

УДК 621.357.7

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ ЦИНК-БОР-ФТОРОПЛАСТ

Старунов А.А., Иванов В.В., Щербаков И.Н., Балакай В.И.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова;
e-mail: valivanov11@mail.ru*

Исследовано влияние режимов электролиза и концентрации легирующего компонента в электролите на коррозионную стойкость, микротвердость, износ, внутренние напряжения, пористость, сцепление композиционного электролитического покрытия цинк-бор-фторопласт. Исследованы также закономерности электроосаждения этих композиционных электролитических покрытий. Установлено, что введение фторопласта в электролит приводит к электроосаждению композиционных электролитических покрытий с деполаризацией, а также к возрастанию скорости процесса.

Ключевые слова: композиционное электролитическое покрытие, коррозионная стойкость, микротвердость, износ, внутреннее напряжение, пористость, сцепление

PROPERTIES OF THE COMPOSITION COATING OF ZINC – BORON – FLUOROPLASTIC SYSTEM

Starunov A.A., Ivanov V.V., Scherbakov I.N., Balakai V.I.

*Platov South-Russian state polytechnic university (Novocherkassk polytechnic institute),
e-mail: valivanov11@mail.ru*

The influences of the both electrolyze regimes and fluoroplastic concentration into electrolyte onto firmness to corrosion, micro-hardness, wear, inner tension, porously and cohesion of the composite electrolytic coating of zinc – boron – fluoroplastic system were investigated. The conformities to natural laws of the electroplated of these composite electrolytic coatings were investigated, too. It was estimated that the adding of the fluoroplastic into electrolyte is leads to electroplated of the composite electrolytic coatings with depolarization graphs, and to increasing of the process rate, too.

Keywords: composite electrolytic coating, firmness to corrosion, micro-hardness, wear, inner tension, porously, cohesion

С целью увеличения коррозионной стойкости цинковых покрытий предлагается использовать композиционные электролитические покрытия (КЭП) на основе цинка и его сплавов. Известны электролиты для нанесения сплавов и КЭП на основе цинка, у которых коррозионная стойкость выше, чем у цинковых покрытий [3–5]. В последние годы особое внимание уделяется гидрофобным материалам и покрытиям. Гидрофобную поверхность может создавать фторопласт за счет внедрения его в гальваническое покрытие. Кроме того, фторопласт является химически стойким материалом.

Фторопласт является дисперсным и электрически нейтральным соединением. Для его участия в электролизе необходимо постоянно перемешивать электролит, поддерживая взвешенное состояние и механический подвод к поверхности катода. С другой стороны, заряд на частице фторопласта можно обеспечить под действием поверхностно-активных веществ, вводимых в электролит. В данном случае движение частиц к поверхности катода происходит под действием электрофореза. При этом частицы фторопласта закрепляются на поверхности изделий и зарастают электроосаждаемым металлом.

Гидрофобность такой поверхности увеличивается с увеличением содержания фторопласта в покрытии. Получение гидрофобных покрытий имеет принципиальное значение при разработке коррозионностойких материалов и покрытий, например при получении КЭП на основе цинка и его сплавов.

Наличие тонкодисперсного фторопласта в электролите позволяет электроосаждать КЭП на основе сплава цинк-бор с высокой коррозионной стойкостью. Увеличение коррозионной стойкости происходит за счет изменения структуры осадка, а также за счет того, что фторопласт, который не успел полностью зарости на поверхности покрытия, снижает электрохимическую коррозию цинка. Снижение скорости коррозии происходит в результате уменьшения истинной площади цинка на поверхности изделий, а также в результате того, что фторопласт, обладая высоким поверхностным натяжением, как бы «отталкивает» воду, а электрохимическая коррозия протекает только при наличии на поверхности металла пленки электропроводящей среды.

Целью работы является исследование влияния режимов электролиза и концентрации легирующего компонента в электролите на коррозионную стойкость, микротвердость, внутренние напряжения, пористость,

сцепление композиционных электролитических покрытий цинк-бор-фторопласт.

Материалы и методы исследования

Поставленная задача достигается тем, что в состав электролита для нанесения сплава цинк-бор [1] дополнительно вводили фторопластовую суспензию. Состав электролита для нанесения КЭП цинк-бор-фторопласт, г/л: сульфат цинка 200–250, сульфат алюминия 20–30, сульфат натрия 50–100, декстрин 8–10, декагидродекаборат натрия 1,2–6,8, фторопластовая суспензия 4Д (СФ-4Д) (ТУ 6-05-1246–81) 0,4–1,5, рН 3,6–4,4. Режимы электролиза: температура 18–40 °С, катодная плотность тока 1–5 А/дм², перемешивание 80–120 об/мин.

Электролит готовили следующим образом. В электролитической ванне, заполненной до $\frac{3}{4}$ необходимого объема водопроводной водой, при температуре 60–70 °С растворяли сульфат цинка, сульфат алюминия, сульфат натрия, декстрин. После того, как уровень электролита доводили до необходимого объема, вводили декагидродекаборат натрия и фторопластовую суспензию. До необходимого значения рН электролита доводили либо серной кислотой, либо гидроокисью натрия или калия (100–150 г/л).

Выход по току определяли гравиметрическим методом.

Измерение краевого угла смачивания поверхности определяли методом растекания капли [2].

Коррозионную стойкость определяли по ГОСТ 9.308-95, используя метод испытаний при воздействии нейтрального солевого тумана.

Пористость никелевых покрытий, осажденных на подложку из стали Ст 3 размерами 15x15x1 мм, определяли методом наложения фильтровальной бумаги по ГОСТ 9.302-88.

Исследована зависимость внутренних напряжений (ВН) от концентрации, вводимой в электролит СФ-4Д и режимов электролиза (катодной плотности тока, температуры и рН электролита). ВН определяли методом гибкого катода [6]. В качестве катода использовали тонкую стальную пластину толщиной 0,012 см размером 4x2 см. Один конец катода жёстко закрепляли, а сторону, противоположную аноду, изолировали. На этой же стороне лаком закрепляли вольфрамовую проволоку диаметром 0,5 мм и длиной 7–10 см для определения изгиба катода. Положение вольфрамовой проволоки перед электролизом фиксировали с помощью микроскопа МИР. По изменению положения проволоки в процессе электролиза определяли изгиб катода. Величину ВН покрытия рассчитывали по формуле

$$ВН = \frac{E \cdot d^2 \cdot z}{3 \cdot \delta \cdot l^2},$$

где E – модуль упругости стали, МПа; d – толщина катода, м; z – изгиб катода, м; δ – толщина покрытия, м; l – длина катода, м.

Микротвёрдость покрытий замеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3 по ГОСТ 2999-75 при постоянной нагрузке на индентор 100 г на образцах из стали размерами 15x15x1 мм и с толщиной покрытия не менее 20 мкм.

Прочность сцепления покрытий с основой определяли методом неоднократного изгиба покрытого образца на 90° до полного излома по ГОСТ 9.302-88.

Поляризационные измерения производили в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 и в цилиндри-

ческой термостатированной ячейке объемом 150 мл с параллельными катодом и анодом. Ячейки термостатировали с помощью ультратермостата U-10. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. Рабочий электрод представлял собой плоскую пластинку размерами 10x10 мм из исследуемого металла – цинк, залитую в эпоксидный компаунд, кроме лицевой стороны. Противоэлектрод – также цинк.

Перед измерениями рабочий электрод полировали до зеркального блеска, обезжиривали венской известью. Затем электроды из цинка активировали в 25%-м растворе соляной кислоты, промывали дистиллированной водой, помещали в электрохимическую ячейку и выдерживали до достижения постоянного значения стационарного потенциала. Для потенциодинамических измерений использовали потенциостат П-5848.

Результаты исследования и их обсуждение

Для увеличения коррозионной стойкости покрытий на основе цинка было предложено наносить КЭП на основе сплава цинк-бор, содержащего в качестве легирующего компонента наночастицы фторопласта. Это позволит увеличить надежность и долговечность изделий.

Выход по току КЭП цинк-бор-фторопласт находится в пределах 93–97% в зависимости от состава электролита и режимов электролиза.

Содержание фторопласта в КЭП на основе сплава цинк-бор находится в пределах от 0,7 до 3,8 мас.%, а бора от 0,3 до 4,6 мас.% в зависимости от состава электролита и режимов электролиза.

Исследованы физико-механические свойства КЭП цинк-бор-фторопласт (коррозионная стойкость, пористость, внутренние напряжения, микротвёрдость, сцепление, гидрофобность) в зависимости от режимов электролиза (катодной плотности тока, температуры и рН электролита), концентрации легирующего компонента в электролите и толщины покрытия. Исследована также зависимость скорости коррозии КЭП цинк-бор-фторопласт от режимов электролиза (катодной плотности тока, температуры и рН электролита) и концентрации вводимой в электролит фторопластовой суспензии.

Установлено также, что гидрофобность поверхности КЭП цинк-бор-фторопласт увеличивается с ростом содержания фторопласта в покрытии. Например, при увеличении содержания фторопласта в КЭП цинк-бор-фторопласт от 0,7 до 3,8 мас.% краевой угол смачивания капли воды, который характеризует гидрофобность поверхности, на таком покрытии увеличивается на 10–15°.

При увеличении рН электролита от 3,0 до 4,5 и увеличении концентрации СФ-4Д

в электролите от 0,3 до 0,9 мл/л скорость коррозии КЭП цинк-бор-фторопласт увеличивается от 0,025 до 0,029 и от 0,023 до 0,029 г/м²ч, соответственно. При увеличении катодной плотности тока от 2 до 5 А/дм² и температуры электролита от 20 до 40 °С скорость коррозии покрытий на основе КЭП цинк-бор-фторопласт увеличивается от 0,026 до 0,029 и от 0,027 до 0,032 г/м²ч соответственно. Зависимость скорости коррозии от состава покрытия на основе цинка (рис. 1) показывает, что скорость коррозии снижается в покрытиях в следующей последовательности: цинк – цинк-бор – цинк-бор-фторопласт.

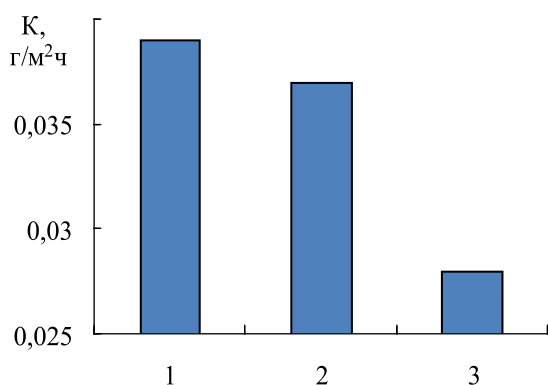


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии от материала электролитических покрытий: 1 – цинк, 2 – цинк-бор, 3 – цинк-бор-фторопласт, осаждаемых при катодной плотности тока 3 А/дм², температуре 20 °С, рН 4,0 и скорости перемешивания 80 об/мин

Исследования пористости покрытий позволили установить, что при увеличении толщины покрытия от 5 до 30 мкм и изменении температуры электролита от 20 до 40 °С пористость КЭП цинк-бор-фторопласт уменьшается от 13 до 4 и от 10 до 7 пор/см² соответственно, а при увеличении катодной плотности тока от 2 до 5 А/дм² и изменении рН электролита от 3,0 до 4,5 пористость покрытий на основе КЭП цинк-бор-фторопласт увеличивается от 9 до 14 и от 9 до 11 пор/см², соответственно.

При увеличении толщины покрытия от 5 до 30 мкм и изменении температуры электролита от 20 до 40 °С ВН покрытий на основе КЭП цинк-бор-фторопласт уменьшаются от 810 до 720 МПа и от 800 до 760 МПа, соответственно.

При увеличении катодной плотности тока от 2 до 5 А/дм² и изменении рН электролита от 3 до 4,5 ВН покрытий на основе КЭП цинк-бор-фторопласт увеличивается от 795 до 820 МПа и от 800 до 820 МПа, соответственно. При увеличении концен-

трации фторопластовой суспензии в электролите для нанесения покрытия от 0,3 до 1,2 мл/л ВН КЭП цинк-бор-фторопласт увеличивается от 790 до 860 МПа.

Исследована зависимость микротвердости КЭП цинк-бор-фторопласт от катодной плотности тока и температуры электролита. Измерениями установлено, что при увеличении катодной плотности тока от 2 до 5 А/дм² микротвердость КЭП цинк-бор-фторопласт увеличивается от 680 до 870 МПа. А при увеличении температуры электролита от 20 до 40 °С микротвердость КЭП цинк-бор-фторопласт уменьшается от 730 до 680 МПа. Сцепление КЭП цинк-бор-фторопласт с основой из стали, меди и её сплавов удовлетворяет ГОСТ 9.302-88.

Потенциодинамические зависимости выделения электролитических покрытий получали при скорости изменения потенциала 1 мВ/с (рис. 2).

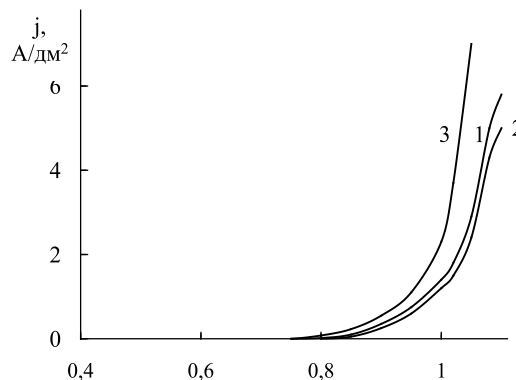


Рис. 2. Потенциодинамические зависимости выделения: 1 – цинка, 2 – сплава цинк-бор, 3 – КЭП цинк-бор-фторопласт

Исследование потенциодинамических зависимостей выделения цинка, сплава цинк-бор и КЭП цинк-бор-фторопласт показали, что введение борсодержащей добавки в электролит исследуемого состава практически не влияет на катодную поляризацию выделения сплава цинк-бор, а при введении в электролит фторопластовой суспензии катодная поляризация выделения КЭП цинк-бор-фторопласт снижается примерно на 0,4–0,5 В при значении катодной плотности тока 3 А/дм².

Обсуждаемые в данной работе результаты исследования физико-механических свойств КЭП системы цинк-бор-фторопласт находятся в соответствии с полученными в работах [7–13] результатами исследований аналогичных свойств КЭП системы никель-бор-фторопласт и покрытий системы никель-фосфор-фторопласт.

Выводы

1. Разработаны электролиты и определены технологические параметры для нанесения коррозионностойких композиционных электролитических покрытий цинк-бор-фторопласт.

2. Исследованы физико-механические свойства покрытий (микротвердость, пористость, сцепление, внутренние напряжения, коррозионная стойкость), и определены возможные области их применения. Разработанные покрытия рекомендуются в качестве коррозионностойких покрытий взамен цинковых и кадмиевых, что приводит к увеличению срока службы и долговечности изделий.

3. Исследованы закономерности электроосаждения композиционных электролитических покрытий цинк-бор-фторопласт. Показано, что введение фторопласта в электролит цинкования приводит к электроосаждению КЭП с деполяризацией, а также к возрастанию скорости процесса.

Список литературы

1. А.с. СССР 1650785 (опубл. 1991). Электролит для осаждения сплава цинк-бор.
2. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
3. Пат. РФ 2464363 (опубл. 2012). Электролит для осаждения композиционного покрытия цинк-фторопласт.
4. Пат. РФ 2493296 (опубл. 2013). Электролит для нанесения покрытия композиционного материала на основе сплава олово-цинк.
5. Пат. РФ 2169798 (опубл. 2001). Способ получения композиционных покрытий на основе цинка.
6. Поперека М.Я. Внутренние напряжения электролитически осаждаемых металлов. – Новосибирск: Научно-сибирское книжное издательство, 1966. – 336 с.
7. Balakai V.I., Ivanov V.V., Balakai I.V., Arzumanova A.V. Analysis of the phase disorder in electroplated nickel-boron coatings // *Rus. J. Appl. Chem.*, 2009. – Т. 82, № 5. – P. 851–856.
8. Ivanov V.V., Balakai V.I., Ivanov A.V., Arzumanova A.V. Synergism in composite electrolytic nickel-boron-fluoroplastic coatings // *Rus. J. Appl. Chem.*, 2006. – Т. 79, № 4. – P. 610–613.
9. Ivanov V.V., Balakai V.I., Kurnakova N.Yu. et al. Synergetic effect in nickel-teflon composite electrolytic coatings // *Rus. J. Appl. Chem.*, 2008. – Т. 81, № 12. – P. 2169–2171.
10. Ivanov V.V. «Concentration waves» model for the tribologic system CM1/LL/CM2 // *International journal of experimental education*, 2014. – № 4. – Part 2. – P. 58–59.
11. Ivanov V.V. «Concentration waves» model for the tribologic system CM1/CM2 // *International journal of experimental education*, 2014. – № 4. – Part 2. – P. 59–60.
12. Ivanov V.V. Analysis of synergic effect in compositional coatings with taking into consideration the solid component of the counter-body and the liquid lubricant // *European Journal of Natural History*, 2015. – № 3. – P. 36–37.
13. Scherbakov I.N., Ivanov V.V. Analysis of synergic effect in compositional Ni-P-coatings // *European Journal of Natural History*, 2015. – № 3. – P. 48.