

в пирофосфатный электролит золя SiO_2 . При хранении в течение двух месяцев на воздухе образцов с покрытием Cu-SiO_2 на их поверхности отсутствуют пятна коррозии, в то время как они интенсивно образуются на образцах с покрытиями из меди. Покрытия Cu-SnO_2 на изделиях из ЦАМ обладают лучшим защитным действием в растворах как хлорида натрия, так и серной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1 Воробьева, Т.Н. Электроосаждение защитно-декоративных покрытий на основе оксо- и гидроксо соединений меди / Т.Н. Воробьева, О.В. Рева, О.Н. Врублевская, Е.А. Лавринович // Гальванотехника и обработка поверхности. 2002. –Т. 10, № 3. – С.31–40.

2 Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.

3 Насонова, Д. И. Электрохимическое осаждение покрытий Cu-SnO_2 на алюминий / Д. И. Насонова, Т. Н. Воробьева, С. К. Позняк. Сб. статей Свиридовские чтения. Минск: БГУ, 2013. – Вып. 9. – С. 121–131.

4 Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – Москва: Академкнига, 2006. –286 с.

5 Tselesh, A.S. Study on factors affecting the microstructure of tin coatings cemented on zinc (Part 1) / A.S. Tselesh, Lee Hong-Kee, Seok-Bon Koo, T.N. Vorobyova // Transactions of the Institute of Metal Finishing. –2006. –Vol. 84, №4. –P. 206–210.

6 Kobets, A. Electroless nickel plating on silicate glass sensitized with Sn(II) containing organosol / A. Kobets, T. Vorobyova // Proceedings of the Intern. Conf. “Nanomeeting – 2011” Minsk, Belarus. Singapore: World Sci. Publish. Co. 24–27 May 2011. – P. 369–372.

УДК 620.197:621.793.14

В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук;
В.В. Поплавский, доц., канд. физ.-мат. наук
(БГТУ, г. Минск)

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ, ГАЛЬВАНИЧЕСКИ СОВМЕСТИМЫЕ С АЛЮМИНИЕВЫМ СПЛАВОМ Д16

Алюминий и его сплавы при контакте со сталями могут подвергаться интенсивной коррозии. В частности, это имеет место при фик-

сацией конструкций на основе алюминия с применением стального крепежа. Одним из методов защиты алюминия и его сплавов от контактной коррозии является нанесение на стальные детали металлических покрытий, гальванически совместимых с алюминием. Наиболее подходящими являются кадмиевые и цинковые покрытия, которые имеют близкие с алюминием электродные потенциалы. Гальванические методы осаждения таких покрытий не лишены недостатков, важнейшие из которых связаны как с экологическими, так и с техническими проблемами. Электрохимическое осаждение алюминия из водных растворов невозможно. В этой связи представляется целесообразным исследовать возможности применения альтернативных гальваническому вакуумных методов формирования покрытий.

Ранее нами исследованы защитные слои, формируемые на поверхности углеродистой и нержавеющей сталей ионно-ассистируемым осаждением кадмия, цинка и алюминия из плазмы вакуумного дугового разряда импульсного ионного источника в режиме, при котором металл вводится в каталитический слой наноразмерного уровня в неравновесных условиях обработки ускоренными ионами осаждаемого металла [1]. Установлено, что коррозионные характеристики образцов сталей со слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением кадмия, цинка и алюминия, сходны с характеристиками сталей с покрытиями, полученными гальваническим осаждением кадмия и цинка. С учетом малой толщины формируемых многокомпонентных слоев (50–80 нм против 10 мкм в случае гальванических покрытий) можно заключить, что ионно-ассистируемое осаждение металлов оказывает существенное влияние на скорость контактной коррозии алюминия и алюминиевого сплава. В сравнении с гальваническим вакуумное ионно-ассистируемое осаждение отличается простотой подготовки поверхности подложек, одностадийностью, экологической безопасностью и экономичностью.

В данной работе исследована возможность комбинированного формирования гальванически совместимых покрытий с применением гальванического и вакуумного осаждения металлов.

Гальванические покрытия толщиной 12 мкм сформированы на поверхностях образцов углеродистой Ст3 и нержавеющей 12Х18Н9Т сталей из аммиакатных электролитов цинкования и кадмирования. На гальванических цинковых и кадмиевых покрытиях дополнительно формировались слои путем вакуумного ионно-ассистируемого осаждения цинка, хрома, алюминия или ванадия в режиме, при котором осуществляется осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с подложкой ускоренными ионами того же металла.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения поверхности образцов нержавеющей стали со слоями, полученными ионно-ассистируемым осаждением алюминия на кадмиевое покрытие (а) и непосредственно на сталь (б). В составе первого слоя (а) преобладает содержание кадмия; в составе слоя (б) толщиной ~50 нм – железа и других компонентов стали 12Х18Н9Т.

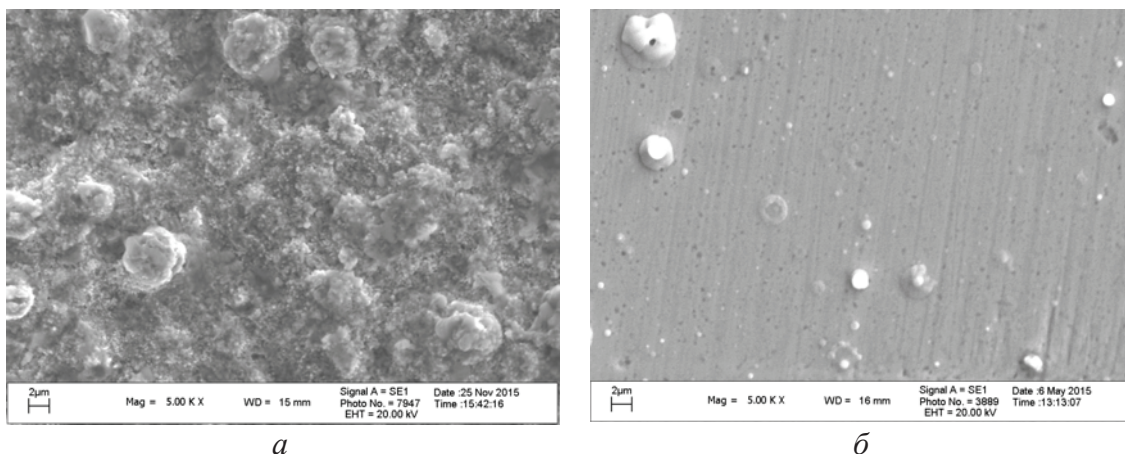
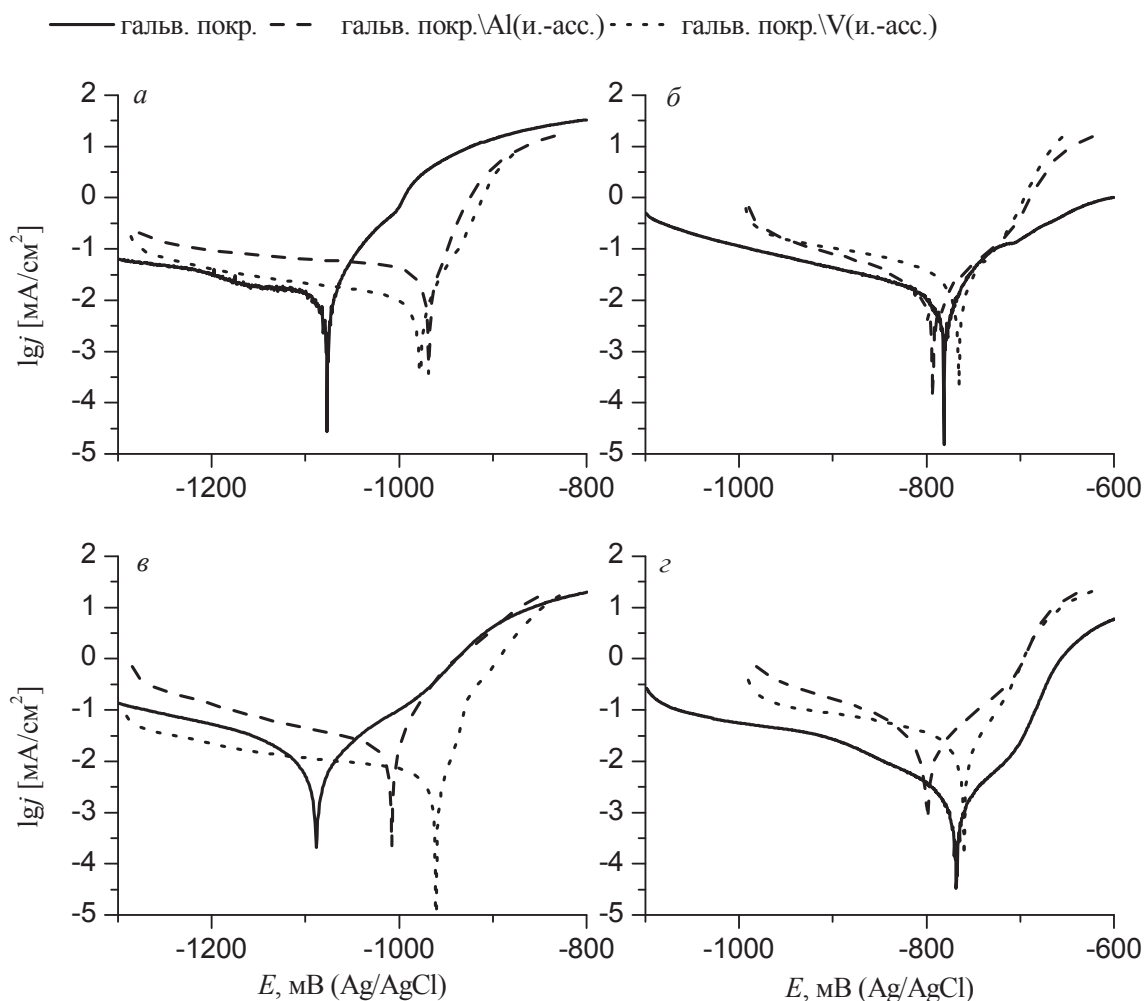


Рисунок 1 - Электронно-микроскопические изображения поверхности образцов нержавеющей стали со слоями, полученными ионно-ассистируемым осаждением алюминия на кадмиевое покрытие (а) и непосредственно на сталь (б)

Проведены исследования коррозионной стойкости как образцов сталей с полученными покрытиями, так и алюминиевого сплава Д16 в гальванических парах с образцами сталей.

Электрохимическая диагностика устойчивости к коррозии покрытий на сталях проводилась методом поляризационных кривых в 3%-м растворе NaCl. На рис. 2 и в табл. 1 представлены результаты поляризационных измерений. Обнаруживается, что ионно-ассистируемое осаждение металлов на гальванические цинковые покрытия на сталях приводит к заметному смещению потенциала коррозии в анодную область, что повышает термодинамическую устойчивость покрытий к коррозии. Осаждение металлов на поверхность гальванических цинковых и кадмиевых покрытий приводит в основном к возрастанию плотности тока коррозии, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости; уменьшение плотности тока коррозии отмечалось для некоторых образцов при осаждении ванадия и хрома. Осаждение активных металлов (цинка, алюминия) на поверхность гальванических кадмиевых покрытий смещает потенциал коррозии в катодную область и снижает термодинамическую устойчивость к коррозии.



а) 12Х18Н9Т\Zn(гальв.); б) 12Х18Н9Т\Cd(гальв.); в) Ст3\Zn(гальв.); г) Ст3\Cd(гальв.)

Рисунок 2 - Поляризационные кривые покрытий, полученных гальваническим осаждением Zn или Cd и вакуумным осаждением Al или V на поверхность сталей 12Х18Н9Т и Ст3; 3% NaCl; 1 мВ/с

Устойчивость к контактной коррозии сплава Д16 в гальванических парах с полученными покрытиями исследована методом погружения в раствор 3% NaCl + 0,1% H₂O₂ в соответствии с ГОСТ 9.913-90 в течение 20 суток со сменой раствора каждые 5 суток. Показатели коррозии определены на основе измерений потерь массы образцов.

В табл. 1 приведены также значения массового показателя коррозии сплава Д16 (K_m) в гальванопарах с образцами сталей с покрытиями. Снижение скорости контактной коррозии сплава Д16 имеет место при ионно-ассистируемом осаждении хрома и алюминия (рис. 3).

Таблица 1 - Показатели коррозии образцов сталей 12Х18Н9Т и Ст3 и сплава Д16 с участием комбинированных покрытий, полученных на сталях гальваническим осаждением Zn или Cd и вакуумным осаждением Zn, Cr, Al или V

Образец стали	$E_{корр}$, мВ	$i_{корр}$, мА/см ²	K_m , г/(см ² ·год)
Ст3\Zn(гальв.)\Zn(вак.)	-1055	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,557
12Х18Н9Т\Zn(гальв.)\Zn(вак.)	-1015	$9,3 \cdot 10^{-2}$	0,706
Ст3\Cd(гальв.)\Zn(вак.)	-995	$4,3 \cdot 10^{-2}$	0,989
12Х18Н9Т\Cd(гальв.)\Zn(вак.)	-985	$6,9 \cdot 10^{-2}$	1,233
Ст3\Zn(гальв.)\Cr(вак.)	-980	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,454
12Х18Н9Т\Zn(гальв.)\Cr(вак.)	-965	$8,9 \cdot 10^{-3}$	0,624
Ст3\Cd(гальв.)\Cr(вак.)	-745	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,439
12Х18Н9Т\Cd(гальв.)\Cr(вак.)	-725	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,303
Ст3\Zn(гальв.)\Al(вак.)	-1007	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,626
12Х18Н9Т\Zn(гальв.)\Al(вак.)	-970	$3,9 \cdot 10^{-2}$	0,243
Ст3\Cd(гальв.)\Al(вак.)	-798	$2,7 \cdot 10^{-2}$	1,112
12Х18Н9Т\Cd(гальв.)\Al(вак.)	-792	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,035
Ст3\Zn(гальв.)\V(вак.)	-960	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,348
12Х18Н9Т\Zn(гальв.)\V(вак.)	-986	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,313
Ст3\Cd(гальв.)\V(вак.)	-760	$3,1 \cdot 10^{-2}$	0,869
12Х18Н9Т\Cd(гальв.)\V(вак.)	-760	$3,1 \cdot 10^{-2}$	0,104

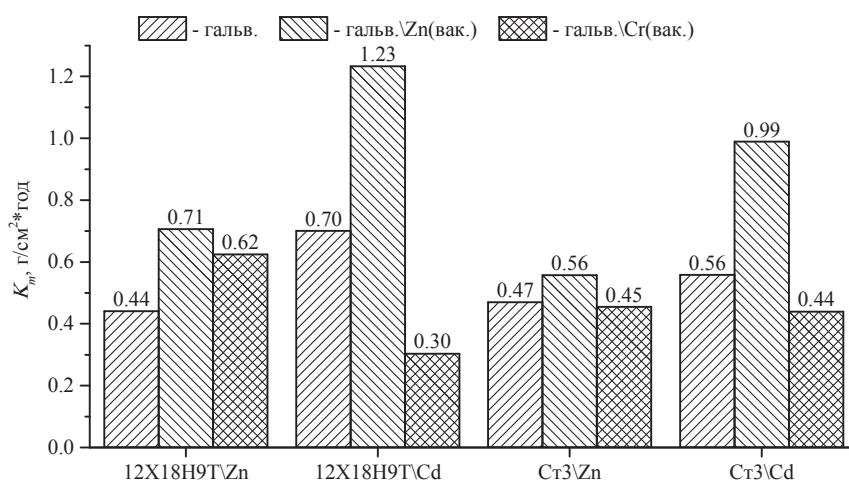


Рисунок 3 - Массовые показатели контактной коррозии сплава Д16 в гальванических парах

ЛИТЕРАТУРА

1. Поплавский, В. В. Исследование состава и свойств защитных слоев, формируемых на поверхностях сталей ионно-ассистированным осаждением кадмия, цинка и алюминия / В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – М. – 2015..