.

При фосфатировании черных и цветных металлов (цинка, кадмия) в растворы, содержащие первичные фосфаты железа, марганца, цинка или фосфорную кислоту и окислители — азотнокислые соли кальция, бария, вводят $Mn0_2$. Для получения оксидно-фосфатных покрытий на деталях из углеродистой и легированной стали используют растворы следующих составов (г/л):

		I	II	III	IV
Азотнокислый кальций	$Ca(NO_3)_2$	10-20	-	15-30	-
Азотнокислый барий	$Ba(N0_3)_2$	-	80-100	-	80-100
Диоксид марганца	$Mn0_2$	-	11,8-18,2	0,5-10	10-15
Фосфорная кислота	H_3P0_4	1-3	0,5-2,5	0,5-1,0	4-5

Повышение концентрации азотнокислых солей ускоряет процесс формирования оксидно-фосфатных покрытий. Повышение концентрации фосфорной кислоты от 2—3 до 8—10 г/л, а также применение вместо соли кальция нитрата бария способствует повышению защитных свойств пленки. Введение в раствор диоксида марганца улучшает внешний вид покрытий.

В растворе II можно обрабатывать чугун. Раствор IV используют для обработки закаленных сталей. При обработке легированных сталей концен-

трация H_3P0_4 должна быть выше, чем при обработки углеродистых сталей. На свойства покрытий, особенно защитные свойства, существенное влияние оказывает температура, она не должна быть ниже 90°С. Для растворов I и II оптимальная температура — 94-98°С, для растворов III и IV — 98-100 °С.

Процесс образования оксидно-фосфатных покрытий сопровождается выделением водорода. Прекращение выделения газа указывает на то, что формирование оксидно-фосфатной пленки закончено. Продолжительность обработки — 40-50 мин.

Повышение защитной способности фосфатных и оксидно-фосфатных покрытий может быть достигнуто теми же путями, что и оксидных покрытий черных металлов, т.е. обработкой в пассивирующих растворах, пропиткой минеральными маслами, консистентными смазками.

Процессы фосфатирования цветных и легких металлов нашли меньшее применение, чем фосфатирование стали. Однако известно, что фосфатные и оксидно-фосфатные покрытия хорошо защищают от коррозии алюминий и его сплавы. Имеются данные, что фосфатирование гальванических покрытий в большей мере увеличивает их стойкость против коррозии, чем хроматное пассивирование.

Фосфатные пленки на цинке и кадмии могут быть получены в растворе состава (г/л):

Препарат "Мажеф" — 30-35
Азотнокислый цинк — 60-65
Азотнокислый натрий — 3-5
Общая кислотность, точки — 38-43
Свободная кислотность, точки — 0,5-1,5

Температура - 18-30 °С, продолжительность фосфатирования - 20-40 мин.

Хроматная обработка фосфатных покрытий на цинке и кадмии повышает их защитную способность.

Магний и его сплавы так же, как и сталь, и цинк, можно фосфатировать в растворах, содержащих первичные фосфаты железа и марганца. Защитная способность фосфатных пленок на магнии и сплавах Mg выше, чем пленок, полученных при химическом оксидировании.

Для интенсификации процесса фосфатирования рекомендуется проводить процесс при наложении тока — катодное фосфатирование, однако широкого распространения электрохимическое фосфатирование не получило. Чаще электрохимическое фосфатирование применяют для сталей аустенитного класса, химическое фосфатирование которых не всегда дает хорошие результаты. Существенным недостатком электрохимического процесса является неоднородность свойств пленки, неравномерность по толщине.

Фосфатные пленки толщиной 30-60 мкм относятся к коррозионностойким покрытиям, что подтверждается данными испытаний стали в солевой камере. Нефосфатированная сталь теряет в массе (мг/см^2) за 72 ч — 5,51; за

240 ч — 14,26; за 774 ч — 34,08. Потери массы фосфатированной стали — соответственно 0,31; 0,67; 3,32.

Термодиффузионные покрытия

Покрытия образуются в результате диффузии из твердой или газообразной фазы алюминия (алитирование), хрома (термохромирование), кремния (термосилицирование) в основной металл (сталь). Процесс проводят при высокой температуре в вакууме, в нейтральной или восстановительной среде, в атмосфере газообразного хлора. Изделия помещают в порошок наносимого металла, либо в порошкообразное соединение этого металла.

Необходимое условие для диффузии — нарушение структуры металлической решетки основного металла. При высокой температуре, приближающейся к температуре плавления, подвижность ионов настолько велика, что происходит обмен металлов.

В результате диффузии в поверхностном слое стали образуются сплавы оксидов AI_2O_3, $Cr_20з$, SiO_2 или двойные сплавы $FeAl_3O_4$, $FeCr_20_4$, Fe_2Si0_4, обладающие повышенными защитными свойствами и обуславливающие значительную жаростойкость термодиффузионных покрытий. Толщина покрытия определяется температурой и временем проведения процесса.

Алитирование стальных изделий осуществляется в собранном виде, так как образующийся при этом защитный слой хрупок и не допускает механической обработки (за исключением сварки).

Детали, очищенные от окалины, ржавчины и грязи, помещают в герметический ящик (реактор), тщательно засыпают реакционной смесью, состоящей из 50 % очень тонкого алюминиевого порошка, 45-48 % окиси алюминия и 2-5 % нашатыря (NH_4C1). Нагрев ведут в течение 3-4 ч при температуре 950-1000° С. Оксиды алюминия необходимы для предотвращения спекания металлического порошка. Нашатырь создает в реакторе защитную неокислительную атмосферу: при нагревании он разлагается на NH_3 и $C0_2$, которые вытесняют из реактора воздух.

Алитированное железо стойко в парах серы и сернистого газа и применяется для защиты от окисления котельной аппаратуры, деталей газогенераторов, муфелей и др. Диффузионное насыщение стали — один из самых надежных способов защиты аппаратуры от окисления при повышенных температурах.

Термохромирование проводят при температуре 1000-1050°С в смеси порошкообразного хрома, каолина (для устранения спекания) и нашатыря (для создания неокислительной атмосферы). Образующейся в результате диффузии хрома в сталь поверхностный слой представляет твердый раствор Fe-Cr. Он обладает высокой жаростойкостью и твердостью. Термохромирование можно проводить и в газовой среде — в парах хлористых солей хрома.

Силицирование, как и хромирование, осуществляют в порошкообразной (смесь измельченного кремния или ферросилиция с хлористым аммонием) и газовой (парах четыреххлористого кремния) средах при температуре 1000-1200°С. Диффузионное силицирование хорошо защищает углеродистую

сталь от газовой коррозии.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

Применение в технике конструкционных материалов с высокой твердостью, химической стойкостью, жаростойкостью вызвало появление новых методов их обработки — электрохимических.

В основу электрохимической обработки (ЭХО) положен принцип локального анодного растворения металла при высокой плотности тока - 200 А/м^2. Впервые электрохимическая обработка была предложена в 1928 г. В. И. Гусевым. Станок для ЭХО был описан в 1946 г., но применение ЭХО в промышленных масштабах началось в виде электролитического или электролитически сопутствующего шлифования в 1950 г. В дальнейшем были найдены области наиболее рационального применения ЭХО и, в частности, электрохимическое сверление, прошивка сложнофасонных отверстий, пазов в труднообрабатываемых материалах, фрезерование, обработка полостей тел вращения, электрохимическое резание твердых материалов, формообразование, удаление заусенцев, маркировка, полирование и др. Существует большое число методов ЭХО, соединяющих электрохимическую обработку с механической: анодно-механическая, электроабразивная, электроалмазная. Классификация электрохимических способов обработки представлена на рис. 23.

Электрохимическая обработка в настоящее время конкурирует с традиционными методами, что обусловлено ее экономической эффективностью. Преимущества электрохимической обработки несомненны: отпадает необходимость в изготовлении специального инструмента, значительно сокращается расход материала (эти преимущества «особенно существенны при обработке дорогостоящих и дефицитных материалов), высокая точность обработки, возможность обработки крупных деталей без специальных станков, высокая производительность, отсутствие деформации металла. Достоинством ЭХО также является возможность механизации процесса, т.е. улучшение условий труда.

В нашей стране созданы и успешно эксплуатируются станки для электрохимического формообразования профил пера лопаток турбин и компрессоров, отверстий, пазов и щелей, заточек режущих инструментов и других технологических операций, совершенствуются существующие технологические процессы и разрабатываются новые.

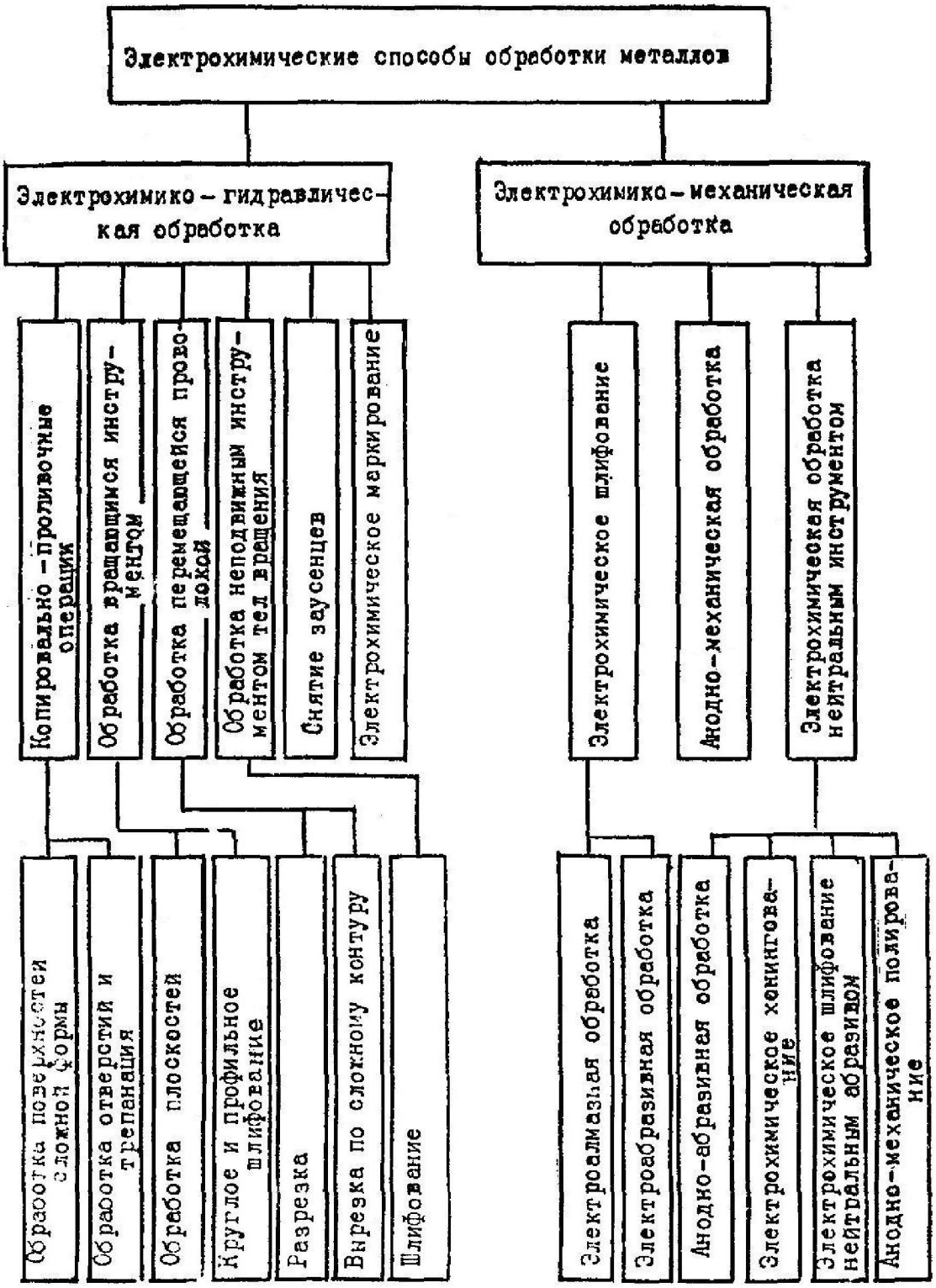


Рис. 23. Классификация электрохимических способов обработки металлов.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Важнейшим условием проведения ЭХО с высокой производительностью при сравнительно малой энергоемкости является правильный выбор электролита. Электролит в процессе электрохимической обработки выпол-

няет несколько функций. Он является средой, в которой протекают химические процессы и в которой содержатся проводящие ионы, необходимые для электрохимических процессов. Поток электролита выносит из рабочей зоны продукты анодного растворения металлов и пузырьки газа, одновременно охлаждая электроды. Электролиты для ЭХО должны обладать высокой электропроводностью. В качестве электролитов чаще используют водные растворы нейтральных солей (NaCl, $NaN0_3$, K_2S0_4,$CaCl_2$ и др.).

В принципе для ЭХО можно применять любой электролит, однако металлы различных марок активно растворяются только в электролитах определенного состава, чаще всего в растворе хлористого натрия (10-20 %-ный). Из практики ЭХО известно, что большинство металлов и сплавов (простые конструкционные стали, стали, легированные хромом, никелем, марганцем, титаном и др.), а также часть цветных металлов и сплавов хорошо обрабатываются в растворе хлористого натрия, что обусловлено специфическими свойствами Cl^- -ионов активировать поверхность изделий.

Сплавы на никелевой основе обрабатываются с высоким выходом по току в тех же электролитах, что и для обработки сплавов на основе железа. Для получения наименьшей шероховатости (~ 2 мкм) лучшими оказались электролиты, содержащие нейтральные соли: нитрит натрия (15 %-ный раствор), хлорид натрия (6-10 %-ный раствор), хлорид аммония (3-10 %-ный раствор).

Некоторые материалы, например алюминий, цинк, олово и сплавы на их основе, лучше обрабатываются в растворе азотнокислого натрия.

Сплавы титана ВТЗ-1, ВТ-8 чрезвычайно трудно обрабатываются электрохимическим методом, так как легко пассивируются. Для них лучше использовать в качестве электролита хлористый или азотнокислый натрий. Однако характер растворения титановых сплавов в этих электролитах различен. Если в растворе хлористого натрия наблюдается равномерное растворение по всей поверхности, то в растворе азотнокислого натрия в начальный момент электролиза вся поверхность изделия пассивируется, затем сплошность ее нарушается и растворение происходит в местах дефектов пассивной пленки, а на участках с более низкой плотностью тока возможна точечная коррозия. Практический опыт электрохимической обработки титановых сплавов невелик, продолжаются исследования по ЭХО титана и его сплавов.

Такие тугоплавкие металлы, как молибден, вольфрам, хорошо обрабатываются в 10 %-ном растворе едкого натрия. В растворе хлористого натрия чистый вольфрам не обрабатывается, а молибден обрабатывается очень медленно. Высокой активностью обладают фториды щелочных металлов, однако из-за плохой растворимости и высокой токсичности их применение ограничено.

Электролиты на основе хлористого натрия или азотнокислого натрия с добавкой фторидов используют для обработки сплавов, содержащих карбиды кобальта, вольфрама, титана, циркония. При ЭХО металлов и сплавов в межэлектродном пространстве возможно образование треднорастворимых гидроксидов. Осаждения гидроксидов можно избежать путем введения в

электролиты комплексообразующих веществ (карбоновых кислот, аминосоединений и др.).

На технологические характеристики ЭХО (производительность, точность и качество обработки) влияет не только состав электролита, но и концентрация входящих в него компонентов, его температура, водородный показатель, характеризующий концентрацию ионов водорода в электролите (кислотность), а также скорость циркуляции его в межэлектродном пространстве.

В процессе электролиза свойства электролита изменяются. Электролит загрязняется продуктами анодного растворения металла, изменяются величина pH, температура, электропроводность и др. Все это оказывает влияние на точность формообразования, качество поверхности деталей, производительность процесса, энергозатраты.

В процессе электролиза наблюдается повышение pH электролита (защелачивание), что отрицательно сказывается на качестве и скорости обработки. Так, при обработке углеродистых и легированных сталей в растворе NaCl значение pH увеличивается за 1 А-ч/л на четыре единицы при температуре 30°С, на две-три единицы — при 45 °С и одну-две единицы — при 60 °С.

Подщелачивание раствора обычно происходит вследствие восстановления на катоде ионов водорода из молекул воды по уравнению:

$$2H_20 + 2\bar{e} = H_2 + 20H^-.$$

Так как катод (инструмент) и анод (деталь) находятся на очень близком расстоянии (доли миллиметров), то гидроксильные ионы взаимодействуют с ионами растворяющегося металла с образованием труднорастворимых гидроксидов, что ухудшает условия растворения металлов и сплавов. Отсюда следует необходимость стабилизации pH электролита в процессе электролиза. Это осуществляется тремя способами: периодическим подкислением или непрерывно с помощью автоматического дозирующего устройства, или введением в состав электролитов специальных веществ, позволяющих поддерживать определенную концентрацию H^+-ионов. Такие вещества получили название буферных добавок. Существует большое число буферных добавок, это смеси слабых кислот с собственными солями, например CH_3COOH + CH_3COONa, или смеси слабых оснований с солями катиона данного основания (NH_4OH + NH_4C1).

Концентрация основных компонентов электролита является одним из важнейших факторов. Обычно выбирается концентрация веществ, соответствующая максимальной электропроводности электролита, что диктуется необходимостью снижения омических потерь в межэлектродном зазоре.

При разработке технологического процесса ЭХО в каждом конкретном случае следует определять оптимальную температуру электролита и поддерживать ее постоянной на протяжении всего процесса электролиза. Температура влияет на электропроводность электролита, вязкость, анодный выход по току, состояние поверхности (шероховатость).

Водные растворы неорганических солей, применяемые при ЭХО, вызы-

вают коррозию обрабатываемых деталей и оборудования. Особой агрессивностью отличаются Cl^- -ионы.

Добавление ингибиторов в электролиты для ЭХО значительно уменьшают коррозию металла. Наиболее эффективными ингибиторами являются бихромат калия, триэтаноламин, бензойнокислый натрий и др.

Механизм анодного растворения металлов

При электрохимической обработке деталь присоединяется к положительному полюсу источника тока и является анодом. Другой электрод — катод выполняет роль инструмента. На детали-аноде происходит процесс ионизации металла:

$$Me - n\bar{e} = Me^{n+}.$$

Процесс окисления молекул воды протекает по схеме:

$$2H_20 - 4\bar{e} = 0_2 + 4H^+.$$

Переход ионов металла из кристаллической решетки является сложным многостадийным процессом, при этом не исключена возможность вступления ионов в химические реакции с компонентами электролита. Так, при электрохимической обработке железа в нейтральном растворе хлорида возможно образование промежуточных комплексных соединений по следующей схеме:

$$Fe + H_20 + Cl^- \rightarrow [FeOH]^+ Cl + H^+ + 2\bar{e};$$
$$[FeOH]Cl^- + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_20 + Cl-;$$
$$[FeOH]^+ Cl^- + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + Cl^-;$$
$$2[FeOH]^+ Cl^- + 20H^- \rightarrow 2Fe0 + 2H_20 + \bar{e} + 2Cl^-.$$

В процессе анодного растворения уже при малом перенапряжении возможно образование на поверхности анода труднорастворимой высокоомной пленки, которая, несмотря на рост анодного потенциала, приводит к торможению анодного процесса. Такие явления торможения анодного растворения называются пассивацией. Анодная поляризационная кривая растворения металла в нейтральных и кислых растворах имеет вид, представленный на рис. 8. Эта кривая последовательно охватывает почти все возможные варианты анодного растворения металла в водных растворах. На кривой четыре характерных участка: АВ, где скорость процесса ионизации растет с увеличением потенциала; ВС, где зависимость между E и lgi меняет знак на обратный, т.е. с ростом поляризации анодный ток падает; СД — на этом участке скорость процесса очень мала и практически не зависит от потенциала; ДГ — ток начинает быстро возрастать, становится возможным образование кислорода или ионизации металла с образованием ионов высшей степени окисления, и анод вступает во вторую стадию активного растворения. С пассивационными явлениями тесно связана проблема обрабатываемости материалов. Пассивация влияет на производительность и точность обработки. Пассивация металлов является следствием адсорбции на их поверхности кислорода и образования высокоомной труднорастворимой оксидной пленки.

Для некоторых металлов (железо, никель) нарушение пассивного состояния может быть достигнуто введением в электролит так называемых ак-

тивирующих ионов. По своей способности к активации анионы могут быть расположены в следующем порядке:

$Cl^- > Br^- > I^- > F^- > ClO_4^- > OH^- > SO_4^{2-}$.

При малых анодных перенапряжениях (первый участок АВ) растворение металла подчиняется закону:

$$i = \kappa e^{a\eta},$$

где i — анодный ток растворения; к — константа скорости анодного процесса; η — перенапряжение; а — коэффициент, зависящий от состояния поверхности.

Если бы эта закономерность сохранялась в широком интервале потенциалов, то можно было бы получать скорости растворения металла, лишь ограниченные практически электропроводностью электролита.

Катодные реакции при ЭХО в кислых растворах сводятся к восстановлению ионов H^+ и выделению H_2, в нейтральных — к восстановлению молекул воды по схеме:

$$2H_20 + 2\bar{e} = H_2 + 20H^-.$$

Катодное восстановление ионов H^- или молекул H_20 повышает pH электролита и влияет на анодный процесс.

Скорость растворения металлов

Законы электролиза Фарадея дают возможность рассчитывать скорость, с которой металл растворяется на аноде. При допущении, что весь ток расходуется на растворение металла и известна валентность образующихся ионов, может быть рассчитана теоретическая скорость растворения металлов. Закон Фарадея может быть записан так:

$$m = \frac{A * q}{n * F} = \frac{I * \tau * A}{n * F}$$

где m — масса растворенного металла, г; А — атомная масса; I — ток, А; τ — время, с; q — I·τ — количество электричества, К; n — валентность образующихся ионов; F — число Фарадея, т.е. 96500 К.

Скорость растворения может быть выражена через массу или объем на единицу заряда.

Объем растворенного металла

$$M_{by} = \frac{m}{P_{Me} I\tau} = \frac{A}{P_{Me} nF}, \text{ см}^3 * \text{К}^{-1}$$

где ρ – плотность металла, в г/см$^{-3}$, или

$$V_{Me} = \frac{A*60}{P_{Me}nF} = \frac{6{,}2*10^{-4}*A}{P_{Me}*n*F}, \text{ см}^3 * \text{мин}^{-1}$$

Если наблюдается пассивирование изделий, то теоретическая скорость не согласуется с практической. Теоретические скорости растворения различных металлов приведены в табл. 12. В таблице указаны валентности, которые металлы могут проявлять в химических реакциях. При электрохимических реакциях валентное состояние ионов, перешедших в раствор, зависит от условий электролиза.

Таблица12

Электрохимические эквиваленты металлов

Материал	Валентность иона	Электрохимический эквивалент, г/А·ч	Материал	Валентность иона	Электрохимический эквивалент, г/А·ч
1	2	3	4	5	6
Алюминий	3	0,336	Медь	2	1,19
Бериллий	2	0,168	Марганец	4	0,512
Ванадий	5	0,382		6	0,340
Вольфрам	6	1,14		7	0,294
Железо	2	1,04	Кадмий	2	2,10
	3	0,694	Никель	2	1,094
Кобальт	2	1,10	Хром	3	0,644
	3	0,7646	Молибден	3	1,19
Магний	2	0,453		4	0,894
Медь	1	2,37		6	0,598

Практическое применение электрохимической обработки

Размерная электрохимическая обработка. Этот процесс служит для придания заготовке нужной формы и размеров. Размерная электрохимическая обработка происходит при непрерывном и интенсивном обновлении электролита, прокачиваемого под давлением через межэлектродное пространство, величина которого существенно меньше, чем при других видах ЭХО.

В последние годы разработаны и выпускаются специальные станки для размерной электрохимической обработки, например, для обработки профиля пера лопатки (АГЭ-2, ЭХО-1, ЭХО-1А). Станок АГЭ-2 — полуавтомат. За одну технологическую операцию производится обработка профиля пера лопатки до заданного размера, при достижении которого автоматически выключается ток и прекращается подача катодов.

Электрохимическое сверление. Этот процесс применяется, как правило, для сверления глубоких отверстий диаметром 0,75-2,5 мм, с точностью 0,025-0,05 мм, в отдельных случаях точность может достигать 0,01 мм. Выпускаются станки для электрохимического сверления, точения, прорезания канавок и т.п., позволяющие обрабатывать отверстия с осевой подачей 6,35 мм в минуту, что превосходит скорость подачи обычного сверления.

Химический состав электролита влияет на качество обрабатываемой

поверхности и производительность процесса. Увеличение скорости растворения часто ограничивается вторичными процессами — образованием плохо растворимых пленок из кислородных соединений обрабатываемого металла (анодных пленок). По этой причине невозможно подобрать универсальный электролит, обеспечивающий максимальную производительность для любого металла. На установках для электрохимической обработки отверстий электролит прокачивается через рабочий зазор между стенкой обрабатываемой детали и катодом — инструментом.

Электрохимическое хонингование. При электрохимическом хонинговании металл снимается в результате анодного растворения обрабатываемой детали и лишь 5-10 % металла — абразивными брусками. Принципиальная схема электрохимического хонингования представлены на рис. 24. Для электрохимического хонингования используются обычные изолированные хонинговальные бруски, катоды, расположенные между брусками и пригнанные так, что между электродами и деталью образуется зазор 0,075-0,125 мм. В качестве электролитов используют водные растворы различных солей, кислот и оснований. Электролит под давлением подают через отверстия между брусками. Режимы при электрохимическом хонинговании назначаются в зависимости от конкретных условий обработки, чаще плотность тока — 0,5-10 А/см^2, напряжение — 3-30В, скорость хонингования — 1-10 м/с. Применение электрохимического хонингования позволяет экономить хонинговальные бруски, увеличивается срок их службы в 3 раза.

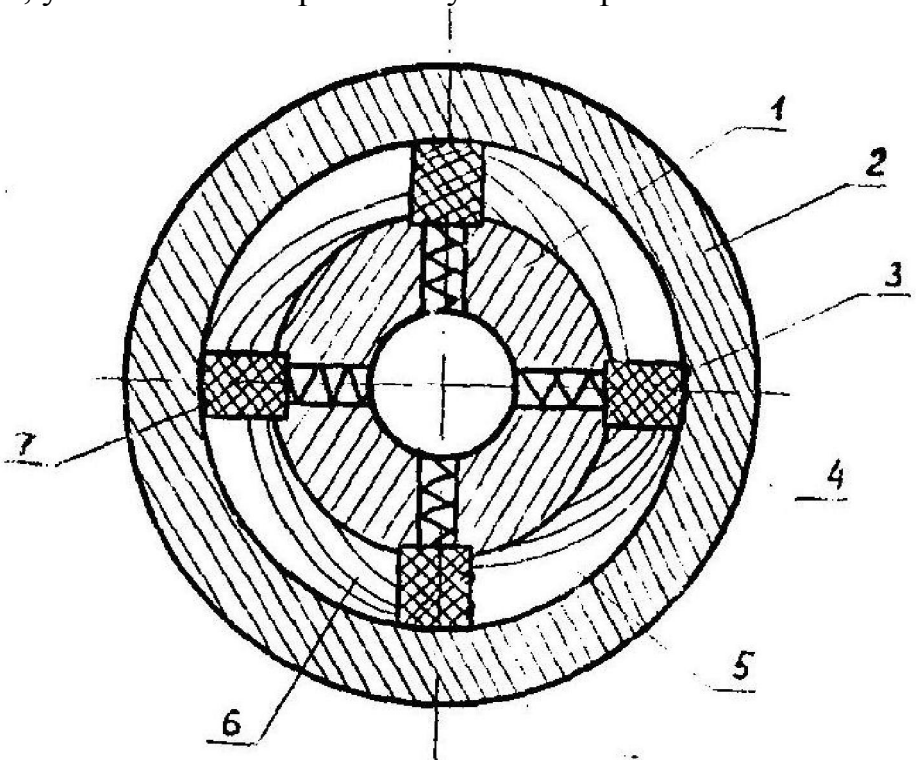


Рис. 24. Схема электрохимического хонингования: 1 – корпус хонинговальной головки; 2 – обрабатываемая деталь; 3 – абразивные зерна; 4 - хонинговальные бруски; 5 – растворенный металл; 6 – электролит; 7 – слой металла, снимаемый абразивными зерна.

Электрохимическое шлифование. Электрохимическое шлифование чаще встречается в виде комбинированного метода обработки — электроалмазного шлифования (рис. 25). Электроалмазное шлифование основано на анодном растворении металла и механическом удалении продуктов реакции с обрабатываемой поверхности. Достоинство этого метода — быстрый съем металла в сочетании с высокой точностью, отсутствием заусенцев, микротрещин, "прижогов" на обрабатываемой поверхности. При электроалмазном шлифовании ~ 90 % металла снимается в результате анодного растворения и 5-10 % —резанием.

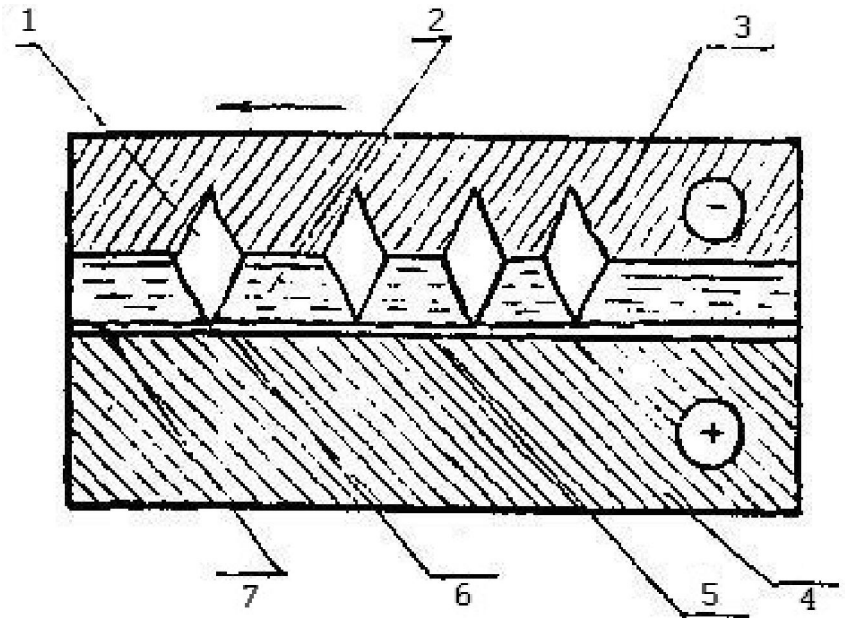


Рис. 25. Схема электроалмазного шлифования деталей: 1 – абразивные зерна; 2 – электролит; 3 – катод; 4 – обрабатываемая деталь; 5 – анодная пленка; 6 – обрабатываемая поверхность; 7 – продукты обработки.

Для электрохимического шлифования применяют обычный станок, в котором круг и шпиндель электрически изолированы от остальной части станка. Шпиндель шлифовального круга соединяется через щетки с отрицательным полюсом источника тока, положительный полюс присоединяют к столу шлифовального станка, на котором находится деталь-анод. Высота выступающей части алмазных зерен определяет зазор между анодом и катодом, этот зазор обычно равен 0,025 мм. Плотность тока — 10-20 А/дм^2, напряжение — 5-20 В, скорость съема — 1,6 см^3·мин$^{-1}$. Преимущества процесса по сравнению с обычным шлифованием: высокая скорость съема металла, меньший расход алмазов, низкая шероховатость поверхности (0,1 мкм) без шлифовальных рисок, незначительный нагрев детали и отсутствие термической деформации, отсутствие заусенцев. Точность обработки поверхности может быть получена 0,01 мм и выше. В настоящее время имеются автоматы для электрохимического шлифования.

Электрохимическое полирование. Электрохимическое полирование так же, как и другие способы ЭХО, является анодным процессом, однако обладает некоторыми особенностями. В процессе электрохимической полировки необходимо создать условия (электролит, режим электролиза) для сглаживания шероховатостей поверхности детали (анода). Обычно в качестве электролитов используют растворы кислот, обладающих окислительными свойствами.

Относительно механизма сглаживания поверхности существует ряд теорий. Наиболее признанной является теория, объясняющая электрополирование как результат локального растворения металла (выступов), регулируемого образованием на поверхности анода вязкой полупроводящей пленки. Вязкая пленка покрывает шероховатую поверхность полируемого металла, образуя адсорбционные слои разной толщины. На выступах пленка имеет меньшую толщину и соответственно электрическое сопротивление ее меньше, чем в углублениях. На выступах плотность тока больше, чем в углублениях, и они растворяются с большей скоростью.

Электрохимическое полирование находит широкое применение в технике, что обусловлено приобретением электрополированной поверхностью ряда ценных свойств, таких как повышенная коррозионная стойкость, лучшая отражательная способность, лучшая адгезия с электроосажденными металлами. В результате электрохимической полировки поверхность металла обладает "истинной" кристаллической структурой, не нарушенной наклепом, который остается при обработке деталей механическим способом.

Для электрополирования различных металлов и сплавов приходится подбирать электролиты определенного состава и режимы электролиза. Так, для электрополирования меди и ее сплавов наиболее распространенным является электролит следующего состава (массовые доли, %):

Фосфорная кислота — 60-80
Хромовый ангидрид — 5-10
Вода —35-10

t = 60—80°С; i_a = 25—50 А/дм^2, т = 4-6 мин.

Для электрополирования железа и сталей применяется электролит следующего состава (массовые доли, *%*):

Фосфорная кислота — 60
Серная кислота — 20-10
Хромовый ангидрид — 5-6
Вода —15-4

t. 60—80 °С; i_a = 25-50 А/дм^2;τ = 4-6 мин. Для электрохимического полирования алюминия и его сплавов наибольшее промышленное применение нашли трехкомаонентные фосфорно-серно-хромово-кислые электролиты, пригодные для полирования не только алюминия, но и большинства его деформируемых сплавов. Соотношение их компонентов меняется в довольно широких пределах (массовые доли, %):

Фосфорная кислота — 45-50
Серная кислота — 40-35

Хромовый ангидрид — 6-5
Вода —14-10
t = 60-70 °С; i_a = 25-50 А/дм^2, τ = 3-8 мин.

Для электрохимического полирования никеля чаще применяют электролит состава (массовые доли, %):

Фосфорная кислота — 30-50
Серная кислота — 50-30
Вода — 20

t = 18-25 °С; i_a = 10-100 А/дм^2, т = 5-10 мин. Для электрополирования сплавов никеля используют электролит (массовые доли, %):

Серная кислота — 47
Фосфорная кислота — 38
Глицерин —15

t = 16-20 °С; i_a = 20-30 А/дм^2, τ = 5-8 мин. Электрохимическое полирование как процесс, связанный с изменениями физико-химического состояния поверхности, ее микропрофиля, оказывает существенное влияние на металлические свойства, такие как предел выносливости, модуль упругости, фрикционные свойства. При электрохимической или термоэлектрохимической обработке имеет место упрочнение металла в результате образования поверхностного слоя тонкой структуры, характеризующейся повышенной механической и термодинамической устойчивостью.

Электрохимическое полирование улучшает свойства поверхности, что обусловлено уменьшением шероховатости и более быстрой стабилизацией коэффициента трения.

Электрохимическое травление. Этот процесс предназначен для удаления с обрабатываемой поверхности оксидных пленок, образующихся при предварительной термической или химической обработке заготовок или деталей. В зависимости от толщины оксидных пленок и их химического состава применяют несколько способов электрохимического травления: для удаления тонких оксидных пленок (несколько микрометров) используют анодное травление; для относительно толстых пленок (0,3-0,5 мм) применяют катодное травление, при этом пленка разрыхляется и отделяется от основного металла. Наибольший эффект достигается при изменении полярности детали и катода во времени (подключение детали поочередно к положительному и отрицательному полюсам источника тока).

Удаление заусенцев

При осуществлении механических операций обработки деталей (фрезерование, сверление, протягивание и др.) на них образуются заусенцы. Заусенцы обычно удаляют путем ручного опиливания.

Другие способы удаления (обработка в галтовочных аппаратах, в абразивной суспензии, в ультразвуковом поле) не нашли широкого распространения из-за сложности конструкций оборудования, сложности удаления заусенцев с изделий крупных размеров, трудной управляемости процессом.

В 1959 г. был разработан электрохимический способ снятия заусенцев,

основанный на принципе локального анодного растворения металла в потоке электролита при зазоре между электродом 0,5 мм и плотности тока до 5 А/дм^2. Электролит, содержащий нейтральные соли, прокачивается в зазор, образующийся между местом расположения заусенцев на детали и рабочей частью поверхности катода—инструмента. В качестве электролитов используют 10-30 %-ные растворы хлористого натрия, азотокислого, сернокислого натрия и других солей. Для обработки углеродистых малолегированных сталей наибольшее применение нашел раствор хлористого или азотнокислого натрия с добавкой 2-3 % нитрата натрия, для нержавеющих сталей ферритной и аустенитной структуры — раствор сернокислого натрия.

При растворении заусенцев не исключена возможность растворения остальной части поверхности. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо создать условия для большей пространственной локализации процесса анодного растворения. Это может быть достигнуто выбором электролита с относительно низкой рассеивающей способностью, изоляцией поверхности анода и катода, применением специальной конструкции катода — инструмента.

Для интенсификации процесса повышения качества обработки создают условия для вращения электродов. Применение ультразвуковых колебаний позволяет повысить производительность на 20-30 %.

После завершения процесса растворения необходимо промыть детали проточной водой температурой 30-35°С через душевые насадки с целью удаления продуктов растворения и солей из пор металла.

Для предотвращения появления коррозии после операции промывки следует осуществлять пассивирование поверхности деталей в растворе, содержащем 30 % нитрата натрия, 0,5 % соды, или в 10 %-ном растворе дихромата калия. Затем детали необходимо обдуть сжатым воздухом. В последние годы на ряде предприятий применяют специальные станки для электрохимического снятия заусенцев. Технико-экономическая эффективность применения электрохимических станков для снятия заусенцев определяется такими факторами, как замена ручного труда, возможность полной автоматизации процесса, незначительная стоимость оборудования.

Маркировка деталей. Проблема маркировки деталей в последнее время усложнилась в связи с широким применением металлов и сплавов высокой прочности и твердости. При маркировке механическим путем возможно возникновение внутренних напряжений, микротрещин, что в дальнейшем может привести к поломке деталей.

Электрохимическая маркировка производится следующим образом: к положительному полюсу источника постоянного электрического тока присоединяется контактная плита, на которую устанавливается маркируемая деталь с наложенным на нее специальным трафаретом или шаблоном с вырезанными знаками. К отрицательному полюсу источника тока подключается маркировочный штемпель, рабочее основание которого выполнено из меди или латуни и имеет накладку из сукна или войлока, пропитанную электролитом (раствор NaCl). При прохождении тока и контакте штемпеля с шаблоном

и маркируемой деталью электролит из прокладки поступает в вырезы трафарета, и металл на поверхности детали в открытых местах трафарета растворяется. Для маркировки применяют источник постоянного тока с напряжением 12-15 В. Время маркировки— от 5 до 15 с. Промышленность выпускает станки для маркировки плоских деталей модели 4401.

ГЛАВА 5. Консервация машин, приборов и оборудования на длительные сроки хранения в различных климатических условиях.

Народное хозяйство терпит огромные убытки от преждевременного выхода из строя машин, приборов, оборудования в период их длительного хранения в различных климатических условиях вследствие несовершенства средств и методов консервации. Современные изделия включают в себя помимо металлов громадное количество неметаллических материалов, полупроводниковых и вакуумных приборов. Поэтому надлежащую сохранность и долговечность изделий сейчас невозможно обеспечить только путем защиты от коррозии, нужна защита также и от старения.

Основным направлением в области борьбы с коррозией и старением металлов, материалов является применение сухого воздуха и нейтрального газа при консервации изделий на длительные сроки, принудительное (динамическое) осушение воздуха в помещениях, что позволит обеспечить сохранность сложной техники без переконсервации с небольшими затратами сил и средств; применение ингибиторов атмосферной коррозии металлов, характерными особенностями использования которых является простота и экономичность консервации и расконсервации, высокая надежность защиты и готовность изделий к использованию при высокой производительности труда. При защите стальных изделий ингибиторами достигается защита до 10 лет без переконсервации, производительность труда повышается в 60 раз, расходы на консервацию и переконсервацию по сравнению с консервацией смазками сокращаются в 15 раз. Использование контактных и летучих ингибиторов позволяет обеспечить высокую защиту сложных радиотехнических изделий при хранении в жестких климатических условиях сроком до 5-ти лет без переконсервации. Разработаны способы защиты внутренних полостей трубопроводов сложной конфигурации и емкостного оборудования летучими ингибиторами путем напыления, а также машиностроительной техники.

Широко используются смазки, масла и присадки к ним, ингибированные смазки и масла, тонкослойные жидкие консервационные смазки для защиты от коррозии сельскохозяйственной техники. Новым направлением являются свинцово-алюминиевые смазки на комплексонах, смазки с присадками двусернистого молибдена и ингибиторов для защиты от коррозии и износа высоконагруженных механизмов точных машин при контакте с морской водой.

В настоящее время много внимания уделяется вопросам статического осушения воздуха, защитным пленкам, пленочным и другим консервационным материалам, ингибированным средствам консервации, образующим тонкую защитную пленку высокой стойкости, антифрикционным смазкам,

ингибированной упаковочной бумаге. В заключение отметим, что совместными усилиями ученых, конструкторов, технологов, материаловедов, физиков, химиков, биологов можно успешно решить проблему наилучшей сохранности изделий.

Отметим цинк-силикатное покрытие «Диметкоут» (США). Краска готовится перед употреблением путем смешивания цинковой пыли и водного раствора силиката натрия и наносится распылением на опескоструенную поверхность в один слой (75 мк). Оно характеризуется хорошей адгезией, длительным протекторным действием цинка и представляет собой наилучшее покрытие емкостей для хранения нефтепродуктов (грузовых танков нефтеналивных судов), толуола, бензола, ксилола, спиртов, кетонов, жидких жиров.

Порошковое термотвердеющее покрытие (на основе эпоксидной смолы) имеет хорошие механические свойства, эластично, красиво по внешнему виду, напоминая блестящую эмаль, высокую коррозионную стойкость (в камере солевого тумана внешний вид образцов не меняется в течение 1000 часов испытаний). Оно наносится в один слой на очищенную поверхность изделий электростатическим методом при комнатной температуре (70-100 мк) или в «кипящем» порошке на подогретую до 150°С поверхность, что дает слой 300-500 мк, а затем подвергается полимеризации 30 минут при 190°С. Существуют установки безвоздушного распыления с отдельной подачей компонентов покрытия (смолы и отвердителя) и одновременной подачей и дроблением у форсунки стекловолокна, обрезки которого струей переносятся на поверхность металла и усиливают покрытие.

Для ингибирования бумаг в качестве ингибитора применяют нитритдициклогексиланин на различных типах носителей (крафт-бумага, бутиминированная, крепированная вощеная) с количеством ингибитора от 55 до 120 г/м^2. Часть бумаг парафинируется или армируется полиэтиленом для повышения прочности.

ГЛАВА 6. РЕТРОСПЕКТИВА НАУЧНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ В ОБЛАСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Свойства гальванических покрытий тесно связаны с их структурой, а она зависит от состава электролита и параметров осаждения. Поэтому в большинстве работ ставится задача изучения этих связей для управления свойствами покрытий.

Перспективным считается применение импульсного тока вместо постоянного. Импульсный ток позволяет влиять на большое число параметров осаждения, благодаря этому, например, может быть обеспечена большая продолжительность работы электролита. От величины тока в импульсе зависит катодный потенциал, а во время паузы происходит спад потенциала. Благодаря более высокой скорости зародышеобразования при импульсном токе обеспечивается более высокая скорость осаждения и блескообразование даже при небольших концентрациях ингибиторов в электролитах.

Органические ингибиторы оказывают решающее влияние на структуру,

а, следовательно, и на свойства осадков, они должны легко анализироваться и контролироваться. Они оказывают влияние на массоперенос, распределение тока и металла на катоде, одни или совместно с импульсным током влияют на выравнивание. Распределение тока в электролитической ванне, которое очень важно, например, при твердом хромировании, теперь не определяется эмпирически, а рассчитывается. Поскольку морфология поверхности является функцией параметров осаждения, то, управляя, связывают осаждение и растворение металла при электролизе. При осаждении нескольких атомных слоев покрытия, первые слои осаждаются с перенапряжением, последующие - при «недонапряжении», фактически получая нанопокрытия.

Многие исследователи занимаются методами металлизации вновь открытых видов пластмасс, используя набухание перед травлением в хромовой кислоте или перманганате. Политетрафторэтилен обрабатывается в растворе, содержащем нафталин-, натрий и тетрагидрофуран, для нанесения покрытия проводящего первого слоя, используют бестоковую металлизацию или обычные методы предварительной обработки в случае с АБС-пластмассой. Добавка хлорида калия, введенная в $Pd/SnCl_2$-раствор, обладает активирующей способностью. Изучаются условия стабильности активирующих растворов. Для создания электропроводности пластмассовых зерен (ядер) несложной формы применяют вместо элекролитического плазменное серебрение. Интересной является также возможность применения проводящих полимеров.

Композиционные покрытия получают в различных комбинациях в качестве функциональных покрытий. Разрабатываются новые модели, с помощью которых рассчитывают долю наполнителя в матрице.

Для изучения рассеивающей способности модифицируют ячейку, которая может быть подвешена без днища в гальваническую ванную. Разрабатываются компьютерные программы для осуществления дозировки добавок к электролитам.

6.1. Хром

В электролитах, содержащих Cr(VI), обнаружено, что механизм восстановления хрома связан с хемосорбцией более крупных молекул на катоде. В ячейке Хулла без дна, завешенной в ванну, изучают влияние различных режимов осаждения в таких электролитах при промышленных условиях. Небольшие концентрации Cr(VI) приводят к снижению коррозионной устойчивости. Разрабатываются саморегулирующие электролиты. Хорошее сцепление при толстослойном хромировании обеспечивается предварительным катодным травлением.

Отсутствие блеска и твердости у покрытия из обычного электролита хромирования зависит, в частности, от содержания Cr (III) или соотношения хромовая кислота сульфат. При обнаружении в покрытии язвы (питтинг), то причины ищут либо в подложке, либо в неправильном травлении перед хромированием.

Разработаны новые стабильные электролиты на основе Cr(III), из которых могут осаждаться покрытия толщиной до 300 мкм. Электролит твердого хромирования содержит наряду с сульфатом хрома муравьиную кислоту, уксусную кислоту, щавелевую кислоту и мочевину. Сообщается об электролите на основе Cr(III), выдержавшим положительные одногодичные испытания в установке с подвеской (с рамой) при осаждении хрома прямо на сталь или на промежуточное никелевое покрытие.

Для «черного» хромирования разработан электролит, который содержит, наряду с оксидом, подходящие катализаторы и дает покрытия, состоящие из плотноупакованных частичек хрома и Cr_2O_3. Новые непассивирующиеся аноды состоят из титана с керамическим покрытием.

6.2. Медь и ее сплавы

Из немногочисленных работ в этой области представляет интерес экобаланс для производства и переработки меди. В кислых электролитах меднения обнаружено, что концентрация блескообразователя и достигаемая плотность тока в глухом отверстии оказывают большее влияние, чем все остальные параметры осаждения. Присутствие хлорид-иона в электролите увеличивает поляризацию, при этом тормозится скорость осаждения и улучшается выравнивание. Добавки на основе пиридинсодержащих соединений оказывают определенное влияние на структуру покрытий и препятствуют наводораживанию. Изучено влияние тензидов (ПАВ) при электролитическом получении медного порошка для каталитических целей. Крахмал и фенолсульфоновая кислота улучшают рассеивающую и выравнивающую способности в электролитах для гальванопластики. Проводятся исследования по изучению текстуры покрытий из кислых и борфтористоводородных электролитов. Непосредственное (прямое) меднение стали возможно, если электролит содержит натриевую соль ЭДТА.

Математическое планирование эксперимента показывает, что в цианистых электролитах низкое содержание цианида и высокая концентрация меди приводят к повышению выхода по току, в то время как изменение концентрации гидроксид- и карбонат-ионов не влияют на выход по току.

6.3. Никель

Применение импульсного тока при никелировании позволяет улучшить структуру покрытий благодаря ингибированию роста кристаллов.

В области композиционных покрытий на основе никелевой матрицы можно получить специфические свойства покрытий, используя смеси из SiC-, ZrO_2, Cr_20_3-, TiB_2-, MoS_2- порошков, причем скорость осаждения и состав в каждом случае зависит от электропроводимости частичек. Если осаждают из борфторидного электролита композиционные покрытия с MoS_2 для получения эффекта сухой смазки цилиндрических поверхностей, то достигают содержания Mo 35,5%, причем с ростом значения pH и температуры это количество снижается. При осаждении покрытий Ni-SiC из электролита Уоттса повышается твердость покрытий с ростом температуры электролита, но при последующей термической обработке твердость покрытий снижается. Равномерное распределение частичек получают, улучшая суспензионные свой-

ства в электролите при введении бентонита. При получении Ni-тефлоновых покрытий зависимость концентрации диспергированной фазы проходит через максимум при 14,6% (объемных). Сахарин и другие добавки регулируют процесс кристаллизации. Покрытия с нитридом бора ведут себя для сухой смазки лучше, чем такие же с сульфидом Mo или графитом.

Добавка хлорида в электролит никелирования повышает внутренние напряжения, добавка бромида позволяет этого избежать. Исследовали влияние продуктов разложения добавки на внутренние напряжения. Влияние гидроксида никеля, образующегося в прикатодном пространстве, на свойства осадков исследуют с помощью меченых атомов никеля. Рентгенографические исследования показали, что существует связь между свойствами, структурой и текстурой осадка, что может быть использовано для управления свойствами покрытий, в частности способностью к микросварке.

В сульфаматных электролитах можно избежать повышения твердости, вызванной гидролизом добавок до NH_4^+ и $S0_4^{2-}$ ионов, подбором соответствующего соотношения поверхности анод/катод и регулировкой значения pH. При никелировании из раствора сульфамата никеля в формамиде получают зеркально блестящие покрытия. Нельзя пренебрегать возможностью получать покрытия с различными свойствами, используя в электролитах необычные анионы.

Изучается связь между структурой органических соединений и свойствами покрытий касающаяся блескообразователей и выравнивателей. Сравнение анодов указывает на преимущество Ni-S анодов.

6.4. Цинк и его сплавы

В области защиты от коррозии цинк занимает основное место среди других гальванических покрытий. Примерно 20% всех стальных деталей цинкуется, и около 50% произведенного цинка идет на гальваническое цинкование и цинкование горячим способом. Одна из причин широкого применения цинковых покрытий связана с тем, что имеется большое число различных составов электролитов цинкования, удобных в эксплуатации.

Вот уже много лет особенное значение занимают цинковые сплавы. Прежде всего это сплавы Zn-Ni и Zn-Co, из которых первый обеспечивает защиту от коррозии, в частности, благодаря его хорошему хроматированию, а второй кроме того и электрохимически.

Сплав Zn-Co можно получить из слабокислых электролитов с использованием импульсного электролиза, в этом случае получают особенно коррозионностойкий сплав. Содержание Co в покрытии зависит от плотности тока и температуры. Хорошей коррозионной стойкости достигают при осаждении покрытий, содержащих 0,6-0,8% Co, из щелочных электролитов.

Процессы электроосаждения Zn-Ni- покрытий из электролитов, содержащих гипофосфит и глицин, особенно хорошо поддаются управлению (регулированию). Специально для изделий из высокопрочных материалов разработаны сульфат- и хлоридсодержащие электролиты, из которых получают микротрещиноватые покрытия такого вида, что водород может выходить из покрытий уже при низких температурах. Для этой цели применяются также

специальные методы удаления водорода последующей термообработкой. Подтвердили вновь то, что в слабокислых электролитах при pH 1-2 наводороживание наибольшее, при pH 5-6 -наименьшее.

Помимо изучаемых сплавов сообщается также о сплаве Zn-Fe, который уже длительное время «оправдывает себя». Марганец можно соосадить с Zn при достаточно высоких концентрациях марганца в электролите. При осаждении цинка из нелегируемых электролитов для того чтобы улучшить коррозионную стойкость до 61%, нужно добавить в электролиты ионы Mo, Cu ИЛИ Cr, а лучше все три вида ионов одновременно. Исследования на вращающемся дисковом электроде показали, что наивысшая коррозионная стойкость достигается у цинка, который осаждается в области 200 А/дм^2.

Для процессов электроосаждения цинка из пирофосфатных электролитов сообщается о добавке салицилата аммония, улучшающей рассеивающую способность и расширяющей область допустимых плотностей тока. Процесс осаждения из щелочных электролитов можно улучшить благодаря использованию ЭДТА, глюконат можно применять вместо цианида. Продолжаются исследования многочисленных добавок.

Деструкцию добавки бензилиденацетона в слабокислом электролите можно замедлить, введя в электролит бензойную и адипиновую кислоты. Особое внимание обращает на себя слабокислый электролит, который работает при повышенных температурах и не нуждается в охлаждении. Высокая остаточная «волнистость» тока ухудшает в таких электролитах рассеивающую способность и сужает область допустимых плотностей тока.

Метод черного цинкования обходится без хроматирования, в котором используется серебро, если хроматируемые цинковые покрытия обрабатываются в минералорганической среде, причем очевидно, что образование отложений минерала происходит в процессе хроматирования. Рассматривается экологичный процесс цинкования. При высокоскоростном цинковании, используя соответствующее расположение катодов и анодов, можно создать оптимальные гидродинамические условия, позволяющие использовать плотности тока вплоть до 100 А/дм^2 .

6.5. Благородные металлы

Для электролитического золочения в электронике нет полноценного заменителя; золотые покрытия незаменимы для украшений в виде белого золота, из-за аллергий к никелю и при реставрационных работах. Для улучшения износостойкости осаждают на украшения композиционные золотые покрытия с TiN. Разрабатывается метод для дозирования золота по анализу и изучается метод возврата золота электродиализом. Множество работ связано с разработкой сплавов Au-Ni изучается влияние параметров осаждения в струйном методе на структуру; в цитратном электролите с помощью импульсного электролиза получают более высокие скорости осаждения и более равномерные покрытия. Для электролитического осаждения золота и других благородных металлов с нерастворимыми анодами разрабатываются титановые аноды, которые покрывают оксидом благородного или неблагородного

металла.

В иодид-серебряном электролите желатин улучшает выравнивание. Несмотря на многочисленные исследования в поисках подходящего комплексообразователя, пока не удается заменить цианидные электролиты серебрения на бесцианидные. Изучается механизм осаждения сплавов серебро-сурьма и серебро-свинец. Разрабатываются методы осаждения сплавов палладий-никель с 15-20% Ni и палладий-кобальт. Для предварительной обработки титана перед проточным платинированием служит раствор, который содержит фторид натрия, соляную и уксусную кислоты. Сплав Pt-Co необходимого состава осаждают электролитически, используя добавку ЭДТА, которая позволяет влиять на состав сплава. На латунные украшения наносят нетрещиноватые покрытия из родия из электролита на основе серной и салициловой кислот, для этих же целей получают специальным методом черные рутениевые покрытия. Для получения нерастворимых анодов с большим сроком службы разработан специальный расплав солей, из которого электролитически осаждают платиновые, титановые или иридиевые покрытия толщиной вплоть до 40 мкм.

6.6. Другие металлы и сплавы

Из-за проблем, связанных с применением никеля, усиливается интерес к железным покрытиям. Много работ по исследованиям микроструктуры, процессу осаждения во вторичной токовой цепи и возможности снизить высокие внутренние напряжения посредством легирования хромом или фосфором. Также возможно получение композиционных покрытий Fe с $A1_20_3$, $Si0_2$ и CrB из сульфаматных электролитов, причем в этом случае внутренние напряжения снимаются отжигом при 650°С.

Хорошие, допускающие пайку, покрытия сурьмой, можно получить из электролита, содержащего тартрат, цитрат и полиэтиленполиамин. Для сверхпроводящих покрытий известны технологии осаждения диспрозия и иттрия, изучается механизм осаждения алюминия из неводных растворов.

Состав сплавов определяется не только содержанием металла в электролите, но и видом и количеством комплексообразователя. Во многих, но не во всех случаях, механизм заключается в том, что сначала на катоде образуется нестабильное соединение, из которого в дальнейшем восстанавливается металл. Когда в технологиях с протоком электролита высокая плотность тока осуществляется за счет применения гидродинамического режима, то симбатно (синхронно) повышению плотности тока снижается рассеивающая способность. Этого можно избежать, применяя соответствующую конструкцию макроячейки.

Среди покрытий из олова и его сплавов все большее значение приобретают сплавы олово-никель, прежде всего в автомобильной промышленности благодаря стабильному блеску, хорошим антифрикционным свойствам, износостойкости и способности удерживать смазки. Как альтернативные сплавы для пайки получают сплавы олово-висмут различных составов из фторборатных электролитов. Оптимизируется процесс осаждения сплава олово-

свинец из метансульфоновых электролитов, также предлагается нейтральный глюконатнодержащий электролит. В электролите блестящего оловянирования изучается механизм блескообразования при введении следующих добавок: бензальацетон, этоксилированный нонилфенол и металацетат ацетальдегида. В качестве равноценного по коррозионной стойкости в морской воде заменителя кадмия рекомендован сплав олово-цинк, который является, водородонепроницаемым в том случае, если его осаждали из глюконатного раствора. Если одновременно требуется и хорошая паяемость, то рекомендуется для этой цели комбинировать паяемый сплав Sn-Bi с коррозионноустойчивыми покрытиями Sn-Bi-Sb. Среди никелевых сплавов особое значение имеет сплав Ni-Co, содержащий 42% Co, для восстановления деталей, поверхность которых подвергается износу при 600°C. Высокую твердость покрытий, используемых для таких целей, получают, осаждая композиционные покрытия с SiC методом погружения, а лучше тампонным методом. Возможно получение сплавов Ni-Fe с низкими внутренними напряжениями, если в электролитах заменяется сахарин производной N-метилсахарина или N-этанол-сахарина. При осаждении покрытий импульсным током можно управлять составом сплава. Если в электролит добавляют гипофосфит Na, то полученные покрытия Ni-Fe-P - аморфны.

Если в электролит для осаждения молибдена добавляют медь, то осаждаются черные покрытия. Композиционные покрытия Cr-Mo с графитом очень износостойки, аналогичными свойствами обладает композиция индий-бор. В композиционных покрытиях Cr-Ni-Al_20_3 благодаря дисперсной фазе снижаются внутренние напряжения. Cu-Pb покрытия толщиной вплоть до 0,5 мм получают из борфтористоводородного электролита для восстановления изношенных деталей.

6.7. Химическое осаждение покрытий

6.7.1. Химический никель

К новому способу использования химического никеля относится покрытие стеклянной подложки CD-ROM вместо нанесения покрытия распылением. В аэронавтике используют покрытия из химического никеля, в том числе получают хорошо сцепленные покрытия на Mg и на титановых частях (деталях) вертолетных роторов. В качестве полупроводящего двойнослойного (двойного) покрытия применяют покрытие NiXP/CoReNiMnP, причем под X может быть цинк, вольфрам или железо. Ni-P покрытия, нанесенные на закаленные и оттоженные стали могут снизить сопротивление усталости. Износостойкость покрытий, нанесенных на титановые сплавы, улучшается после термообработки в специальной смеси солей.

Известны процесс химического никелирования алюминиевых зеркал, используемых на спутниках в условиях космоса. Некоторые работы посвящены механизму процесса химического осаждения никеля и его взаимосвязи со свойствами покрытий. В публикациях описываются и сравниваются технологии. Обнаружено, что чем выше содержание фосфора, тем сильнее сказывается влияние последующей термообработки. Различная растворимость

солей одновалентных катионов, связывающихся с фосфитом, оказывает влияние на стабильность электролитов, наиболее оптимален ион аммония. Водород, адсорбированный на поверхности металла, оказывает отрицательное влияние на автокаталитический эффект при химическом никелировании и замедляет процесс осаждения. Исследования методом меченых молекул показали, что глицин встраивается в покрытие; обсуждается механизм взаимодействия глицина с компонентами электролита.

Вид дисперсной фазы определяет свойства композиционных покрытий на основе химического никеля, при защите от износа в области высоких температур рекомендуется использовать Cr_20_3. Неионогенное смачивающее вещество улучшает равномерность суспензии при осаждении Ni-политетрафторэтилен.

Если необходимо переоборудовать установку для обработки больших деталей с электролитического на химическое никелирование, то следует принять во внимание специфичное влияние таких величин как объем ванны, время устойчивой работы электролита и т.п. на процесс химического никелирования. Для предварительной обработки высокопрочных сталей, ковара, никеля и других нетрадиционных материалов предложена специальная травильная камера (травильный кондиционер). Электролитическая технология позволяет рекуперировать .никель из отработанных электролитов химического никелирования. Покрытия Ni-B с содержанием B 20-27% более твердые, чем такие же покрытия с содержанием B 12%.

При получении трехслойных или многослойных покрытий можно получить новые функциональные свойства. В частично аморфном, частично кристаллическом покрытии Ni-P-B при термообработке выделяется как Ni_3P, так и Ni_3B, благодаря этому покрытие приобретает особенно высокую твердость. При получении покрытий Ni-Cu-B возможно управлять такими свойствами, как коррозионная стойкость, твердость, износостойкость, изменяя содержание B в покрытии. После предварительной обработки в растворе пероксида водорода и серной кислоты возможно нанести покрытие Ni-W-P на отдельные (одиночные) кристаллы арсенида галлия.

6.8. Химическая медь, другие химически осажденные металлы

Много работ о способах получения и видах применения этих покрытий, в которых указывается на то, каким образом оптимизируется процесс осаждения, включая предварительную обработку и собственно процесс меднения.

Функция ЭДТА в электролитах - тормозить процесс электроосаждения металла - зависит от тиосульфата натрия и роданида натрия, которые облегчают восстановление комплексообразователя. Исследования по изучению влияния различных лигандов показали позитивное влияние ЭДТА и диэтилентриаминпентауксусной кислоты и негативное сахарозы и глицерина. Если в электролиты, содержащие ЭДТА, добавить небольшое количество цианида, появляется возможность улучшить равномерность медных покрытий.

При переработке отработанных электролитов меднения для обезврежи-

вания отходов ЭДТА большей частью разлагается, и только небольшой остаток необходимо окислять.

Покрытия Co-P находят применение в электронике благодаря своим магнитным свойствам, и, прежде всего, используют эти покрытия в запоминающих устройствах. Необходимые для получения этих покрытий технологии оптимизируют в основном при изучении влияния различных факторов на свойства покрытий, так что можно получать покрытия в широком диапазоне значений pH и при низкой температуре.

Разрабатывается и изучается электролит для химического осаждения золотых покрытий, который содержит дисульфитауратный комплекс.

6.9. Установки и оборудование

К особенно актуальным проблемам относится переоборудование гальванических автоматов, что означает в основном увеличение числа этапов промывки, и связано в свою очередь с огромными расходами и огромными потребностями в площадях. Решившись обойтись без новых установок, необходимо пересмотреть и проревизовать уже имеющиеся, т.е. в основном отремонтировать, исправить или переоборудовать, снабдить новыми системами регулировки и управления.

Другая актуальная проблема - интеграция обработки поверхности в производственный процесс. Благодаря возможности транспортной цепочки легко изменять направление этот метод является очень гибким. Транспортная система может оснащаться системой кодирования, которая регулирует ход деталей. Безопасные трубопроводы обработаны изнутри политетрафторэтиленом. Оценка выгоды степени автоматизации требует определенного осмысления.

Для мелких деталей, таких как, например, болты, более равномерное распределение толщины покрытия достигается в барабане, чем при осаждении на подвеске. Оригинальная концепция барабана позволяет снизить количество промывных вод, благодаря продувке барабана. Проводят исследования в усовершенствовании систем бортовых отсосов и систем кондиционирования воздуха.

В оборудовании особое внимание уделяется фильтрации ввиду того влияния, которое оказывает удаление твердых частичек и других загрязнений на качество покрытий. Вместо нетканого материала или бумаги в барабанном фильтре используют непосредственно отфильтрованный осадок, оптимизируется фильтрация (в ванне); объясняются преимущества мембранной фильтрации с помощью экологического анализа. Исследуются границы применения мембранной фильтрации, показано, что при определенном размере пор могут задерживаться также высокомолекулярные вещества.

Для сушки сыпучих (частей) деталей пригодна (при известных условиях) распылительная сушилка или вращающаяся сушилка (центрифуга). В ваннах химического никелирования микроволновый нагрев предотвращает стихийное осаждение. Применение погружного нагревателя недостаточно эффективно без сопутствующих мероприятий таких как автоматический

контроль уровня с доливкой, предотвращение появления мертвых зон и т.п. Теплообменник из политетрафторэтилена пригоден для использования даже в агрессивных средах, а особенно если они самоочищающиеся. Оборудование подбирают в соответствии со стоящими задачами. Для дозировки добавок в электролиты существует компьютерная программа, которая работает на принципе сравнения величин, полученных по анализу, с эталоном. Проблемы, связанные с недостаточным контактированием анодов, устраняются при использовании корзин, в которых хороший контакт достигается благодаря весу самих анодов.

В заключение отметим, огромное разнообразие органических и неорганических добавок, блескообразователей, смазок, выпускаемых российскими зарубежными фирмами под коммерческими названиями для широкого круга подготовительных, химических и гальванических операций, состав которых запатентован и является собственностью фирм. Они продаются заказчику под конкретный технологический процесс и фирменное сопровождение.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1.Богород Л .Я. Хромирование. Л., 1984.

2.Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник/ Под ред. М. А. Шлугера. М., 1985. Т. 1.

3.Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник. М., 1987. Т. 1.

4.Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. Л., 1983.

5.Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М., 1979. 6. Кругликов С.С. Экологические проблемы в гальваническом производстве. М., 1992. 7.Михайлов А.А. Обработка деталей с гальваническими покрытиями. М., 1981.

8.Фаличева А.И., Водянов Ю.М. Коррозия металлов и противокоррозионная защита. Воронеж, 1981.

9.Фаличева А.И., Гранкин Э.А. Методические указания по выполнению лабораторных работ "Физико-химические процессы в машиностроении". Воронеж, 1991.

10.Фаличева А.И., Горшунова В.П. Методические указания по выполне нию лабораторных работ "Коррозия и защита от коррозии". Воронеж, 1991.

11.Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. М., 1981.

12. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов. М., 1983.

13. Коровин Н.В. Электрохимические процессы. Конспект лекций. М., 1973

14. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1975

15. Шаталов А.Я. Введение в электрохимическую термодинамику. М: Высшая школа, 1984

16. Байрамов В.Ш. Основы электрохимии. М: Академия, 2005

17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Современная электрохимия. М.: Наука, 2006

18. Бачаукий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988

19. Девис С. Электрохимический словарь. М.: Мир,1979

20. Салем Р.Р. Физическая химия. Начала теоретической электрохимии. М., 2007

21. Ротинян А.Л. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981

22. Фаличева А.И., Клейменов В.И. Физико-химические процессы в машиностроении. Воронеж, Изд-во ВГУ, 1996, 144 с.