



Уральский  
федеральный  
университет

имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

**Институт  
материаловедения  
и металлургии**

# ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Учебное пособие



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

## **ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

*Рекомендовано методическим советом УрФУ  
в качестве **учебного пособия** для студентов,  
обучающихся по направлениям подготовки  
150400 – *Металлургия*, 150600 – *Материаловедение*  
и *технология новых материалов**

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2014

УДК 621.793 (075.8)  
ББК 34.663я73  
З-40

Авторы: М. Л. Лобанов, Н. И. Кардонина,  
Н. Г. Россина, А. С. Юровских

Рецензенты:

кафедра физического металловедения и физики твердого тела  
физико-металлургического факультета Южно-Уральского государ-  
ственного университета (канд. физ.-мат. наук. доц. *К. Ю. Окишев*);  
канд. техн. наук ст. науч. сотр. Института физики металлов УрО РАН  
*Н. В. Катаева*

Научный редактор – канд. техн. наук доц. Ю. Г. Эйсмонт

**Защитные покрытия** : учеб. пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кар-  
З-40 донина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. – Екатеринбург : Изд-во  
Урал. ун-та, 2014. – 200 с.

ISBN 978-5-7996-1101-9

В учебном пособии рассмотрены вопросы применения покрытий для за-  
щиты поверхности изделий от различных типов воздействий: износа, высоких  
температур и агрессивных сред. Приведены классификации покрытий по ряду  
признаков: материалам, способам нанесения, функциональным свойствам.  
Основное внимание уделено применению диффузионных, газотермических и  
гальванических покрытий.

Библиогр.: 19 назв. Табл. 26. Рис. 23.

УДК 621.793 (075.8)  
ББК 34.663я73

ISBN 978-5-7996-1101-9

© Уральский федеральный  
университет, 2014

## **ВВЕДЕНИЕ**

Надежность и долговечность деталей машин и механизмов определяется конструктивной прочностью материалов, из которых они выполнены. Эксплуатационные характеристики многих изделий – износостойкость, коррозионная стойкость, отражательная способность, теплосопrotивление и другие – определяются свойствами поверхности. Для получения высоких характеристик конструктивной прочности поверхностных слоев часто применяют различные методы нанесения покрытий, позволяющие защитить материал основы от внешних воздействий, повысить срок службы деталей и сократить расходы на ремонт изношенного оборудования.

Покрытиями называют искусственно созданные поверхностные слои, которые могут отличаться от материала основы химическим и фазовым составами, структурой и свойствами. Покрытия наносятся как для защиты поверхности от различных видов воздействий (высоких нагрузок, температур, различных агрессивных сред) и в декоративных целях, так и для восстановления нарушенной геометрии изделий.

Материаловедение покрытий представляет собой большой раздел знаний об особом классе функциональных материалов. Условно все покрытия можно разделить на два вида по принципу взаимодействия с поверхностью: 1) изменение химического состава поверхности (химико-термическая обработка); 2) нанесение нового материала на поверхность (напыление, осаждение, наплавка, нанесение эмалей и лакокрасок). Если формирование диффузионных покрытий при химико-термической обработке подчиняется общим представлениям о структурных и фазовых превращениях в металлах и сплавах, то многофакторность процессов нанесения покрытий приводит к более сложной картине строения и свойств поверхности. В настоящее время материаловедение покрытий является одним из развивающихся направлений науки о материалах.

### **1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОКРЫТИЙ**

Покрытия и материалы покрытий можно классифицировать по ряду признаков: по толщине покрытия, по прочности связи покрытия с основанием, по материалам покрытий, по функциональным признакам, по способу нанесения.

По толщине покрытия подразделяются на ультратонкие,  $h$  менее 1 мкм; высокотонкие – 1...10 мкм; микротонкие – 10...40 мкм; миллитонкие – 40...300 мкм; тонкие – 300...1000 мкм; средние – 1...3 мм; толстые – 3...8 мм и сверхтолстые – более 8 мм.

Прочность сцепления покрытия с основой  $\sigma_{cb}$  является одним из важнейших свойств композита, которое обозначает силу связи между основным металлом и покрытием, отнесенную к единице площади контакта. Для характеристики покрытий по прочности сцепления  $\sigma_{cb}$  сравнивается с прочностями основного материала  $\sigma_{b0}$  и покрытия  $\sigma_{b1}$  на разрыв. Прочность сцепления бывает: очень слабая –  $0 < \sigma_{cb} < 0,1 \min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0})$ ; слабая –  $0,1 \min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0}) < \sigma_{cb} < 0,5 \min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0})$ ; посредственная –  $0,5 \min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0}) < \sigma_{cb} < \min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0})$ ; нормальная (хорошая) –  $\min(\sigma_{b1}, \sigma_{b0}) < \sigma_{cb} < \max(\sigma_{b1}, \sigma_{b0})$ ; высокая –  $\max(\sigma_{b1}, \sigma_{b0}) < \sigma_{cb}$ .

Все покрытия подразделяются по природе материалов на три группы: органические, неорганические и органо-неорганические (рис. 1.1). Группа органических покрытий подразделяется на подгруппы: покрытия с естественными, синтетическими и естественно-синтетическими материалами. К естественным материалам покрытий относятся живая и растительная ткани, масла, смолы, лакокрасочные и другие подобные вещества.

Основу синтетической подгруппы составляют полимеры и их производные. Использование естественных и синтетических материалов в виде растворов или их механической смеси создает естественно-синтетическую подгруппу.

Группа неорганических покрытий состоит из металлических, неметаллических и металло-неметаллических. Металлическая подгруппа включает покрытия на основе чистых металлов, их сплавов и смеси (композиционные). Неметаллическая подгруппа представлена покрытиями на основе окислов карбидов, боридов и т. п. материалов, а также их сплавов и композиций. Металло-неметаллическая подгруппа – это покрытия из сплавов и композиции металлов с неметаллами. Примерами могут служить покрытия на основе металло-окисного сплава или чистого металла с дисперсными окисными включениями.

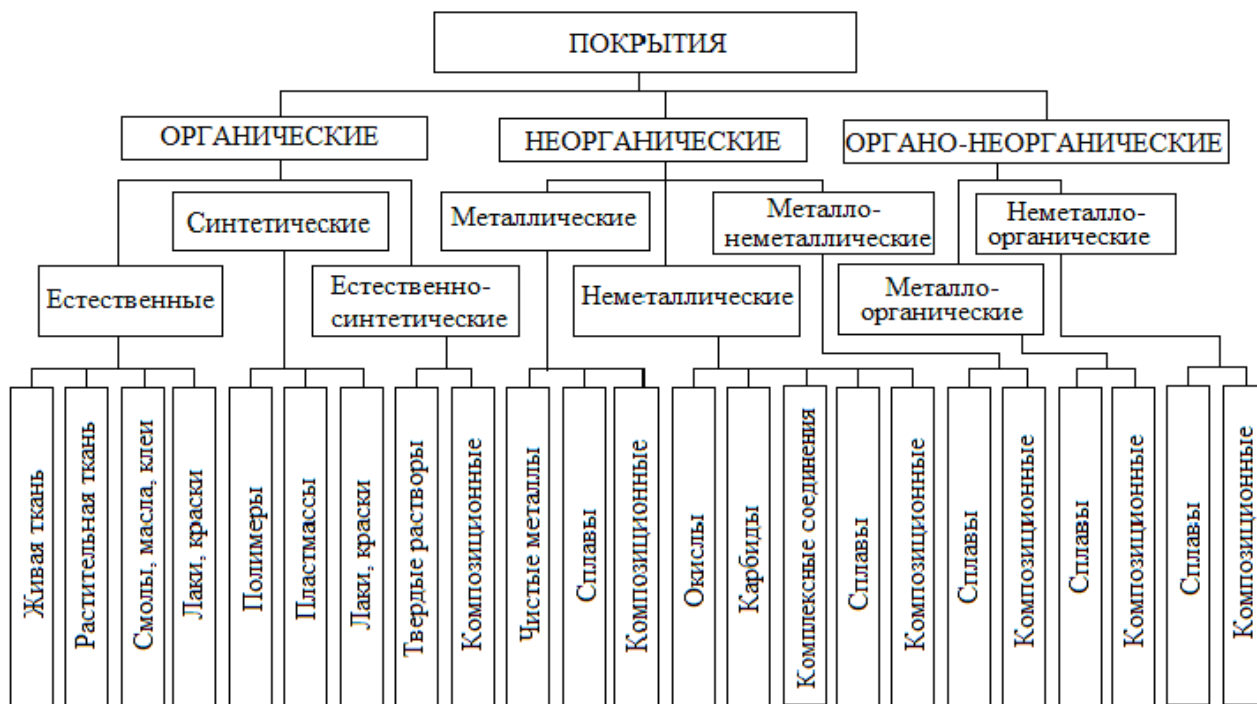


Рис. 1.1. Классификация покрытий по материалам

Группа покрытий на основе органо-неорганических материалов включает покрытия из металлоорганических и неметаллоорганических сплавов и композиций, например, металлополимерные и окисно-полимерные.

Покрытия по функциональным признакам делятся на классы:

- стойкие (износостойкие, коррозионно-стойкие, жаростойкие, эрозионностойкие, радиационно стойкие и т. д.);
- механико-прочностные (прочностные, контактные, вязкопластичные, усталостные и т. д.);
- декоративные (информативные, фактурные, декоративно-защитные и т. д.);
- теплотехнические (изоляционные, холодостойкие, теплопроводные и т. д.);
- светотехнические (отражательные, светопоглощающие, светостойкие и т. д.);
- электрорадиотехнические (электропроводные, электроизоляционные, полупроводниковые и т. д.);
- физико-химические (генерирующие, аккумулирующие, фиксирующие, поглощающие и т. д.);

- экранирующие (изолирующие, барьерные, разделяющие и т. д.);
- поверхностно-активные (стабилизирующие, активизирующие, безактивизирующие и т. д.);
- преобразующие (люминофорные, флуорисцирующие, спец-преобразующие и т. д.);
- биохимические (санитарно-химические, ядохимикатные, биологические и т. д.);
- специальные (самостоятельные, абляционные, технологические и т. д.).

Характеристика покрытий металлов по способу их нанесения приведена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

### Классификация покрытий по способу нанесения

Виды покрытий	Характеристика	Области применения
1	2	3
Диффузионные	Покрытия, получаемые в результате диффузии в защищаемый металл атомов защитного вещества в твердой, жидкой или газообразной фазе при высокой температуре	Для повышения жаростойкости и твердости металлов, а также коррозионной устойчивости и износоустойчивости
Термомеханические	Покрытия, образующиеся в результате термомеханической обработки защищаемого и защитного металла путем прокатки или протяжки при нагреве	Для плакирования железом, медью, латунью, нержавеющей сталью, алюминием, для покрытия алюминиевых сплавов чистым алюминием
Химические	Покрытия, полученные методом восстановления ионов металлов. Используют покрытия из переходных и благородных металлов, металлических сплавов и сплавов металлов с углеродом, фосфором, бором	Применяют в технологии производства печатных плат, при металлизации пластмасс и неорганических материалов (например, керамики), а также для нанесения функциональных покрытий на металлы

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3
Наплавочные	Покрытия, наносимые методами сварки или другими способами	С целью увеличения износостойкости, жаропрочности и эксплуатационной стойкости поверхностей деталей, работающих в условиях больших знакопеременных нагрузок, высоких температур и давлений, в абразивных и агрессивных средах, а также в целях замены дефицитных и дорогостоящих металлов
Газотермические	Покрытия, получаемые методами напыления (газопламенного, плазменного и детонационного), при которых разогретые мельчайшие частицы разгоняются выходящим из сопла сжатым газом и направляются на покрываемую поверхность, где они формируют слой	Защита от коррозии, декоративная отделка, восстановление изношенных трущихся поверхностей, исправление литейного брака, повышение электропроводности и износостойчивости
Гальванические	Покрытия, получаемые электрокристаллизацией. Отличаются чистотой осажденных металлов, коррозионной стойкостью, хорошими механическими свойствами, экономичностью. Наиболее распространены покрытия никелем, оловом, медью, цинком, хромом, серебром и другими металлами	Для защитных коррозионно-устойчивых и защитно-декоративных целей, повышения поверхностной твердости и износостойчивости



## Окончание таблицы 1.1

1	2	3
Контактные	<p>Покрyтия, получаеmые без прохождения тока от внешнего источника в результате реакции электрохимического вытеснения.</p> <p>Оловянные покрyтия на латуни и стали, покрyтия золотом на серебре, покрyтия медью, никелем, серебром на стали.</p> <p>Отличаются весьма малой толщиной и невысокой коррозиоустойчивостью</p>	Для декоративной отделки и в специальных целях
Эмалевые	Покрyтия, получаеmые путем нанесения на изделия неметаллического порошка, основной составной частью которого является двуокись кремния с последующим оплавлением при высокой температуре	Применяются с целью защиты аппаратуры от коррозионного воздействия растворов кислот, щелочей, воды, органических веществ, а также в качестве декоративной отделки металлических изделий
Лакокрасочные	Покрyтия, получаеmые путем нанесения на поверхность металла одного или нескольких слоев лака или краски	Применяются для защиты металлов от коррозии, защитной окраски поверхности и придания ей декоративного вида
Комбинированные	Покрyтия, представляющие собой комбинации гальванических, оксидных, лакокрасочных и других видов покрытий, граничащих между собой на одной детали или изделии	Применяются с целью декоративной отделки изделий
Вакуумно-плазменные	Покрyтия, получаеmые методом парофазного осаждения (CVD- и PVD-методами)	Имеют широкое применение в технике, медицине, легкой промышленности для защиты материалов и для декоративной отделки, а также при производстве ядерного топлива

## 2. ДИФФУЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

### 2.1. Получение диффузионных покрытий

Диффузионные покрытия образуются в результате химико-термической обработки металлов и сплавов. Химико-термическая обработка (ХТО) сочетает термическое и химическое воздействие на материал с целью изменения химического состава, структуры и свойств поверхностных слоев. В таблице 2.1 приведена общая классификация различных видов химико-термической обработки.

Таблица 2.1

Классификация операций химико-термической обработки

Особенности насыщающей среды	Варианты ХТО	
	Однокомпонентное насыщение	Многокомпонентное насыщение
Диффузионное насыщение неметаллами	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Цементация (науглероживание)</li><li>2. Азотирование</li><li>3. Борирование</li><li>4. Силицирование</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Углеродоазотирование (азотирование)</li><li>2. Нитроцементация</li><li>3. Цианирование</li><li>4. Сульфоазотирование</li><li>5. Сульфоцианирование</li><li>6. Боросилицирование</li><li>7. Карбоборирование</li></ol>
Диффузионное насыщение металлами	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Алитирование</li><li>2. Хромирование</li><li>3. Цинкование</li><li>4. Титанирование</li><li>5. Бериллизация</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Совместное насыщение алюминием и другими металлами (алюмохромирование, алюмохромтитанирование и т. д.)</li><li>2. Совместное насыщение хромом и другими металлами</li></ol>
Диффузионное насыщение металлами и неметаллами		<ol style="list-style-type: none"><li>1. Совместное насыщение бором и переходными металлами (Cr, W, Ti)</li><li>2. Карбохромирование</li><li>3. Совместное насыщение кремнием и переходными металлами (Cr, W, Mo, Ti)</li></ol>

Диффузионные покрытия на поверхности изделия могут образовываться в результате насыщения материала различными элементами: неметаллами (C, N, B, Si, P), металлами (Al, Cr, Zn, W и др.), а также совместным насыщением (C и Cr, B и Al, C и N, Cr и Al, Al и Si и др.).

Выбор того или иного способа насыщения осуществляется в соответствии с видом производства, габаритами изделия, требуемой толщиной и т. д.

К основным технологическим методам получения диффузионных покрытий относятся:

**1. Насыщение из порошковых смесей (порошковый метод).** Применяется в мелкосерийном и серийном производстве для цементации, алитирования, хромирования и т. д. Отличается простотой технологического процесса.

**2. Прямоточный и циркуляционный методы диффузионного насыщения из газовых сред.** Прямоточный метод применяется в крупносерийном и серийном производстве для цементации, нитроцементации и азотирования. Обеспечивает высокое качество диффузионного покрытия. Циркуляционный метод находит все большее применение при насыщении металлами и кремнием.

**3. Диффузионное насыщение из расплавов металлов или солей, содержащих диффундирующий элемент.** Жидкий метод позволяет сократить длительность технологического процесса, однако не всегда обеспечивает качество поверхности и стабильность толщины диффузионного слоя. Применяется в серийном производстве.

**4. Насыщение из паст и суспензий (шликерный способ).** Эти методы не нашли широкого распространения, т. к. не всегда обеспечивают получение равномерной толщины покрытия и высокого качества диффузионного слоя. В основном они используются для местного упрочнения поверхности и при обработке крупногабаритных деталей.

**5. Диффузионное насыщение с использованием вакуума.** Это перспективный метод ХТО. Насыщение осуществляется путем испарения диффундирующего элемента при высоких температурах из сублимированной фазы. Обрабатываемые изделия находятся либо в контакте с порошковой смесью, содержащей диффундирующий элемент, либо на расстоянии от нее.

Процесс образования диффузионного покрытия включает четыре основные стадии.

1. Реакции в насыщающей среде (образование активных атомов в насыщающей среде и их диффузия к поверхности обрабатываемого металла).

2. Транспортировка активных атомов к насыщаемой поверхности.

3. Реакция взаимодействия активных атомов с поверхностью, которая протекает в две стадии: а) адсорбция и б) хемсорбция.

4. Диффузия – перемещение адсорбированных атомов внутри металла. Процесс возможен только при растворимости диффундирующего элемента в обрабатываемом металле и достаточно высокой температуре, обеспечивающей необходимую энергию атомам. При этом приток активных атомов к поверхности насыщения должен превышать число атомов, отводимых от поверхности в глубь в результате диффузии.

Движущей силой диффузионного процесса является перепад концентраций или химических потенциалов в растущих фазах. В тех случаях, когда процесс протекает многостадийно, суммарная скорость определяется наиболее медленной стадией (лимитирующей). При ХТО в большинстве случаев скорость лимитируется диффузией в обрабатываемом материале. Все факторы, ускоряющие диффузию (температура, градиент концентраций, структурные дефекты и т. д.), сокращают длительность технологического процесса.

Развитие процесса диффузии приводит к возникновению на поверхности диффузионной зоны. Концентрация диффундирующего элемента уменьшается от поверхности в глубь изделия до значений исходного содержания в материале. Материал изделия под диффузионной зоной называют сердцевиной. Диффузионная зона может отличаться от сердцевины химическим, фазовым составами и структурой.

Кратчайшее расстояние от поверхности диффузионной зоны до сердцевины называют *общей толщиной диффузионной зоны* (рис. 2.1). Чаще пользуются *эффективной толщиной диффузионной зоны*. За эффективную толщину диффузионной зоны принимают расстояние от поверхности до участка, характеризуемого некоторым значением *базового параметра*. Под базовым параметром диффузионного слоя понимают параметр материала, служащий в данном испытании критерием изменения качества в зависимости от расстояния от поверхности насыщения.

В качестве базового параметра принимают или концентрацию диффундирующего элемента, или свойство (твердость и др.), или структурный признак.

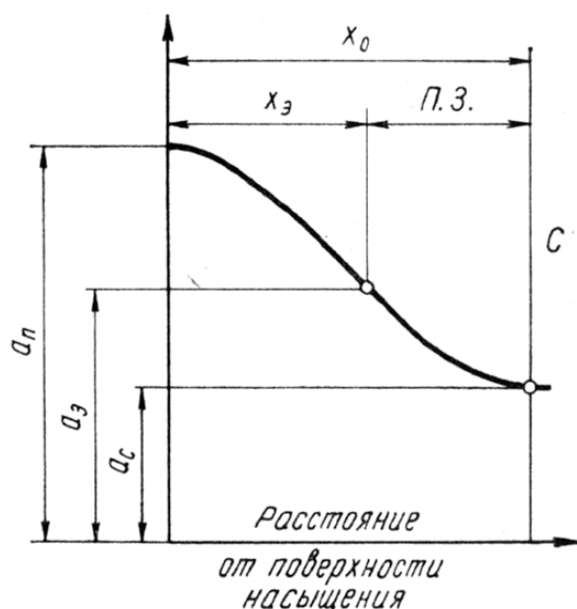


Рис. 2.1. Схема диффузионного слоя:

ПЗ – переходная зона; С – сердцевина;  $x_0$  – общая толщина;  $x_3$  – эффективная толщина;  $a_n$  – значение базового параметра у поверхности;  $a_3$  – предельное значение базового параметра, установленного для  $x_3$ ;  $a_c$  – значение базового параметра для сердцевины

Прилегающая к сердцевине зона, протяженность которой равна разности общей и эффективной толщин, называется **переходной зоной диффузионной зоны**.

Диффузионная зона может состоять из одного или нескольких диффузионных слоев. Под диффузионным слоем понимают область диффузионной зоны, которая отличается от смежных областей химическим, фазовым составами и структурой. Диффузионный слой характеризуется своей протяженностью и свойствами (твердостью, хрупкостью и т. п.).

## 2.2. Термодинамическое описание реакций при ХТО

Получение диффузионных покрытий происходит в специально подобранной среде, которая при высоких температурах содержит активные атомы (ионы) насыщающего элемента. Многообразие технологий ХТО требует рационального выбора среды насыщения, который основывается на термодинамических расчетах. Для получения рациональной среды недостаточно установления физического контакта между насыщаемой поверхностью и диффундирующим элементом при высокой температуре, т. к. процесс насыщения может оказаться слишком продол-

жительным. Часто не удается избежать образования окисных пленок на поверхностях, что также замедляет процесс образования покрытия.

Многолетний опыт применения ХТО показал, что диффузионное насыщение наиболее активно протекает в жидких, газовых и виброоживленных средах.

Состав рациональной среды можно определить из анализа химических реакций, протекающих при ХТО. При диффузионном насыщении могут протекать следующие основные виды реакций: термическая диссоциация, восстановление водородом, различные обменные взаимодействия. Наиболее вероятна та реакция, которая имеет более отрицательный термодинамический потенциал или большую константу равновесия.

Технологии ХТО чаще всего предусматривают постоянную температуру и давление, т. е. имеет место изобарно-изотермический процесс. Оценив изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) при химической реакции, можно судить о направленности процесса.

Для реакции



уравнение изобарно-изотермического термодинамического потенциала имеет вид:

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln (a'_C)^c (a'_D)^d / (a'_A)^a (a'_B)^b, \quad (2.2)$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $K_a$  – константа равновесия реакции;  $a'_A$ ,  $a'_B$ ,  $a'_C$ ,  $a'_D$  – активности исходных веществ и продуктов реакции.

Для газовой реакции уравнение приобретает вид:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln (p'_C)^c (p'_D)^d / (p'_A)^a (p'_B)^b, \quad (2.3)$$

где  $K_p = p^c_C p^d_D / p^a_A p^b_B$ ;  $p^c_C$ ,  $p^d_D$ ,  $p^a_A$ ,  $p^b_B$  – парциальные давления в равновесных условиях;  $p'_C$ ,  $p'_D$ ,  $p'_A$ ,  $p'_B$  – парциальные давления в неравновесных условиях (условия насыщения).

В случае если  $K_p = (p'_C)^c (p'_D)^d / (p'_A)^a (p'_B)^b$ ,  $\Delta G = 0$ , т. е. фиксируется состояние равновесия. Если же в газовой смеси преобладают газы  $A$  и  $B$ ,  $\Delta G < 0$ , должна протекать реакция  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ .

Рассмотрим наиболее распространенный процесс газовой цементации железа или стали. Углерод растворяется в феррите или аустените, в случае если разность химического потенциала углерода в насыщающей среде и твердой фазе железа ( $\alpha$  или  $\gamma$ ) больше нуля.

В процессе науглероживания железа источником углерода является оксид углерода:



Константа равновесия имеет вид:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} a_C / p_{\text{CO}}^2, \quad (2.5)$$

где  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{CO}}$  – парциальные давления соответствующих оксидов углерода;  $a_C$  – активность углерода,  $a_C = 1$ .

С повышением температуры соотношение CO к CO<sub>2</sub> сдвигается в сторону CO (рис. 2.2).

В газовой смеси с оксидами углерода могут присутствовать CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, которые способны участвовать в реакциях:

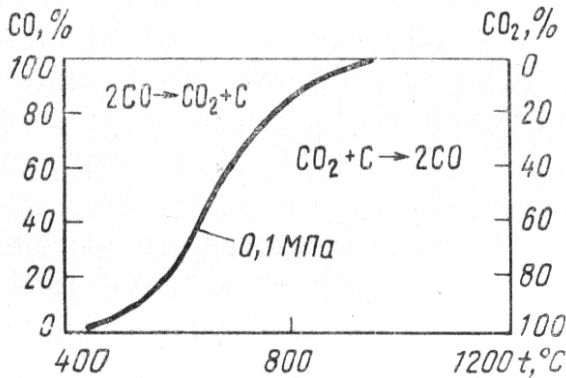
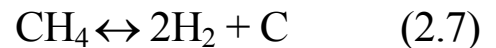
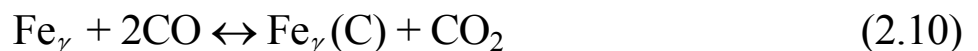


Рис. 2.2. Диаграмма равновесия для реакции  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$

В этой связи наряду с  $K_p = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}^2$  необходимо учитывать  $K_p = p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $K_p = p_{\text{H}_2}^2 / p_{\text{CH}_4}$  и т. д. (табл. 2.2).

Цементация осуществляется при температурах, соответствующих аустенитному состоянию железа. В данной области возможно протекание реакции



Константа равновесия реакции имеет вид:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} a_C / p_{\text{CO}}^2, \quad (2.11)$$

где  $a_C$  – активность углерода в аустените,  $\ln a_C = \lg[(N_C / (1 - 5N_C)) + 9N_C^2] + (2105/T) - 0,6735$ ;  $N_C$  – атомная доля углерода.

Науглероживающее действие атмосферы оценивается углеродным потенциалом  $\pi_C$ , который показывает, какая концентрация углерода может быть достигнута в аустените в данной атмосфере и заданной температуре. Например, из рис. 2.3 следует, что углеродный потенциал атмосферы (90 % CO и 10 % CO<sub>2</sub>) при температуре 800 °C и нормальном давлении равен 0,8 % C. Углеродный потенциал пропорционален активности атмосферы  $a_S = K_p \cdot \pi_C$ , которая является функцией равновесной концентрации углерода на поверхности сплава.

Таблица 2.2

Константы равновесия реакций между составляющими  
цементационных газов

$T, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$	$p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}$	$p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{H}_2}^2 / p_{\text{CH}_4}$
600	2,99	1,18	2,54	0,0794	2,14
650	2,65	1,36	1,95	0,347	3,95
700	2,35	1,52	1,54	1,01	7,24
750	2,16	1,72	1,26	2,98	12,6
800	2,00	1,89	1,05	10,0	20,0
850	1,83	2,05	0,892	17,2	31,8
900	1,69	2,20	0,764	37,6	47,9
950	1,60	2,38	0,672	74,1	70,8
1000	1,50	2,53	0,592	143	105
1050	1,41	2,67	0,527	462	141

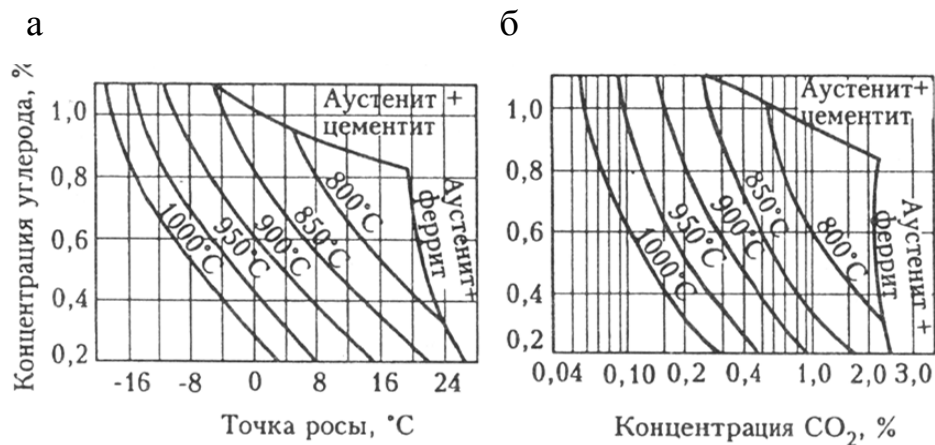


Рис. 2.3. Зависимость потенциала и активности атмосферы от *а* – точки росы, *б* – содержания углекислого газа

Потенциал и активность атмосферы зависят как от температуры и давления, так и от состава газовой среды. Например, с увеличением содержания водяных паров в газовой смеси понижается точка росы (температура начала конденсации паров воды) и потенциал атмосферы



(табл. 2.3). Т. е. регулируя содержание водяных паров в газе, можно менять скорость цементации.

Таким образом, важно не только правильно подобрать насыщающую среду, но и управлять ею.

Таблица 2.3

Влияние содержания водяных паров и температуры цементации на точку росы и углеродный потенциал

%H <sub>2</sub> O	Точка росы, °С	Углеродный потенциал при температуре, °С		
		870	925	1150
1	2	3	4	5
0,102	-20	—	—	—
0,164	-15	—	1,3	1,2
0,257	-10	—	1,15	0,9
1	2	3	4	5
0,306	-8	1,2	1,1	0,6
0,364	-6	1,1	0,9	0,4
0,397	-5	1,1	0,88	0,37
0,432	-4	1,06	0,85	0,35
0,471	-3	1,0	0,77	—
0,512	-2	0,9	0,7	—
0,558	-1	0,85	0,65	—

### 2.3. Формирование диффузионных слоев

В процессе насыщения изделий между атомами внедряемого элемента и атомами основного металла возможно образование как различных твердых растворов (внедрения и замещения) с кристаллической решеткой обрабатываемого металла (пограничные растворы), так и промежуточных фаз и твердых растворов на их основе.

Различают два вида диффузии: атомную и реакцию.

При атомной диффузии не происходит образования новых фаз в процессе самой диффузии. Перемещение атомов диффундирующего элемента в данном случае совершается в одной и той же фазе, которая представляет собой твердый раствор внедряемого элемента в решетке металла-растворителя. Поэтому максимальная концентрация внедряемого элемента ограничена его предельной растворимостью в твердом растворе при температуре диффузии и плавно понижается по мере удаления от поверхности в глубь деталей (рис. 2.4, а). Подобная диффузия характерна, например, для цементации.

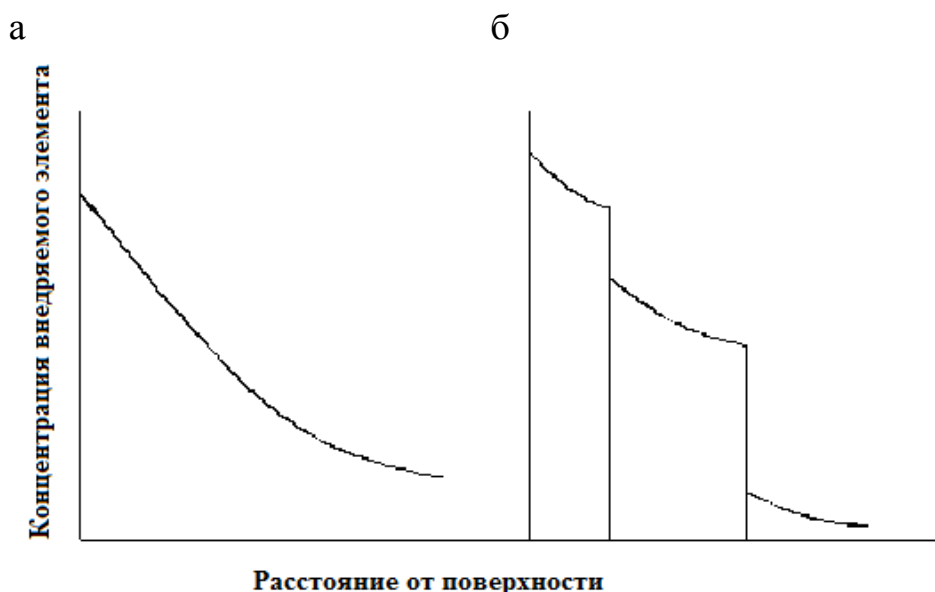


Рис. 2.4. Схема распределения концентрации внедряемого элемента по сечению диффузионной зоны при ХТО:  
а – пример атомной диффузии; б – пример реакционной диффузии

Однако диффузия элемента насыщения возможна и до концентрации предельных твердых растворов. В этом случае на поверхности изделий возникает одна или несколько новых фаз, отличных по своему кристаллическому строению от твердого раствора, образованного на базе металла-растворителя. Диффузия развивается внутри различных фаз и называется реакционной. Примером реакционной диффузии является образование  $\gamma$ - и  $\epsilon$ -фаз при азотировании железа. Распределение концентрации внедряемого элемента по сечению диффузионной зоны при реакционной диффузии характеризуется наличием скачков концентраций, которые наблюдаются в местах перехода от одной фазы к другой и соответствуют границам двухфазной области этих фаз при данной температуре на диаграмме состояния «металл – внедряемый элемент» (рис. 2.4, б).

К настоящему моменту в физическом металловедении существуют и конкурируют две гипотезы начала образования покрытий при ХТО.

Первая из них основывается на предположении о том, что сначала происходит накопление диффундирующего элемента до предела растворимости его в твердом растворе, а затем образуются соединения (фазы), т. е. процесс образования фаз происходит последовательно, за некоторое конечное время. В соответствии с другой гипотезой в начальный момент на поверхности раздела «насыщающая среда – обрабатываемый материал» протекают химические реакции образования соединений, т. е. все фазы, имеющиеся в покрытии, возникают в нем практически мгновенно, но имеют бесконечно малую («нулевую») толщину. Дальнейшее формирование диффузионных слоев по обеим гипотезам определяется диффузионным массопереносом элементов.

В настоящее время принято считать экспериментально установленным, что в случае доставки насыщающей средой достаточного количества диффундирующего элемента в активном состоянии на поверхность обрабатываемого изделия, при достаточно продолжительном насыщении ( $\tau > \tau_3$  см. рис. 2.5), в диффузионной зоне образуются однофазные слои, соответствующие изотермическому разрезу бинарной диаграммы состояния при температуре химико-термической обработки (рис. 2.5, а). Причем последовательность образования фаз при диффузионном изменении состава соответствует последовательности их расположения на диаграмме состояния. Отклонения от данной закономерности крайне редки.

Отсутствие двухфазных зон при диффузионном взаимодействии в двухкомпонентной системе, несмотря на то что на соответствующих диаграммах состояния имеются двухфазные области, представляющие собой смеси фаз предельных концентраций, объясняется тем, что движущей силой диффузионных процессов является перепад концентраций или химических потенциалов.

Отсутствие двухфазных участков в диффузионной зоне можно объяснить также и с помощью правила фаз. В двухфазных областях бинарной системы число фаз  $\Phi = 2$  и число компонентов  $K = 2$ . Подставляя эти значения в уравнение правила фаз, получим, что число степеней свободы  $C = K - \Phi + 2 = 2$ . Это означает, что «свободными» являются только температура и давление и при фиксации последних никакого изменения состава быть не может, т. е. диффузионный процесс в двухкомпонентной системе с образованием двухфазной области невозможен.

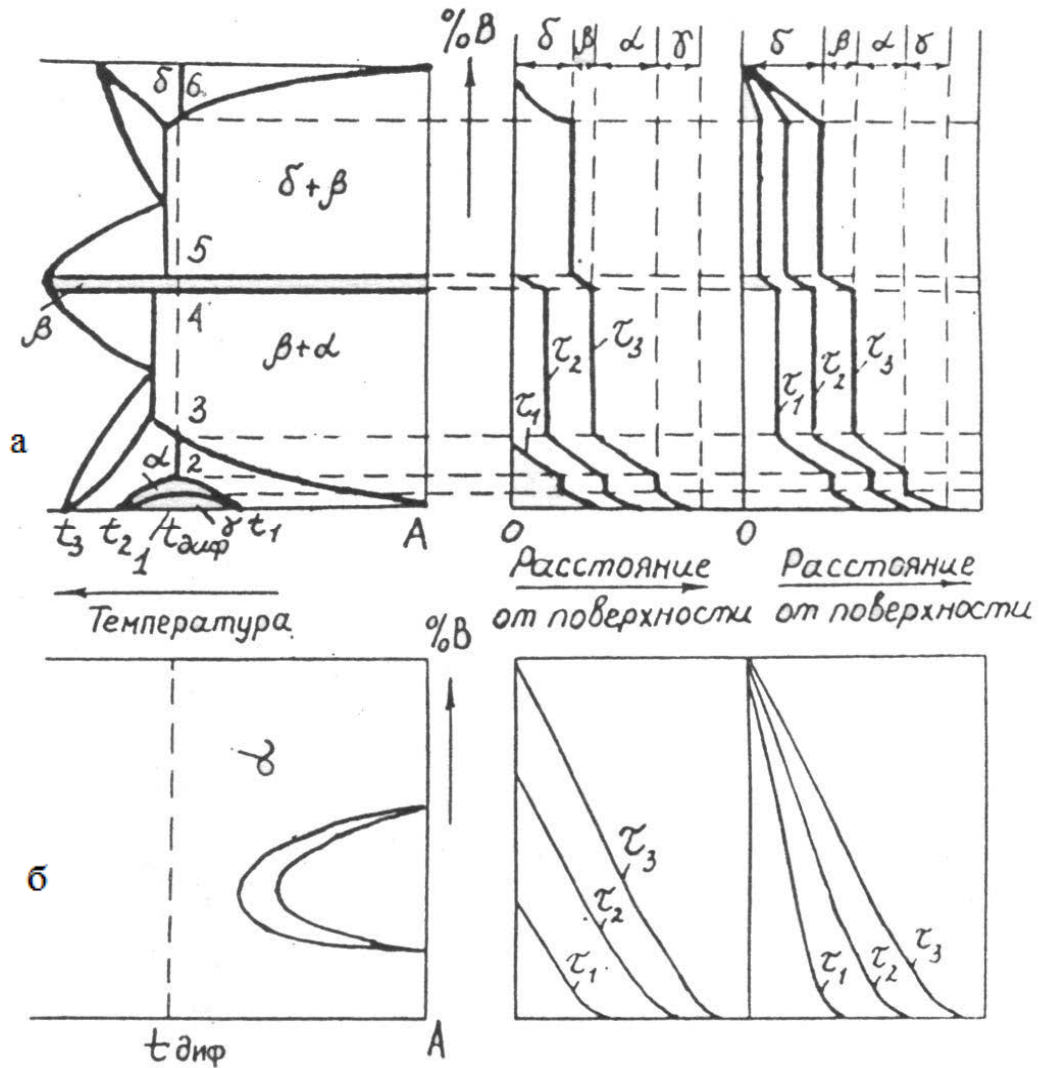


Рис. 2.5. Схема образования диффузионных слоев при ХТО в соответствии с равновесной диаграммой состояния по двум различным механизмам:

*a* – в случае реакционной диффузии; *б* – в случае атомной диффузии:

$\tau$  – время процесса ХТО ( $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ )

На основании вышеизложенных фактов в большинстве работ по моделированию кинетики формирования диффузионных многофазных покрытий обычно принимаются следующие допущения:

1) в покрытии образуются все фазы, имеющиеся на диаграмме состояния соответствующей системы, причем в последовательности, также определяемой диаграммой;

2) концентрации на межфазных границах соответствуют предельным растворимостям диффундирующих элементов в фазах при данной температуре процесса;

3) время образования всех фаз в покрытии с граничными концентрациями, соответствующими диаграмме состояния (время установления локального термодинамического равновесия), мало, т. е. многократно меньше времени всего процесса ХТО.

Следует отметить, что последнее допущение позволяет в ряде случаев объяснить факт «отсутствия» одного или нескольких слоев в диффузионной зоне в покрытии, несмотря на наличие соответствующих фаз на диаграмме состояния. Подобная ситуация реализуется, если «исчезающая» фаза имеет узкую область гомогенности или коэффициенты диффузии в ней много меньше коэффициентов диффузии элементов в соседствующих с нею фазах. Следствием этого является ее замедленный рост и незначительная протяженность, сопоставимая с размером плоских дефектов, что приводит к невозможности обнаружения данной фазы не только металлографическим анализом, но даже рентгеноструктурными методами исследования.

Укажем также на принципиальную возможность прогнозировать фазовый состав покрытий, используя диаграммы состояния многокомпонентных систем, при ХТО сплавов, состоящих из нескольких элементов. Обычно, однако, это бывает затруднительным из-за отсутствия необходимых изотермических разрезов диаграммы состояния многокомпонентной системы и неоднозначности в определении концентрации элементов на межфазных границах.

Только анализ равновесных диаграмм состояния двух- и лишь в некоторых случаях трехкомпонентных систем позволяет однозначно прогнозировать фазовый состав диффузионных покрытий, формирующихся при химико-термической обработке металлов и сплавов при постоянной температуре, а иногда и качественно оценить относительную протяженность фазовых слоев. Достаточно точную информацию о толщине фаз в покрытии, а также распределении концентраций диффундирующих элементов в фазах получают в результате математического моделирования диффузионных процессов.

## **2.4. Основные виды ХТО**

### **2.4.1. Цементация сталей**

Цементацией (науглероживанием) называют ХТО, заключающуюся в диффузионном насыщении поверхности материала углеродом при высоких температурах в углеродосодержащей среде.

Процесс цементации широко применяют в промышленности благодаря его высокой эффективности и доступности.

Цементации подвергаются в основном стали и в некоторых случаях тугоплавкие металлы и сплавы.

В промышленности применяются три основных вида цементации: газовая цементация, цементация твердым карбюризатором, цементация в расплавах солей (жидкая цементация).

Окончательные свойства цементованные стальные изделия приобретают после закалки и отпуска. Цементация и окончательная термическая обработка придают поверхности изделия высокую твердость, износостойкость, предел контактной выносливости и предел выносливости при изгибе при сохранении вязкой сердцевины. Нередко после цементации и термической обработки применяют поверхностный наклеп дробью или обкатку роликами. Поверхностный наклеп приводит к возрастанию сопротивления изгибающим и контактным напряжениям и повышает долговечность цементованного изделия.

Цементация широко применяется для упрочнения средне-размерных зубчатых колес, валов коробки передач автомобилей, валов быстроходных станков, шпинделей и других изделий.

Цементацию тугоплавких металлов и сплавов (Mo, W, Ti, Nb, Ta, жаропрочных сплавов на основе Co и Ni) применяют для повышения твердости и износостойкости поверхности, а также с целью повышения коррозионной стойкости и достижения особых электрохимических и электрофизических свойств.

#### **2.4.1.1. Механизм образования, строение и свойства цементованного слоя**

Цементации в основном подвергаются малоуглеродистые стали, что позволяет после ХТО и окончательной термической обработки получать изделия твердостью 58...62 HRC на поверхности и 30...45 HRC в сердцевине.

Цементацию проводят при температурах выше  $A_{C_3}$ , т. е. в аустенитной области. В этом случае углерод диффундирует в решетке  $\gamma$ -Fe. По достижении предела растворимости углерода в аустените происходит образование карбидной фазы.

Карбидная фаза может образовывать сплошной слой, иногда карбидная фаза прорастает вглубь по границам аустенитного зерна.

Образование цементитной сетки по границам зерен, выделение карбидной фазы в виде видманштетта значительно ухудшает свойства стали. Поэтому обычно науглероживание производят до концентраций 0,7...1,1 % С (соответствует величине углеродного потенциала атмосферы), что не превышает предел растворимости углерода в аустените при данной температуре.

Цементованный слой имеет переменную концентрацию углерода по толщине. В связи с этим после медленного охлаждения в цементованном слое углеродистой стали (от поверхности к сердцевине) можно увидеть три зоны: заэвтектоидную, эвтектоидную, доэвтектоидную. Структура заэвтектоидной зоны состоит из перлита и сетки вторичного цементита. При этом с уменьшением содержания углерода в зоне наблюдается утонение сетки и переход заэвтектоидной зоны в эвтектоидную. Эвтектоидная зона состоит из пластинчатого перлита. В структуре доэвтектоидной зоны наблюдается избыточный феррит и перлит. Причем количество избыточного феррита по границам зерен увеличивается в глубь изделия до зоны, где содержание углерода соответствует исходному в стали.

Цементации подвергаются также легированные стали, в основном хромосодержащие. В случае цементации хромистых сталей образование фаз подчиняется тройной диаграмме Fe-C-Cr (рис. 2.6).

В случае сплава с 2 % Cr концентрация углерода на поверхности повышается и по достижении предела насыщения при данной температуре в диффузионном слое образуется двухфазная зона – аустенит и карбид  $(Fe,Cr)_3C$ . При цементации высокохромистых сталей (более 5 % Cr) в диффузионном слое могут образовываться спецкарбиды  $(Cr,Fe)_7C_3$ . При дальнейшем повышении содержания хрома в стали можно будет получить двухфазную зону – феррит и спецкарбид  $(Cr,Fe)_{23}C_6$ .

Карбиды в легированных сталях образуются в первую очередь на границах аустенитного зерна. С течением времени карбиды могут образовываться внутри зерен, при этом двухфазная диффузионная зона продвигается в глубь изделия. В случае цементации высоколегированных сталей на поверхности возможно образование слоя карбидной фазы. Спецкарбиды часто имеют глобулярную форму. При легировании стали 1–4 % V или 0,2–2,0 % Ti образуются высокодисперсные или иглообразные монокарбиды VC или TiC и цементитная сетка. Марганец не образует зернистых карбидов. На поверхности образуется цементитная корка, переходящая в сетку.

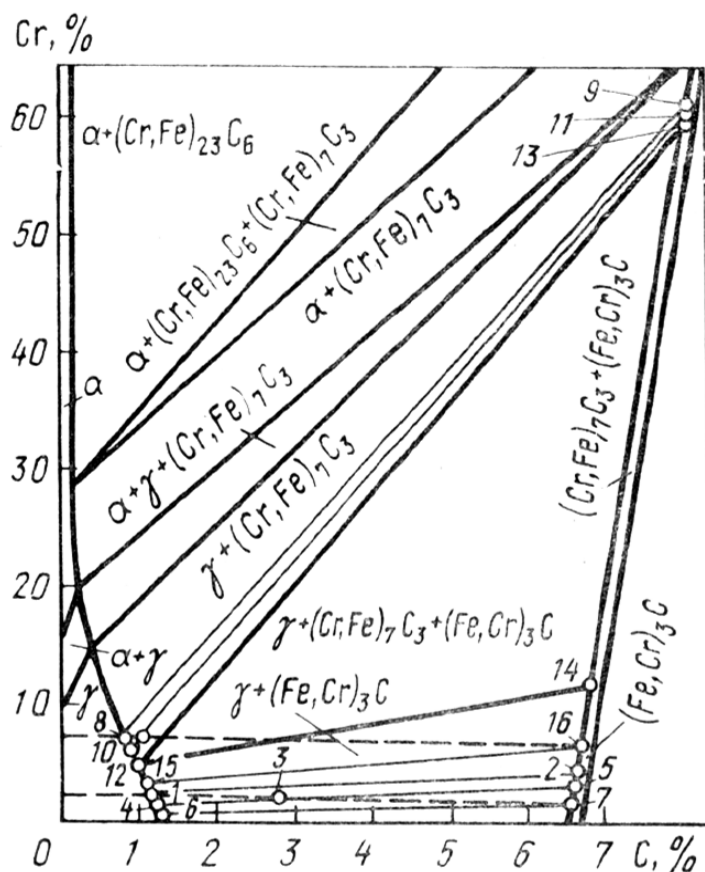


Рис. 2.6. Горизонтальный разрез диаграммы состояния Fe-C-Cr при 950 °С

Окончательные свойства цементованных изделий достигаются в результате термической обработки после цементации. Этой обработкой можно измельчить зерно (которое могло вырасти при температурах цементации), устранить грубую карбидную сетку, получить высокую твердость поверхности и т. д.

Применяется несколько вариантов термообработки. После газовой цементации часто применяют закалку непосредственно с температур цементации с подстуживанием изделия до 840...860 °С. Такая обработка не исправляет структуры, поэтому ей подвергают изделия из наследственно мелкозернистых сталей.

Чаще делают двойную закалку и отпуск. Первая закалка (или нормализация для крупногабаритных изделий) с нагревом до температуры 880...900 °С позволяет исправить структуру сердцевины и растворить цементитную сетку. Вторая закалка с температур 760...780 °С позволяет получить структуру зернистых карбидов в цементованном слое, что значительно повышает твердость поверхности.



Иногда применяют закалку после повторного нагрева до температуры выше  $A_{C_3}$  сердцевины. Высоколегированные стали подвергают закалке холодом для уменьшения содержания остаточного аустенита в закаленной структуре или перед закалкой делают высокий отпуск.

Во всех случаях заключительной операцией является низкий отпуск при  $160...180$  °С, приводящий к образованию структуры отпущенного мартенсита.

В результате термической обработки цементованный слой должен иметь структуру мелкоиглочатого мартенсита с небольшим количеством остаточного аустенита и в легированных сталях с зернистыми карбидами. Окончательная твердость цементованного слоя должна соответствовать  $58...62$  HRC.

Большинство деталей машин работают на изгиб и кручение, в этих случаях максимальные напряжения возникают в поверхностных слоях. При знакопеременных нагрузках трещины усталости, как правило, возникают на поверхности под действием растягивающих напряжений. При образовании на поверхности остаточных напряжений сжатия повышается предел выносливости.

Структура цементованного слоя, состоящая в основном из мартенсита, характеризуется высокими показателями предела выносливости. Наибольшее увеличение предела выносливости имеет место при незначительных протяженностях цементованного слоя, когда остаточные напряжения максимальные. В этих случаях очаг разрушения лежит под диффузионным слоем и прочность материала определяется прочностью сердцевины.

При достаточно большой толщине цементованного слоя предел выносливости снижается, но возрастают контактная усталостная прочность и износостойкость.

#### **2.4.1.2. Газовая цементация**

В настоящее время газовая цементация является основным способом науглероживания изделий. Газовая цементация может проводиться в атмосфере, содержащей несколько компонентов:  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  образуют газ-носитель,  $CO$ ,  $CH_4$  и другие углеводороды – активный газ. Насыщающая атмосфера может быть получена непосредственно в камере печи из природного газа или жидких углеводородов (керосин, бензин, пиробензол, различные масла

амилен-пипериленовой фракции – побочного продукта производства синтетического каучука и т. п.), подаваемых по каплям в печь. Также атмосфера может быть получена вне печи после сжигания природного газа или пиролиза жидких карбюризаторов в специальных установках. В последнем случае получают контролируемую атмосферу.

Газовая цементация обладает рядом преимуществ по сравнению с цементацией в твердых карбюризаторах:

- сокращение времени обработки вследствие ускорения прогрева деталей и активного поступления карбюризатора к поверхности;

- возможность получения развитой диффузионной зоны с благоприятным распределением углерода;

- возможность механизации и автоматизации процесса;

- облегчение проведения термической обработки после цементации.

К карбюризаторам для газовой цементации предъявляют следующие требования:

- карбюризатор не должен быть склонен к образованию сажи;

- карбюризатор должен содержать не более 0,04 % сернистых соединений, разъедающих поверхность изделий и печи;

- карбюризатор не должен давать высокий выход рабочего газа.

Этим требованиям удовлетворяют парафиновые углеводороды  $C_nH_{2n+2}$ . Нафтеновые  $C_nH_{2n}$  и ароматические  $C_nH_n$  углеводороды образуют много сажи, что тормозит процесс цементации и приводит к появлению мягких пятен на поверхности изделия.

В качестве жидких карбюризаторов применяют: синтин, получаемый из твердого топлива, содержащего до 90 % парафиновых углеводородов; керосин или бутиловый спирт. При температуре 930 °С цементация в жидких карбюризаторах в течение 6...14 часов может дать слой толщиной 1,3...1,6 мм (табл. 2.4).

Цементация с использованием природного газа также дает высокую скорость насыщения. Так, цементация в природном газе углеродистых и низко- и среднелегированных сталей при температуре 930 °С в течение 6 часов позволяет получить слой толщиной 1,25...2,00 мм. Однако основным недостатком такой ХТО является трудность регулирования процесса и повышенная склонность к сажеобразованию.

Таблица 2.4

Влияние продолжительности цементации в жидких карбюризаторах на толщину цементованного слоя на сталях типа 20Х2Н4А, 18ХНВА

h, мм	Время цементации в жидких карбюризаторах, часы					
	керосин	бензин	пиро-бензол	трансформаторное масло	веретенное масло	синтин
0,4–0,7	3–4	–	3–4	–	–	2,5–3
0,7–1,0	5–7	–	4–6	4–6	7–9	3–4
1,0–1,3	7–9	8–10	6–8	5–8	10–12	5–6
1,3–1,6	9–11	10–12	8–10	8–10	12–14	6–8
1,6–1,9	11–13	13–15	10–12	10–12	14–17	8–10
1,9–2,3	13–15	15–18	–	13–15	–	–

Газовую цементацию обычно проводят при температурах 930...950 °С. Повышение температуры ускоряет процесс науглероживания, но вызывает рост аустенитного зерна, что ухудшает механические свойства сталей. Применение сталей, мало склонных к росту зерна, позволяет повысить температуру ХТО до 1000...1050 °С, что сокращает время обработки в 1,5...2,0 раза. В этой связи распространение получила цементация в контролируемых атмосферах.

Наиболее широкое применение имеют эндотермические атмосферы, которые получают путем сжигания природного газа в генераторах с недостатком воздуха. Примерный состав эндогаза: 19–23 % СО; 34–44 % Н<sub>2</sub>; 33–37 % N<sub>2</sub>; ≤ 1 % СН<sub>4</sub>; ≤ 0,2 % О<sub>2</sub>; ≤ 0,2 % СО<sub>2</sub>. Контроль и состав атмосферы ведут по содержанию водяных паров. Эндотермические атмосферы сравнительно дороги, токсичны, взрывоопасны и вызывают внутреннее окисление, снижающее качество изделия. От этих недостатков практически свободна атмосфера, газом-носителем которой является азот, содержащий метан или пропан и СО<sub>2</sub>. Состав атмосферы: 85 % N<sub>2</sub>; 10–12 % Н<sub>2</sub>; 2–4 % СО; 3–5 % (Н<sub>2</sub>О + СН<sub>4</sub>). Применение контролируемой атмосферы позволяет повысить температуру цементации до 1000...1100 °С, сократить время обработки и увеличить толщину цементованного слоя до 3,5–4,0 мм.

Для сокращения длительности процесса применяют двухступенчатую цементацию. На первой стадии устанавливают максимальный углеродный потенциал (не выше 1,3..1,4 %). Скорость роста слоя на этом этапе велика. Затем углеродный потенциал понижают до 0,6...0,9 %, что приводит к перераспределению углерода по сечению и увеличению эффективной толщины.

### 2.4.1.3. Цементация в твердом карбюризаторе

Основной составляющей твердого карбюризатора является уголь различного происхождения – древесный, каменный, костный. Древесный уголь менее активный, но содержит наименьшее количество вредных примесей. Каменный уголь (кокс) менее пригоден для цементации, так как содержит большое количество серы и других вредных примесей, поэтому его практически не используют. Наиболее целесообразно использовать смеси, которые при нагреве дают атмосферу CO-CH<sub>4</sub>.

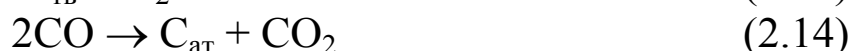
Цементацию изделий в твердом карбюризаторе можно проводить в контейнерах, на 65–70 % заполненных карбюризатором (табл. 2.5). Контейнеры можно разогревать до температур 900...1000 °С практически любым способом нагрева – газопламенным, электрическим.

Таблица 2.5

Влияние размера контейнера на продолжительность цементации стали 20 в твердом карбюризаторе при температуре 910–930 °С

Размер контейнера, мм	Время цементации на заданную толщину слоя, часы					
	0,5–0,7	0,7–0,9	0,9–1,2	1,2–1,5	1,4–1,8	2,0–2,4
100	4–5	5–6	6–7,5	7,5–9	9–11	13–16
150	4,5–5,5	5,5–6,5	6,5–8,5	9–11	11,5–16	19–24
200	5,5–6,5	6,5–7,5	7,5–9,5	10–12	13–17	20–26
250	6,5–7,5	7,5–8,5	8,5–10,5	11–14	14–19	22–28

При нагреве в контейнере могут протекать следующие реакции:



где  $C_{ат}$  – атомарный углерод, полученный восстановлением оксида на поверхности стали и диффундирующий в глубь изделия.

Для активации процесса в порошковую смесь можно ввести до 25 % наводороженного железа, или карбонат бария ( $BaCO_3$ ), или кальцинированную соду ( $Na_2CO_3$ ). Механизм действия активаторов направлен на увеличение количества CO в контейнере:



Цементация в контейнерах имеет ряд недостатков:

- низкая производительность;
- невозможность регулирования процесса;
- невозможность получения развитой диффузионной зоны (применяют в основном для получения слоя толщиной 1,8...2,0 мм).

К цементации в твердом карбюризаторе относится также ХТО с использованием кипящего слоя. Кипение карбюризатора обеспечивается либо вибрацией, либо продувкой газом. Нагрев насыщающей смеси проводится любым способом нагрева.

Наибольшее распространение получили смеси из твердых насыщающих наполнителей и нейтральных порошков. В качестве первых используют графит, уголь и другие углеродосодержащие вещества. В качестве вторых – шамот, кварцевый песок, корунд и др. Иногда в смеси добавляют жидкие наполнители – соли, плавящиеся при температуре цементации.

Цементацию в газок кипящих смесях осуществляют при горячей и холодной продувках. Холодную продувку осуществляют в основном аргоном или водородом, реже воздухом. При горячей продувке газоздушная смесь сжигается непосредственно в печи с кипящим слоем либо в отдельной камере.

За счет конвективного перемешивания среды в кипящем слое значительно сокращается время прогрева деталей, осуществляется постоянный подвод реагентов к поверхности изделия, все это сокращает общее время обработки.

#### **2.4.1.4. Другие виды цементации**

Существует еще несколько видов цементации кроме газовой и в твердом карбюризаторе. К ним относятся: цементация из паст, цементация из расплава, высокотемпературная вакуумная цементация, ионная цементация.

**Цементация из паст** заключается в нанесении на обрабатываемую поверхность слоя веществ в виде суспензии, обмазки или шликера, в сушке и последующем нагреве.

Паста для цементации содержит: сажу или малосернистый кокс (основной компонент), древесноугольную пыль, соду и т. д. Толщина пасты должна в 6–8 раз превышать требуемую толщину слоя. Температуру цементации устанавливают в пределах 910–1050 °С. Нагрев производят в основном токами высокой частоты (ТВЧ).

Таблица 2.6

Влияние способа цементации на толщину слоя на стали

Среда	Температура, °С	Толщина слоя $h$ , мм при выдержке, часы				
		1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
Твердый карбюризатор	910	0,08	0,15	0,2	0,25	0,3
Паста	950	0,6	0,8	0,9	1,0	–
Паста	1050	0,8	1,2	1,4	1,6	1,8

Несмотря на то что науглероживание сталей из паст проходит более интенсивно по сравнению с цементацией в твердом карбюризаторе (табл. 2.6), процесс не является высокотехнологичным и безопасным.

**Цементация из расплавов** осуществляется электролизным или безэлектролизным способом. В табл. 2.7 представлены данные о безэлектролизной цементации в различных ваннах.

В некоторых случаях цементацию проводят в ваннах с электролизом. Основу ванны составляют карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов с добавками галогенидов. В качестве анода используют графит или карбокорунд. Электролизная цементация отличается высокой скоростью насыщения (0,8–1,0 мм/ч при 950 °С).

Таблица 2.7

Влияние состава ванны и режима ХТО на толщину слоя

Состав ванны, вес. %	Режим ХТО		Марка стали	Характеристики слоя		
	$T$ , °С	$\tau$ , ч		$h_{\text{общ}}$ , мм	$h_{\text{эвт}}$ , мм	$C_{\text{пов}}$ , %
75–85 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 10–15 NaCl, 8–15 SiC	950	3	10	1,2	0,6	1,0
6–15 NaOH, 39–46 NaCl, 39–46 KCl, 2–7 древесного угля	910	1	10	0,32	0,15	0,9
10 NaOH, 40 NaCl, 40 KCl, 10 CaC <sub>2</sub> (или SiC)	950	2	15	0,7	0,25	0,8

Состав ванны, вес. %	Режим ХТО		Марка стали	Характеристики слоя		
	T, °C	$\tau$ , ч		$h_{\text{общ}}$ , мм	$h_{\text{эвт}}$ , мм	$C_{\text{пов}}$ , %
61 BaCl <sub>2</sub> , 18 NaCl, 18 KCl, 3 CaC <sub>2</sub>	950	2	15	0,6	0,15	0,8
60–70 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 8–18 NaCl, 8–20 FeMn (~9C), FeCr, Mn, 3 древесного угля	900	2	15	0,6	0,3	1,0–1,1
24–45 NaCN, 50–60 BaCl <sub>2</sub> (или SrCl <sub>2</sub> ), 10–25 NaCl (или KCl), 0,2 графита	900–950	1–3	Малоуглеродистые	0,5–1,5	0,2–0,7	0,9–1,1
30–40 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 60–40 NaCl, 10–20 СММ	950	3 1	10X13 20	0,48 0,75	0,25 0,4	2,4 1,1
90 (60 CaCl <sub>2</sub> + 40 NaCl) + + 10 (43–49 CaC <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + + 2–3 CaCN <sub>2</sub> + 30–35 NaCl + + 14–16 CaO + 2–3 CaF <sub>2</sub> )	870	2	20XH	0,36	0,16	0,9
78–81 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 5–6 NaCl, 7–8 NH <sub>4</sub> Cl, 6–8 SiC (черного)	870	3	15 20X	0,82 0,12	0,5 0,65	1,05 1,2

Основными недостатками метода являются:

- выработка ванны;
- сложность технологии;
- вредность процесса;
- высокие энергозатраты.

**Высокотемпературная вакуумная цементация** проводится в атмосферах с высоким углеродным потенциалом. Нагрев деталей происходит в вакууме. В активный период в камеру подают метан или другой цементирующий газ под давлением 13...39 кПа (100...300 мм ртутного столба). При температурах 1000...1100 °C предельное насыщение аустенита углеродом наступает примерно за 30 минут. После этого проводится диффузионный отжиг, в процессе которого происходит выравнивание содержания углерода по сечению. Вакуумирование позволяет избежать окисления деталей и получить светлую поверхность.

Основными недостатками процесса являются:

- сложность технологии;
- высокие температуры, которые приводят к росту зерна;
- склонность к пересыщению поверхности углеродом.

**Ионная цементация в тлеющем разряде** проводится при давлении насыщающей атмосферы 130...1950 Па (1...15 мм ртутного столба) и температурах 1000...1050 °С. Тлеющий разряд возбуждается между изделием-катодом и вспомогательным электродом – анодом. В дуге происходит ионизация газа. Ионы бомбардируют катод, что приводит к насыщению поверхности до 1,3...1,4 мас. % С. Ионная цементация позволяет сократить длительность процесса науглероживания в два-три раза. При ионной цементации не образуется сажа. Однако стоимость и сложность оборудования сдерживают применение ионной цементации в промышленности.

#### 2.4.1.5. Стали для цементации

Толщину слоя, состав и вид карбюризатора, а также режимы ХТО и окончательной термической обработки планируют с учетом марки стали, формы изделия, условий эксплуатации, экономической целесообразности и т. п. В табл. 2.8 и 2.9 приведены марки сталей, подвергаемых цементации, и общие рекомендации для некоторых типов изделий.

Получения цементованного слоя различной толщины на одной детали достигают либо неодинаковым припуском на шлифовку рабочей поверхности, либо прерыванием процесса цементации и нанесением защитных обмазок.

Таблица 2.8

Области применения сталей с цементованным слоем

Группа, марка стали	Область применения	Температуры цементации, °С
1	2	3
<b>Углеродистые:</b> Ст2, Ст3, Ст5, 08, 10, 15, 20 и т. п.	Малонагруженные детали, работающие на износ: поршневые пальцы, вилки тяг, кулачковые валы, ключи, червяки, шестерни, звездочки, храповики, втулки и др. с максимальным сечением 15...25 мм	850...900



## Окончание таблицы 2.8

1	2	3
<p><b>Легированные:</b> средней прочности 15Х, 20Х, 15ХФ, 15ХМ, 20ХМ, 20ХТ, 18ХГТ, 12ХН2 и др.</p> <p>повышенной прочности 18ХМА, 12Х2Н4А, 15Х2ГН2ТА, 18ХСНРА и др.</p> <p>высокой прочности 25ХГТ, 30ХГТ, 18Х2Н4ВА, 20Х2Н4А, 20ХГНР, 25Х2ГНТА, 20ХН3А, 20ХГСВТ, 15Х2ГН2ТРА, 20Х2СФР и др.</p>	<p>Те же, но более нагруженные детали с максимальным сечением 35 мм</p> <p>Ответственные нагруженные шестерни разного модуля и другие детали, работающие в условиях высоких удельных нагрузок, с максимальным сечением 50–75 мм</p> <p>Особо ответственные шестерни средних и крупных модулей для тяжелых условий нагружения с максимальным сечением 100–120 мм</p>	<p>850...980</p> <p>800...1000</p> <p>900...1100</p>
<p><b>Штамповые</b> полутеплостойкие и теплостойкие, а также легированные 50ХНВ, 50ХНМ, 50ХНТ, 40ВФС, 40Х2М2, 40Х2В5МФ и др.</p>	<p>Детали технологической оснастки и штампового инструмента холодной и горячей ОМД, а также наиболее ответственные детали</p>	<p>800...1100</p>
<p><b>Инструментальные и шарикоподшипниковые</b> ШХ15, ШХ15СМ, ШХ9, 7Х3, Х12Ф и др.</p>	<p>Детали технологической оснастки и штампового инструмента холодной и горячей ОМД, а также наиболее ответственные детали</p>	<p>800...1100</p>
<p><b>Высокохромистые нержавеющие</b> 10Х12, 10Х13, 20Х13, 10Х16Н2АМ и др.</p>	<p>Детали, работающие на износ в агрессивных средах, а также инструмент: режущий, мерительный, хирургический, для ОМД</p>	<p>900...1000</p>
<p><b>Быстрорежущие и специальные</b></p>	<p>Режущие и мерительные инструменты (сверла, развертки, фрезы, метчики и др.)</p>	<p>1000...1250</p>
<p><b>Ковкий серый и высокопрочный чугун</b></p>	<p>Детали машин и технологической оснастки, работающие в условиях износа</p>	<p>730...950</p>
<p><b>Спеченные материалы</b> ПЖ2М2, ПЖ30, ПЖ2М3, ПЖ2М2 + ПЖ30, ПЖ2М2 + ПЖ30</p>	<p>Детали машин, технологической оснастки и инструмент различного назначения</p>	<p>900...1000</p>
<p><b>Графитизированные стали</b> 60С2</p>	<p>Штамповый инструмент для холодной обработки цветных металлов, детали технологической оснастки, втулки гидронасосов и др.</p>	<p>800...1000</p>

Таблица 2.9

Рекомендуемые толщины цементованных слоев  
для изделий различного назначения

Название изделия	$h$ , мм	Название изделия	$h$ , мм	
Зубчатые колеса: модуль 1	1-2	Кольца подшипников: для малого давления для большого давления	0,8–1,0	
	2-3		1,2–1,6	
	3-4	Ролики подшипников: несущие скольжения хорошо отшлифованные	1,0–1,4	
	4-5		0,8–1,0	
	5-6		1,2–1,4	
	6-7		Прессовый инструмент: малый большой	0,9–1,2
	7-8			1,1–1,5
	8-9			
	9-12			

Основными структурными дефектами цементованной поверхности являются:

1. Анормальный вид структуры заэвтектоидной зоны, который выражается в наличии структурно свободных цементита и феррита. Анормальность также может проявляться в форме грубой цементитной сетки и наличии остаточного аустенита. Грубая цементитная сетка приводит к образованию шлифовочных трещин и выкрашиванию поверхности. Остаточный аустенит снижает твердость цементованного слоя.

Анормальность устраняется увеличением скорости охлаждения после закалки или цементации и температуры нагрева под закалку, увеличением времени выдержки при высокой температуре, введением азота, а также легированием. Стали, содержащие более 0,6 % Mn или 0,2...0,4 % Cr, не подвержены данному структурному дефекту.

2. Внутреннее окисление во время цементации приводит к образованию «мягких пятен» с трооститной структурой. Введение азота снижает склонность стали к внутреннему окислению. Стали, легированные до 1 % Cr, или 1 % Mn, или незначительным количеством титана, не склонны к внутреннему окислению. Внутреннее окисление относится к неустраняемым дефектам обработки. Частично удаляется операцией шлифовки.

## 2.4.2. Хромирование

Диффузионное хромирование – это процесс насыщения поверхностных слоев изделия хромом при высоких температурах.

Хромированию подвергаются изделия, работающие:

- в условиях износа, в том числе кавитационного, при различных температурах;
- в напряженном состоянии при высоких и криогенных температурах;
- под напряжением в агрессивных (химических, электролитических) средах;
- на различные виды усталости;
- в условиях электромагнитных полей.

Хромированию в основном подвергаются стали и чугуны. В ряде случаев, например для повышения жаростойкости, эрозионной стойкости или кислотоустойчивости, хромирование применяют к никелю (никелевым сплавам), тугоплавким металлам (их сплавам) и неметаллическим материалам (графиту и металлокерамике).

### 2.4.2.1. Способы и технология хромирования

Различают четыре метода диффузионного хромирования: в порошковых смесях, в газовой атмосфере, в расплавах, в парах хрома.

Наибольшее распространение получили методы хромирования из паровой фазы (неконтактный), газовый и жидкофазный. Хромирование из твердой фазы применяют лишь в тех случаях, когда упругость паров насыщаемого материала меньше, чем у хрома, или в случае хромирования внутренних полостей деталей (внутренние каналы трубок и др.). Твердофазный метод заключается в насыщении поверхности изделия при контакте с твердыми кусочками (или порошками) хрома.

**Хромирование из паровой фазы** основано на явлении сублимации хрома при повышенных температурах. При  $917^{\circ}\text{C}$  хром испаряется, а при  $1157^{\circ}\text{C}$  он уже легко перегоняется. Из-за малой упругости паров хрома процесс насыщения протекает медленно. При проведении процесса в вакууме скорость насыщения возрастает. Вакуум также предотвращает окисление изделий, что позволяет хромировать титан, молибден, вольфрам и др. Кроме того, вакуумирование понижает температуру испарения хрома, что повышает давление паров в рабочей камере и ускоряет процесс хромирования.

Метод хромирования из паровой фазы (за исключением вакуумного варианта) – наиболее простой и дешевый способ. Однако большая продолжительность процесса, высокие температуры, плохое качество поверхности не позволяют широко использовать этот вид хромирования ответственных изделий. В табл. 2.10 приведены показатели хромирования из паровой фазы армко-железа и стали 40. Этот метод в основном используют для хромирования тугоплавких сплавов, так как качество покрытий в этом случае оказывается высоким.

**Газовый метод хромирования** основан на взаимодействии поверхности с газовой фазой, которая содержит хром. В качестве активной хромосодержащей среды выступают галогениды хрома ( $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrF}_2$ ,  $\text{CrI}_2$  и др.). Газовый метод, как и насыщение из паровой фазы, делится на контактный и неконтактный. При контактном способе газовая фаза образуется непосредственно в рабочей камере при взаимодействии галогенидов с порошковым хромом. При неконтактном способе газовая фаза состоит только из галогенидов.

Так как упругость паров галогенидов хрома намного превышает упругость паров чистого хрома, процесс хромирования из газовой фазы протекает значительно быстрее, чем из паровой или твердой фазы.

Таблица 2.10

Влияние температуры и продолжительности хромирования в паровой фазе на толщину слоя на армко-железе и стали 40

$T, ^\circ\text{C}$	$h, \text{мм}$		
	$\tau = 3 \text{ ч}$	$\tau = 6 \text{ ч}$	$\tau = 12 \text{ ч}$
Армко-железо			
1050	0,1	0,18	0,25
1150	0,2	0,28	0,4
1200	0,25	0,42	0,7
Сталь 40			
1000	–	–	0,02
1100	–	–	0,07
1200	0,025	0,075	0,1

При контактном способе газового хромирования обрабатываемые изделия помещают в контейнер с порошковой смесью, способной при нагреве генерировать газообразные соединения хрома.

Смесь при контактном способе хромирования состоит из носителей хрома (чистый хром, хромистая руда, окись хрома и др.), веществ, предотвращающих спекание хромосодержащих частиц и прилипание их к поверхности изделия (окись алюминия, каолин, окись магния, огнеупорная глина и др.), и солей, генерирующих при разложении и взаимодействии с хромосодержащим порошком галогениды хрома ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  и др.). Основным источником активного хрома является хлорид хрома  $\text{CrCl}_2$ . Например, газовое хромирование в смеси 50 %  $\text{FeCr}$  + 43 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 7 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при температуре  $1050^\circ\text{C}$  и времени выдержки 6 часов позволяет получить на армко-железе слой толщиной 0,1 мм, а на стали У8 – слой 0,025...0,03 мм.

При неконтактном способе обрабатываемые изделия помещают в специальные контейнеры, заполненные газообразными соединениями хрома. Активную хромосодержащую атмосферу создают в специальных форкамерах или в непосредственной близости от изделия. Схемы неконтактного газового хромирования приведены на рис. 2.7.

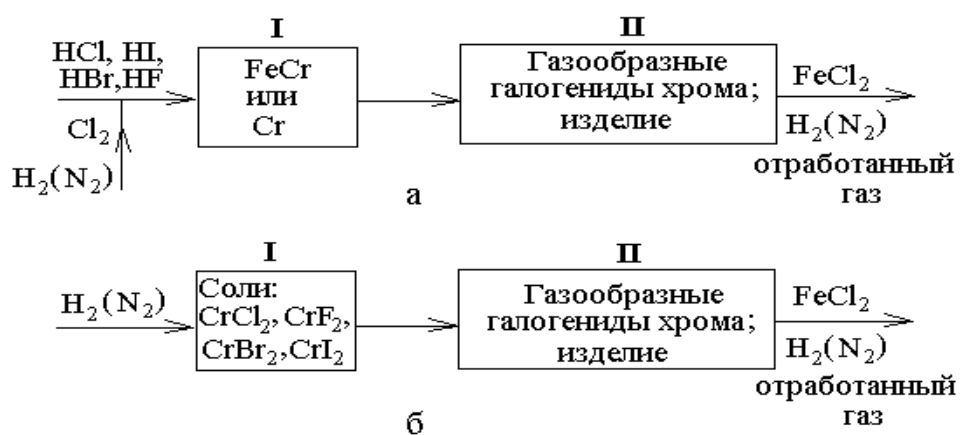


Рис. 2.7. Схема неконтактного газового хромирования:  
 а – с предварительным получением галогенидов; б – с применением галогенидов хрома в готовом виде

Из двух способов газового хромирования контактный наиболее прост и удобен. Толщина слоя после контактного газового хромирования меньше, чем после неконтактного и жидкого, но значительно больше, чем после парофазного.

**Хромирование в жидкой среде** проводят в расплавах хрома или солей, содержащих хром. Основные положения газового хромирования справедливы и для насыщения в расплавах. Однако при хро-

мировании в расплавах насыщение происходит в результате обменной реакции. Галогенид хрома реагирует с металлом изделия с образованием галогенида металла.

Жидкое хромирование производят в основном в расплаве соли  $\text{CrCl}_2$  и смеси солей  $\text{CrCl}_2$  и  $\text{CrCl}_3$ . При хромировании необходимо поддерживать высокую активность хлорида хрома и низкую активность хлорида металла изделия. Поэтому при хромировании в расплав добавляют хром или феррохром. Это способствует образованию хлорида хрома. При этом не допускают высокой концентрации хлорида хрома  $\text{CrCl}_2$  в расплаве, т. к. при температуре хромирования  $900^\circ\text{C}$  происходит активное его испарение. Для этого вводят стабилизирующие добавки: хлористый барий, хлористый магний, хлористый кальций (5...30 %).

Глубина диффузионного слоя при хромировании в расплаве зависит от соотношения  $\text{CrCl}_2$  и  $\text{CrCl}_3$ . Оптимальные составы ванн зависят от требуемой толщины хромированного слоя. Например, чтобы получить слой толщиной 0,14 мм на армко-железе отношение  $\text{CrCl}_3 : \text{CrCl}_2$  должно быть равно семи, а при хромировании низкоуглеродистой кремнистой стали – пяти.

Хромирование в расплавах имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами. Во-первых, изменяя состав ванны, можно регулировать процесс насыщения. Во-вторых, жидкофазное хромирование позволяет получать высокое качество покрытий. В-третьих, метод позволяет проводить закалку малогабаритных изделий непосредственно из ванны, без повторного нагрева.

#### **2.4.2.2. Формирование хромированного слоя**

При рассмотрении формирования диффузионного слоя при хромировании используют диаграммы состояния насыщаемого сплава. Однако во многих случаях структура слоя не подчиняется равновесным условиям. Так, структура слоя при хромировании армко-железа состоит не из твердого раствора хрома в железе, а, наоборот, из твердого раствора железа в хrome. При хромировании углеродистых сталей вместо карбида хрома  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$  образуется слой карбида  $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ . Формирование карбидного слоя происходит вследствие двух процессов: транспортировки хрома к поверхности образца и диффузии хрома и углерода в поверхностном слое. При этом направление диффузионных потоков хрома и углерода взаимно-обратное. Хром диффундирует в глубь изделия, углерод – к поверхности.

Перераспределение углерода в некоторых случаях приводит к возникновению под карбидными слоями развитой обезуглероженной зоны. При этом протяженность данной зоны зависит от температуры ХТО и содержания углерода в сплаве (рис. 2.8).

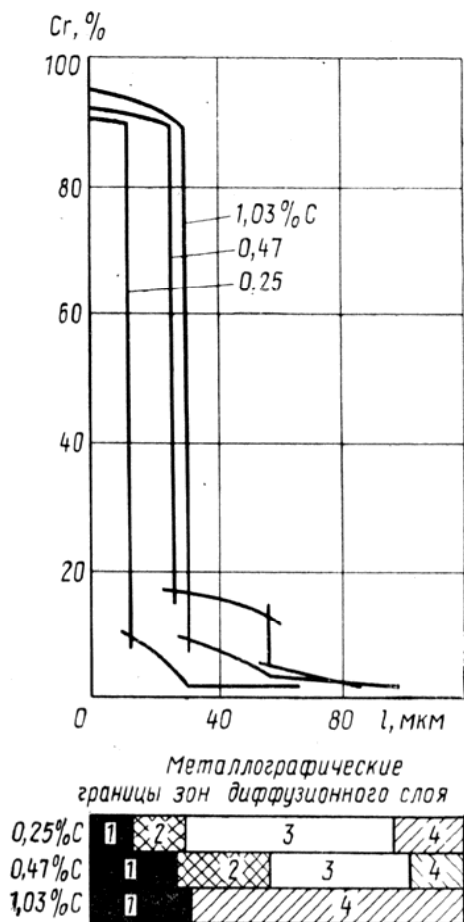


Рис. 2.8. Распределение хрома по толщине слоя на стали с 1,03; 0,47 и 0,25 % C после газовой хромирования при 1000 °С, 1 ч:

- 1 – внешняя зона (карбидная);
- 2 – промежуточная зона;
- 3 – обезуглероженная зона;
- 4 – основная структура стали

Если в насыщающей атмосфере присутствует азот, может происходить образование карбонитридов в поверхностном слое.

В табл. 2.11 приведен послойный фазовый состав диффузионного слоя, образовавшегося после газового хромирования на поверхности сталей с различным содержанием углерода.

Основным фактором, лимитирующим фазовый состав и структуру хромированного слоя на сталях, является концентрация углерода, растворенного в аустените. От количества углерода в основном зависит тип структуры покрытия: твердый раствор или карбидный слой.

При хромировании низкоуглеродистой стали на поверхности образуется слой  $\alpha$  твердого раствора, а в высоколегированных сталях на поверхности может возникать слой  $\sigma$ -фазы. При хромировании средне- и высокоуглеродистых сталей, включая легированные, образуется карбидный слой (слои).

При хромировании серого и ковкого чугуна на поверхности возникает слой, состоящий из карбидов  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  и  $(Cr, Fe)_7C_3$ . При наличии азота в насыщающей среде на поверхности серых чугунов может образовываться слой  $Cr_2(C, N)$ , под которым будет находиться слой карбида  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ .

Толщина хромированного слоя на поверхности изделия зависит как от режима обработки, так и от химического состава сплава (табл. 2.12, 2.13). Например, в сталях диффузия хрома быстрее

протекает в  $\alpha$ -фазе, чем в  $\gamma$ -, так как коэффициенты диффузии элементов замещения в феррите на два порядка выше, чем в аустените. Поэтому элементы, стабилизирующие  $\alpha$ -фазу железа (V, Nb, W, Ti, Cr), способствуют процессу хромирования. И наоборот, гамма-стабилизаторы (Mn, C, Ni) сдерживают диффузию хрома.

Таблица 2.11

Послойный фазовый состав диффузионного слоя  
на сталях с различным содержанием углерода  
после газового хромирования неконтактным (при 1200 °С, 6 ч)  
и контактнм (при 1100 °С, 8 ч) способами

Содержание углерода в стали, %	Неконтактный способ				Контактный способ	
	Фазовый состав слоя*	Cr	C	$H_{\mu}$ , МПа	Фазовый состав слоя*	$H_{\mu}$ , МПа
		%				
0,25	$(Cr,Fe)_{23}C_6$	95,5	5,0	16 450	$Cr_2(C, N)$	15 140
	$\alpha + (Cr,Fe)_{23}C_6$	7,3	1	4 000	$\alpha + (Cr,Fe)_{23}C_6$	4 580
	$\alpha$	—	—	—	$\alpha$	1 920
0,47	$(Cr,Fe)_{23}C_6$	90,0	5,9	16 500	$Cr_2(C, N)$	>15 500
	$\alpha + (Cr,Fe)_{23}C_6$	7,1	1	5 000	$(Cr,Fe)_{23}C_6$	17 800
	$\alpha$	—	—	—	$(Cr,Fe)_7C_3$	17 800
0,65	$(Cr,Fe)_{23}C_6$	77,6	5,0	17 500	$Cr_2(C, N)$	17 500
	$(Cr,Fe)_7C_3$	9,2	1	5 800	$(Cr,Fe)_{23}C_6$	18 000
	$\alpha + (Cr,Fe)_7C_3$	—	—	—	$(Cr,Fe)_7C_3$	18 000
0,85	$(Cr,Fe)_{23}C_6$	81,5	5,0	17 800	$Cr_2(C, N)$	16 000
	$(Cr,Fe)_7C_3$	—	—	20 000	$(Cr,Fe)_{23}C_6$	18 000
	$\alpha + (Cr,Fe)_7C_3$	8,4	1	—	$(Cr,Fe)_7C_3$	18 000
1,03	$(Cr,Fe)_{23}C_6$	93,5	5,0	18 00	$Cr_2(C, N)$	16 000
	$(Cr,Fe)_7C_3$	—	—	—	$(Cr,Fe)_{23}C_6$	18 000
	$\alpha + (Cr,Fe)_7C_3$	9,8	1	—	$(Cr,Fe)_7C_3$	18 000

\* Фазы расположены в порядке удаления от поверхности в глубь слоя.

Сильные карбидообразующие элементы (Nb, Ti, Mo, Mn), которые связывают углерод в специальные карбиды, при введении в малоуглеродистые стали эффективно повышают толщину хромированного слоя. При этом на поверхности возникает только слой  $\alpha$  твердого раствора.



Таблица 2.12

Влияние температуры и продолжительности газового хромирования на толщину слоя на армко-железе и сталях

Сплав	$h$ , мм при $\tau$ , ч						
	$T = 900$ °C		$T = 950$ °C		$T = 1000$ °C		
Армко-железо	0,015	0,030	0,022	0,050	0,035	0,102	0,140
Сталь:							
10	–	–	–	0,002	0,002	0,005	0,044
25	–	–	–	0,005	0,004	0,020	–
45	0,003	0,005	0,005	0,072	0,017	0,045	–
У6	0,008	0,027	0,012	0,040	0,015	0,060	0,110
У10	0,005	0,011	0,011	0,041	0,014	0,055	0,120
У12	0,007	0,010	0,010	0,030	0,012	0,040	0,090

Таблица 2.13

Влияние режима хромирования на толщину слоя на легированных сталях

Марка стали	Режим ХТО		$h$ , мм	Марка стали	Режим ХТО		$h$ , мм
	$T$ , °C	$\tau$ , ч			$T$ , °C	$\tau$ , ч	
Газовый метод, контактный способ				Газовый метод, неконтактный способ			
Э21	1050	2	0,045	35ХН3М	1100	12	0,300
13Н5	1000	6	0,013	35ХН3М	1200	6	0,440
12ХН3А	1050	6	0,035	12Х18Н11Б	1200	3	0,140
20ХГА	1050	7	0,012				
18Х2Н4МА	1050	7	0,007	Жидкий метод			
30ХГС	1050	6	0,015	12Х18Н9	1200	6	0,084
4Х14Н14В2М	1100	8	0,020	20ХМА	1000	6	0,015
12Х18Н9	1050	6	0,160	40ХНА	1000	6	0,010
12Х18Н10Т	1050	6	0,200	10ГТ	1100	1	0,035
ХН38ВТ	1050	6	0,120	10ГТ	1100	3	0,058
ШХ15	1100	6	0,020	15ГС	1100	1	0,015
ХВГ	1100	4	0,020	15ГС	1100	3	0,030
85ХФА	1050	6	0,050	15ГС	1100	6	0,048

### 2.4.2.3. Свойства и области применения хромированных сталей и сплавов

В результате хромирования изделия приобретают высокий комплекс механических и физико-химических свойств. В результате хромирования повышаются: износостойкость, коррозионная стойкость, сопротивление усталостному разрушению, магнитная проницаемость и другие свойства материалов. Детали после хромирования можно подвергать различной термообработке (нормализации, закалке, отпуску и др.), деформации (штамповке, чеканке, калибровке и др.), пайке, в ряде случаев – механической обработке. В связи с высокой технологичностью процесса диффузионного хромирования детали с данным видом покрытий широко используются в промышленности и технике.

В табл. 2.15 приведены основные области применения хромированных изделий.

Как видно из анализа таблицы, хромирование чаще всего применяют для повышения сопротивления материалов изделия (в основном стальных) различного виду износа и коррозионной стойкости в различных средах и температурах.

Высокая твердость поверхностных слоев хромированных сталей, обусловленная карбидной природой этих зон, определяет высокую износостойкость поверхности. В табл. 2.14 приведены данные по относительной износостойкости  $\varepsilon$  стали 65 после газового хромирования неконтактным способом по сравнению с износостойкостью баббита БМ и стали ШХ15 после закалки.

Таблица 2.14

Материал	Баббит БМ	Сталь ШХ15	Сталь 65
$H_{ц}$ , МПа	–	8400	16 000
$\varepsilon$	1,0	54,6	227,5

Твердость хромированной поверхности и соответственно износостойкость возрастает с увеличением содержания углерода в стали. При содержании углерода более 0,8 % прирост незначительный. Износостойкость хромированной стали понижается в дистиллированной воде, но возрастает, например, в  $K_2CrO_4$  на 30–95 %.

Таблица 2.15

## Области применения хромированных деталей

Условия работы	Наименование изделия	Стойкость	Характеристики экономичности
1	2	3	4
Коррозионное разрушение			
Молоко, молочная кислота, мясо и др.	Бидоны, контейнеры для хранения, холодильные камеры, конденсаторы жидкостей, маслобойки	в 2 раза	Замена кислотостойких сталей углеродистыми
Атмосфера	Крепеж (болты, гайки, винты, заклепки)	–	Товарный вид
	Рычажные системы весов, стопорные винты тракторов	–	Повышение работоспособности
	Анкерные болты для фундаментов	–	Товарный вид
	Скобяные и хозяйственные изделия	–	Замена гальванических покрытий
	Профили, трубы, листовая сталь	–	Товарный вид, повышение коррозионной стойкости, замена кислотостойких сталей углеродистыми
	Молибденовые вводы вакуумных печей	в 2 раза	Повышение работоспособности
Вода (кавитационное разрушение)	Индикаторы уровня воды в паровых котлах	–	Повышение работоспособности
Коррозионно-абразивное разрушение			
Высокое давление	Поршни гидравлических насосов	≥ 15 мес.	Повышение ресурса
	Диффузионные ножи в свекльно-сахарном производстве	–	Замена хромоникелевых сталей углеродистыми
Торфяная вода	Детали гидроэлектрических устройств	–	Повышение надежности и ресурса
Вода, масло, нефть, растворы кислот, растворы солей и щелочей	Детали насосов	–	Повышение надежности и ресурса
Кислоты и их растворы, жидкие металлы	Трубопроводы	–	Замена хромоникелевых кислотостойких сталей углеродистыми

Продолжение таблицы 2.15

1	2	3	4
Окисление при высоких температурах			
Окислительная атмосфера: ~ 600 °С  ~ 800 °С 800–1000 °С  900–1000 °С	Зажимные приспособления, рекуператорные трубы Решетки для газовых плит Поддоны и корзины для отжига и закалки изделий Цементационные контейнеры и поддоны	< 3 лет  < 10 лет –  2000 ч	Замена жаростойких сталей углеродистыми Замена жаростойких сталей углеродистыми. Экономия 30 %
Окислительная атмосфера, расплавы солей, металлов и другие агрессивные среды (200–1200 °С)	Чехлы термопар	в 2 раза	Замена жаростойких сталей углеродистыми
Агрессивная газовая среда и высокая температура	Электроды запальных свечей из сплавов на основе Ni и Fe для двигателей внутреннего сгорания	–	Повышение надежности и ресурса
Пороховые газы, высокое давление	Стволы огнестрельного оружия	–	Повышение работоспособности
Высокие удельные давления (1000–1200 °С)	Слябы	–	Повышение работоспособности
Газовая коррозия при высоких температурах			
Атмосфера выхлопных газов	Выхлопные системы двигателей, лопатки газовых турбин, лопатки для распределения, камеры сгорания, диски авиадвигателей, сопловые устройства и форсунки Корпусы дизельных клапанов	–  –	Повышение работоспособности  Замена бронзовых изделий с гальваническим хромовым покрытием. Экономия более 75 %
Атмосфера выхлопных газов (800 °С)	Инжекторы перегретого пара, теплообменники	–	Товарный вид, повышение работоспособности
Атмосфера газов в присутствии твердых или жидких частиц	Детали пароперегревателей, инжекторы топлива	–	Товарный вид, повышение работоспособности

Продолжение таблицы 2.15

1	2	3	4
900 °С	Парафиновые форсунки, днища и пароперегревательные трубы	–	Товарный вид, повышение работоспособности
400 °С	Труба сушильных установок	–	Товарный вид, повышение работоспособности
Истирание			
Сухое трение скольжения	Ножи для мукомольных машин и дробилок	в 3 раза	Товарный вид, повышение работоспособности, замена высоколегированных сталей углеродистыми
Трение со смазкой	Вкладыши клапанов, рубашки цилиндров и поршневые кольца	в 1,5–2 раза	Повышение ресурса работы машин, механизмов и приборов
Нефть и абразив	Штифты для нефтяных систем, штоки поршней гидравлических прессов, лопатки, оси приборов	–	Повышение ресурса работы машин, механизмов и приборов
	Фильеры волоочильных досок	в 3–5 раз	Повышение качества продукции и замена дорогостоящих штамповых сталей быстрорежущими
	Трущиеся части огнестрельного оружия	–	Повышение работоспособности
	Шпиндели станков	–	Повышение ресурса работы
	Подъемные и втулочно-роликовые передаточные цепи	–	Повышение долговечности механизмов, сокращение числа и продолжительности ремонта, товарный вид
Абразивное изнашивание	Трущиеся части мотоциклов и велосипедов	–	Повышение ресурса работы, товарный вид, замена гальванических покрытий
Абразивно-окислительное разрушение	Цепи моторных пил Детали турбобуров	в 3–6 раз	Повышение ресурса работы. Повышение надежности и долговечности деталей
Гидроабразивное изнашивание	Штампы горячей штамповки	в 2–3 раза	Повышение работоспособности, сокращение числа переналадок, улучшение качества продукции

Окончание таблицы 2.15

1	2	3	4
Ударно-абразивное изнашивание	Фильтры нефтяных скважин. Лопатки центробежных насосов, детали турбобуров Штампы холодной обработки металлов (вырубка, гибка, вытяжка и др.)	–  в 2–10 раз	Повышение надежности ресурса работы  Повышение работоспособности, сокращение числа переналадок, улучшение качества продукции, замена штамповых и инструментальных сталей углеродистыми
То же 800–1000 °С	Фасонные наковальни для горячейковки	в 1,5–2 раза	Повышение работоспособности
Резание металлов	Сверла, метчики, развертки	в 2–3 раза	Повышение работоспособности, замена штамповых и инструментальных сталей углеродистыми, повышение качества продукции, улучшение условий труда
	Фрезы, протяжки, пилы, ножовочные полотна, дрели, напильники, резьбовые калибры, шаблоны, напильники для обработки пластмасс	в 7–8 раз	
Высокие удельные давления при T, °С: 200–500  800–1000  Расплав цинка, высокое давление	Матрицы для штамповки пластмасс	–	
	Пуансоны матриц для горячей штамповки	в 3–5 раз	
	Штампы для отливки изделий под давлением	–	

Хромированные стали отличаются также высокой эрозионной стойкостью и сопротивлением кавитационному износу. Например, хромирование применяют для увеличения эрозионной стойкости топливного оборудования, в частности форсунок, распыляющих топливо. Эрозионная стойкость лопаток из сталей 1X16H13M2Б, 20X23H18, X16H25M6 и др., работающих в условиях обдувки золой, после газового хромирования на глубину  $h = 0,1 \dots 0,3$  мм при 1000 °С в течение 6–10 ч повышается более чем в 25 раз.

Однако увеличение глубины хромированного слоя на среднеуглеродистых сталях приводит к понижению временного сопротивления  $\sigma_6$ , к увеличению относительного сужения  $\psi$ , а также к уменьшению сопротивления разрушению после термообработки.

Хромирование мало влияет на предел пропорциональности  $\sigma_{np}$  и текучести  $\sigma_T$ . В то же время увеличение хромированного слоя способствует повышению длительной прочности.

У хромированных сталей снижается пластичность при испытаниях при высоких температурах. В отличие от нехромированных сталей, которые всегда имеют вязкий характер разрушения, у хромированных образцов оно носит хрупкий характер.

Хромирование уменьшает склонность сплавов к ползучести и повышает жаростойкость. При температуре 700 °С время до разрушения у хромированной стали с 0,96 % Nb повышается почти в 100 раз, а для хромированной стали 08кп – почти в 50 раз. В результате хромирования значительно повышается жаростойкость и снижается ползучесть сплавов на основе никеля. При температуре 800 °С время до разрушения возрастает в 4,5 раза.

Хромирование снижает склонность сплавов к хладноломкости.

Благодаря высокой (в большинстве случаев > 50 %) концентрации хрома на поверхности хромированные стали приобретают высокую коррозионную стойкость. Иногда эта стойкость намного превышает стойкость специальных кислотоустойчивых сплавов, что позволяет заменять дорогостоящие сплавы на недорогие низколегированные и углеродистые стали.

Высокие коррозионные свойства поверхности проявляются только при высоком качестве покрытия. Для этого очень важно, чтобы структура слоя была гомогенной и сплошной.

Коррозионные потери сплавов, на которых после хромирования образуется карбидный слой, меньше, чем сплавов, на которых образуется твердый раствор. Однако это не является правилом, так как характер коррозии зависит от среды и температуры. Например, при воздействии на хромированную легированную сталь 50%-й  $\text{HNO}_3$ , 98%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 85%-й  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , 28%-й  $\text{H}_2\text{O}_2$  или 10%-й  $\text{NaCl}$  коррозионная стойкость стали оказывается очень высокой, а при воздействии 37%-го раствора  $\text{HCl}$  стойкость на уровне армко-железа.

Хромированная сталь отличается высоким сопротивлением коррозии в условиях сухой и влажной атмосферы, в морской, а также в большинстве промышленных атмосфер, загрязненных серой и дымом. Стали после хромирования хорошо сопротивляются коррозии в концентрированных холодных и горячих растворах неорганических и органических кислот. Хромированные стали не имеют высокой коррозионной стойкости в галогенидосодержащих средах, среде

хлористого водорода, морской воде, солевых растворах. В табл. 2.16 приведены данные о сравнительной коррозионной стойкости хромированных сплавов в различных средах.

Таблица 2.16

Коррозионная стойкость хромированных сталей и чугунов  
в различных средах

Среда	Армко-железо	Сталь с содержанием С, %				Чугун	
		< 0,15	< 0,25	0,25...0,65	0,6...1,2	Модифици- рованный ковкий	Серый
1	2	3	4	5	6	7	8
Воздух	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Огр.
Вода водопроводная	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Огр.
Вода кипящая (водопроводная или дистиллированная)	Огр.	–	–	Огр.	Хор.	–	–
Щелочь и мыльная вода	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.
Расплав хлоридов	Хор.	Хор.	Хор.	Огр.	Огр.	Огр.	Огр.
Соленая вода	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.
Морская вода	Хор.	Хор.	Огр.	Огр.	Огр.	Огр.	Пл.
Раствор HNO <sub>3</sub>	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Огр.
Раствор HCl	Пл.	Пл.	Оч. пл.	Оч. пл.	Пл.	Оч. пл.	Оч. пл.
Раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Оч. пл.	Оч. пл.	Оч. пл.	Оч. пл.	Оч. пл.	Оч. пл.	Оч. пл.
Раствор уксусной кислоты	Огр.	–	–	Хор.	–	–	–
Раствор H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Хор.	Хор.	–	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.
Раствор H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Хор.	–	–	Хор.	–	–	–
Жидкий свинец, цинк, алюми- ний	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.
Жидкий цианид и жидкий ак- тивированный цианид	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.



## Окончание таблицы 2.16

1	2	3	4	5	6	7	8
Сок фруктовый	Хор.	Хор.	Огр.	Огр.	Огр.	Огр.	Пл.
Сок свекловичный	Хор.	–	–	Хор.	Хор.	–	–
Молочные продукты	Хор.	Хор.	Хор.	Огр.	Огр.	Огр.	Огр.
Окисление при высокой температуре ( $> 800^{\circ}\text{C}$ )	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.
Сернистые газы (при $550^{\circ}\text{C}$ ); выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.	Хор.
Отбеливающие растворы	Огр.	Пл.	Оч. пл.	Оч. пл.	Оч. пл.	Оч. пл.	Оч. пл.

*Примечание.* Хор. – хорошая, огр. – ограниченная, пл. – плохая, оч. пл. – очень плохая.

Детали после операции хромирования подвержены короблению, которое происходит вследствие остаточных сжимающих напряжений или термических напряжений в поверхностных слоях. Особенно сильно коробление проявляется при хромировании изделий сложной конфигурации. Степень поводки (эллиптичности) деталей зависит от способа хромирования. Наименьшее коробление наблюдается при газовом хромировании в порошках, а наибольшее – при неконтактном газовом и жидком хромировании.

Во избежание коробления и появления трещин на поверхности изделий сложной конфигурации или из углеродистой стали следует проводить отжиг или нормализацию после операции хромирования.

Часто изделия после хромирования подвергаются окончательной термической обработке (закалка, отжиг, нормализация, отпуск и пр.), или термическая обработка производится непосредственно с температур хромирования. Выбор окончательной термообработки определяется требуемым комплексом свойств. При этом не допускаются длительные выдержки при температурах  $> 900^{\circ}\text{C}$  во избежание понижения концентрации хрома в поверхностном слое и его окисления.

Изделия, работающие в условиях незначительных напряжений и в агрессивных средах, после ХТО не подвергаются термической обработке.

После операций термической обработки покрытие может стать черным. Изменение цвета не влияет на качество покрытия. Для придания поверхности металлического блеска можно использовать пескоструйную обработку и полировку.

Хромированию можно подвергать готовые изделия, а также полуфабрикаты (слябы и др.) из железа, сталей, чугунов, сплавов никеля, молибдена и других тугоплавких металлов. Хромированию подвергают также готовые металлокерамические и порошковые графитовые изделия.

### 2.4.3. Азотирование

Азотирование – это процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя сталей и сплавов азотом при нагревании в соответствующей среде. Азотирование чаще проводится при 500...600 °С (низкотемпературное азотирование) в  $\alpha$ -фазе, азотирование жаропрочных сталей, сплавов и тугоплавких металлов (Ti, Mo, Nb, V и др.) – при 600...1200 °С (высокотемпературное азотирование).

**Азотирование сталей.** Азотированию можно подвергать любые стали перлитного, ферритного и аустенитного классов, а также чугуны. Азотированные стали имеют высокую поверхностную прочность, не изменяющуюся при нагреве до 400...450 °С; высокую износостойкость и низкую склонность к задирам; высокое сопротивление кавитации и коррозии в атмосфере, пресной воде и паре. Деформация изделий при азотировании минимальна, азотированный слой хорошо шлифуется и полируется.

Различают низкотемпературное и высокотемпературное азотирование, границей между которыми является температура эвтектического превращения  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \gamma'$  в системе «железо – азот» (590 °С). Стали подвергают в основном низкотемпературному азотированию при температуре 500...540 °С. Высокотемпературное азотирование выше 590 °С используют для повышения коррозионной стойкости сталей, а также для повышения твердости поверхности и других механических характеристик высоколегированных сталей и специальных сплавов.

Процесс низкотемпературного азотирования проводится в газовых, жидких и порошковых средах. Для газового азотирования используются атмосферы частично диссоциированного аммиака, аммиака и азота, аммиака и углеродсодержащих газов (природного, эндогаза, экзогаза, пропана, продуктов пиролиза жидких карбюризаторов: керосина, синтина, спирта и др.). Для жидкого азотирования применяют расплавы цианид-цианатных и цианатных солей.

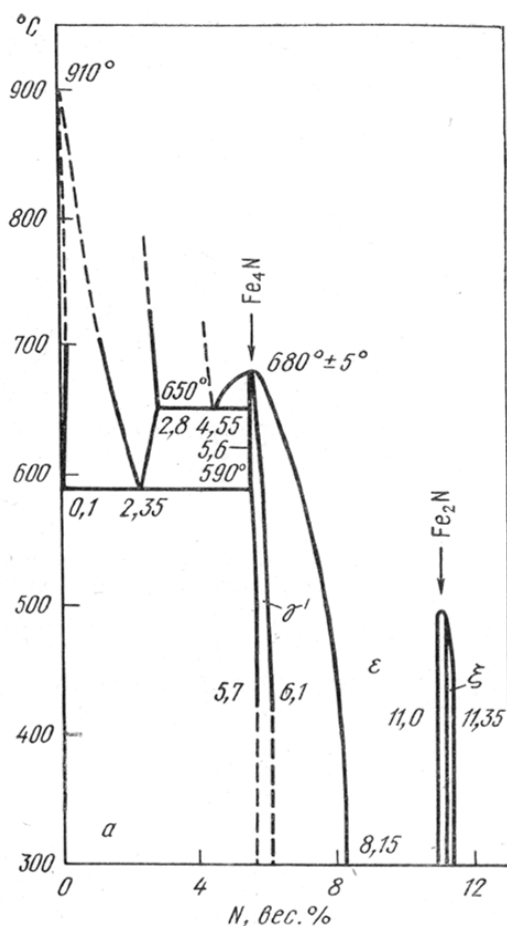


Рис. 2.9. Фазовая диаграмма Fe-N

При высокотемпературном азотировании процесс проводится в атмосферах аммиака или азота, а также в разбавленных водородом или аргоном атмосферах на основе аммиака или азота. При низкотемпературном азотировании независимо от того, в какой среде проводится обработка, происходит преимущественное насыщение стали азотом. Углерод (кислород) в основном участвует только в формировании поверхностной нитридной зоны, которая в углеродсодержащих (кислородсодержащих) атмосферах становится карбонитридной или окси-карбонитридной.

Метастабильная диаграмма состояния системы Fe-N (рис. 2.9) не дает полной информации о фазовых превращениях в сплавах этой системы. Так, в зависимости от условий азотирования железа в диффузионной зоне могут образовываться различные

фазы:  $\alpha$  – азотистый феррит,  $\gamma$  – азотистый аустенит, нитриды железа ( $\gamma'$  –  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\epsilon$  –  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ,  $\xi$  –  $\text{Fe}_2\text{N}$ ),  $\alpha'$  – азотистый мартенсит. При азотировании сталей возможно образование карбонитридов и нитридов легирующих элементов.

**Строение азотированного слоя.** При температуре азотирования на поверхности железа образуются только однофазные слои согласно фазовой диаграмме «железо – азот». При охлаждении после азотирования происходят изменения структуры, обусловленные температурной зависимостью растворимости азота в различных фазах

или фазовыми превращениями аустенита в  $(\alpha + \gamma')$ -эвтектоид или  $\alpha'$  – азотистый мартенсит. В случае высокотемпературного азотирования выше  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  может происходить эвтектоидный распад  $\varepsilon \leftrightarrow (\gamma + \gamma')$ .

При азотировании ниже  $590\text{ }^{\circ}\text{C}$  диффузионная зона состоит из слоев  $\varepsilon$ - и  $\gamma'$ -фаз. В результате медленного охлаждения до нормальной температуры в слое  $\varepsilon$ -фазы и из прилегающей к слою  $\gamma'$ -фазы  $\alpha$ -фазы выделяется  $\gamma'$ -фаза. Подслои  $\alpha + \gamma'$ , образовавшийся в процессе распада, называется зоной внутреннего азотирования.

Азотирование в интервале  $590\text{...}650\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию слоев  $\varepsilon$ -,  $\gamma'$ -,  $\gamma$ -фаз. При медленном охлаждении имеют место распады:  $\varepsilon \rightarrow \gamma'$ ,  $\gamma \rightarrow (\alpha + \gamma')$ . При быстром охлаждении из азотистого аустенита может образоваться структура азотистого мартенсита с небольшим количеством остаточного аустенита.

Образование на поверхности железа слоя  $\xi - \text{Fe}_2\text{N}$  возможно при высокой активности насыщающей среды.

При азотировании легированных сталей наблюдается та же схема образования слоев, что и на чистом железе. Однако при наличии в исходном твердом растворе углерода природа фаз, возникающих в процессе азотирования, становится карбонитридной. Кроме того, в слое  $\alpha$ -фазы, залегающем под нитридными фазами, могут выделяться мелкодисперсные нитриды легирующих элементов  $\text{MeN}$  или  $\text{Me}_2\text{N}$ .

**Свойства азотированного слоя.** Азотированные поверхности, имеющие высокую твердость, обладают высокой износостойкостью. Наибольшие ее значения имеют сплошные слои из  $\varepsilon$ -фазы с минимальным содержанием азота ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) или из карбонитридной  $\varepsilon$ -фазы типа  $\text{Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$ , отличающейся высокой пластичностью. Почти такой же износостойкостью характеризуется  $\gamma'$ -фаза. Высокоазотистые фазы  $\varepsilon$ ,  $\xi$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) пористые и хрупкие. Наибольшая износоустойчивость достигается при кратковременном азотировании.

Высокой износостойкостью обладает зона внутреннего азотирования, полученная на легированных сталях. В некоторых случаях она может превышать износоустойчивость  $\varepsilon$ -фазы, тогда после азотирования с поверхности удаляют нитридные слои.

Усталостная прочность азотированных изделий может превышать значения, полученные цементацией.

Предел выносливости азотированного слоя интенсивно возрастает с увеличением толщины примерно до  $0,15\text{...}0,20$  мм.

Надрезы, царапины, резкие переходы сечений, отверстия, понижающие предел выносливости, после азотирования практически не оказывают действия. Влияние азотирования тем эффективнее, чем меньше размеры поперечного сечения и выше конструктивные и технологические концентраторы напряжений. Предел выносливости азотированных изделий тем больше, чем больше прочность сердцевины. Азотирование может привести к повышению предела выносливости на 20...60 %.

Азотирование повышает коррозионную стойкость конструкционных сталей в пресной воде и во влажной атмосфере, но в случае если на поверхности формируется слой беспористой  $\epsilon$ -фазы. В то же время азотирование понижает коррозионную стойкость нержавеющей ферритных и аустенитных сталей. Поэтому основное назначение азотирования – повышение износостойчивости поверхности и общей прочности изделия.

**Стали для азотирования.** Азотированию можно подвергать любые конструкционные стали любого класса: перлитного, ферритного, аустенитного и т. п. Самой распространенной азотируемой сталью является 38Х2МЮА. Сталь 38Х2МЮА применяется для изготовления зубчатых колес, гильз цилиндров, червяков, шпинделей, втулок и др.

Для изготовления деталей, допускающих меньшую твердость поверхности, используют стали типа 40Х, 40ХФА, 18ХГТ, 20Х3МВФ, 30Х3МФ1, 38ХНМФА, 40ХГМ, 20Х3ВА и др. Данные стали не содержат алюминий, основной упрочняющий элемент при азотировании.

Подвергают азотированию и инструментальные стали. Кратковременное азотирование режущего и накатного инструментов (сверл, метчиков, накатников и др.) из быстрорежущей стали повышает их стойкость в 1,5...2 раза.

Азотированию подвергаются штамповые стали (3Х2В8Ф, 4Х5ВФС и др.). Штамповые стали после азотирования подвергаются термообработке (закалка и отпуск), вследствие чего изделия приобретают хорошее сочетание прочности, вязкости и разгаростойкости.

Белые и серые чугуны подвергаются азотированию для получения более высокой твердости, износостойкости, предела выносливости и коррозионной стойкости.

В таблице 2.17 приведены основные примеры азотируемых сталей.

Таблица 2.17

Режимы газового азотирования некоторых изделий

Марка стали	Режим ХТО		h, мм	HV	Примечание
	t, °C	τ, ч			
1	2	3	4	5	6
Гильзы цилиндров дизелей					
38Х2МЮА 38ХВФЮ	510 (I ступень) 540 (II ступень)	12 42	0,5...0,80 0,5...0,80	950...1000 950...1000	Азотирование проводят в контейнерных печах с передвижной нагревательной камерой и двумя муфелями. Гильзы устанавливают вертикально буртами вверх
Коленчатые валы дизелей					
18Х2Н4ВА	490...500	40...48	0,35...0,4	600	Валы укладываются на специальные приспособления по 6–8 крайних щек с приподнятой средней частью. Хорошие результаты достигаются при вращении валов
Валы, шпиндели, ходовые винты, планки, трубчатые изделия в станкостроении					
40Х 40ХФА 18ХГТ	510 510 510	18...24 18...24 18...24	0,25 0,25 0,25	510...610 610...700 680...720	Шпиндели для опор качения, ходовые винты пар скольжения
38Х2МЮА	510 (I ступень) 540 (II ступень)	15...20 25...40	0,25 0,25	850...950 850...950	Шпиндели для опор скольжения, гильзы, втулки, пинолы, червяки делительных пар
30ХЗВА	510 (I ступень) 540 (II ступень)	15...20 25...40	0,25 0,25	720...800 720...800	Ходовые винты, накладные направляющие планки и др.
Зубчатые колеса в станкостроении					
40ХФА	510			610...700	Колеса непереключаемых и редкопереключаемых передач

Окончание таблицы 2.17

1	2	3	4	5	6
Детали турбин					
10X13 20X13 30X13	510 550 530 (I ступень) 580 (II ступень)	55...60 55...60 20 20	0,15...0,25 0,25...0,35 0,25...0,3 0,25...0,3	950...1100 850...950 850...900 850...900	Детали, испытывающие эрозионный износ (лопатки направляющего аппарата), работающие в условиях изнашивания в коррозионной среде. Лопатки соплового аппарата, штоки, втулки, седла, клапаны
15X11MФ	530 (I ступень) 580 (II ступень)	10 18	0,3...0,40 0,3...0,40	850...900 850...900	
Клапаны дизелей					
X14H14B2M	550–575 (I ступень) 630 (II ступень)	56...60 25 35	0,1...0,12 0,1...0,20 0,1...0,20	900...1000 850...900 850...900	При азотировании крупнозернистой стали часто наблюдается шелушение азотированного слоя. При крупном зерне рекомендуется предварительная закалка от 1050 °С
Другие виды изделий					
12X3 12X18H9T X16	700	1,0...1,5			Магнитопроводы
X12M X12Ф1	510...520	8...12	0,08...0,12	1100...1200	Поверхность после азотирования имеет более высокие характеристики теплостойкости 650...660 °С и износостойкости, чем быстрорежущие стали
3X2B8Ф 4XX5B2ФС	530...540 520...540 (I ступень) 550...560 (II ступень)	12...16 6...8 4...6	0,20...0,25 0,20...0,25 0,20...0,25	1100...1240	Штампы и прессформы. Теплостойкость 670...680 °С

**Технологии азотирования.** Выделяют три основных метода азотирования: газовое, в тлеющем разряде (ионное), в жидких средах.

*Газовое азотирование* является наиболее распространенным способом. Технологический процесс при газовом азотировании состоит из следующих этапов: 1) предварительная термическая обра-

ботка (улучшение); 2) механическая подготовка поверхности шлифованием; 3) защита мест, которые не подвергаются азотированию (гальваническая защита, лужение); 4) азотирование; 5) окончательная шлифовка и доводка размеров.

Азотирование обычно проводят в среде частично диссоциированного аммиака. Состав среды, температуру и время азотирования подбирают согласно требуемой толщине и составу слоя. Газовое азотирование проводят в установках непрерывного и прерывистого действия различных размеров и конструкций.

*Азотирование в тлеющем разряде или ионное азотирование* осуществляют в дуге, возбуждаемой между анодом и катодом (деталь) в среде аммиака, азота или смеси азота с водородом. Тлеющий разряд протекает при пониженном давлении (133...1330 Па или от 1 до 10 мм рт. ст.) при разности потенциалов 470...1100 В. При этом температура находится в пределах 470...580 °С. В прикатодной области образуются положительные ионы азота, бомбардирующие поверхность детали, в результате чего она нагревается, а ионы азота проникают в металл.

Азотирование в тлеющем разряде применяют для обработки чугунов, конструкционных, инструментальных, мартенситостареющих, коррозионностойких, хромистых, хромоникелевых сталей и т. д. Ионному азотированию подвергают гидромуфты, валы приводов гидромуфт, коленчатые валы и другие детали автомобилей. Кроме того, при низкой температуре 350...400 °С можно азотировать данным способом различные инструменты (червячные и модульные фрезы, сверла, развертки, протяжки и др.).

В табл. 2.18 приведены основные примеры ионного азотирования сталей.

Азотирование в тлеющем разряде имеет ряд преимуществ: высокая скорость процесса, отсутствие коробления изделий, высокое качество поверхности и отсутствие вредных выделений.

*Азотирование в жидких средах* сталей и чугунов происходит в расплавах цианистых солей. Чаще процесс проводят в цианидах KCN или NaCN, а также в цианитных расплавах KCNO и NaCNO или в карбамиде  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ .

Азотирование в жидких средах применяют для упрочнения деталей широкой номенклатуры (кулачковые и коленчатые валы, зубчатые колеса, шпиндели, шнеки и т. д.).



## Примеры ионного азотирования сталей

Марка стали	Температура, °С	Тип газовой среды	Время выдержки $\tau$ , ч для получения толщины слоя $h$ , мм					HV
			0,15...0,20	0,20...0,25	0,25...0,300	0,30...0,35	0,35...0,40	
40X	520	1,2	4...5	7...9	9...12	12...15	15...18	500...550
40XФА	520	1	4...5	6...8	9...12	15...18	–	
	520	2	4...5	6...8	8...10	12...15	15...18	510...560
18ХГТ	530	1,2	4...5	6...8	9...12	15...18	–	620...680
	550	1,2	3...4	4...5	6...8	9...12	15...18	530...600
30X3МФ	530	1	4...5	6...8	9...12	15...18	–	700...760
	530	2	4...5	5...7	6...8	9...12	15...18	
38X2МЮА	550	1,2	4...5	5...7	7...9	9...12	15...18	900...950

*Примечание.* Режим газовой среды № 1 – в камеру подают только диссоциированный аммиак (25 % N<sub>2</sub> + 75 % H<sub>2</sub>); режим газовой среды № 2 – в камеру подают вначале диссоциированный аммиак (25 % N<sub>2</sub> + 75 % H<sub>2</sub>), а затем вводят смесь (80÷90 % N<sub>2</sub> + 20÷10 % NH<sub>3</sub>)

После жидкого азотирования повышается эксплуатационная стойкость режущего и штампового инструмента. Инструмент из сталей Р18, Р6М5 азотируется при температуре 560...580 °С в течение 5...60 минут, штампы и прессформы из сталей 4Х4М2ВФС, Х12М и др. – 60...180 минут.

Достоинствами жидкого азотирования являются высокая скорость нагрева, незначительные деформации и изменения размеров изделия, небольшая длительность процесса.

Однако жидкое азотирование является весьма токсичным процессом, требующим также утилизации ядовитых отходов производства. Кроме того, процесс труднорегулируемый.

**Дефекты азотированного слоя.** Азотирование для сталей является в большинстве случаев окончательной технологической операцией. Иногда для удаления хрупкой зоны или восстановления геометрии изделия применяют шлифование. В редких случаях для повышения твердости азотированного слоя поверхность подвергают обкатке роликами.

Для повышения коррозионной стойкости азотированного слоя на нержавеющей сталях, которая снижается в процессе азотирования, производят кипячение изделий в 10%-м растворе бихромата калия в течение 1 часа с последующей обработкой в 10–50%-м растворе гидрофобизирующей кремнеорганической жидкости ГКЖ-94 "в бензине.

Отдельно термическая обработка после азотирования применяется в редких случаях. Чаще она совмещается или с закалкой с температур азотирования, за которой следует высокий отпуск, или с отпуском после предварительной закалки. Такая обработка направлена на повышение прочности изделий.

В процессе азотирования могут возникнуть следующие дефекты:

– деформация и коробления подавляются понижением температуры азотирования, снижением толщины азотированного слоя, предварительной термической обработкой и качеством укладки изделий в садке;

– хрупкость и шелушение слоя исправляется окончательной механической шлифовкой;

– пятнистость (пониженная твердость) часто бывает неисправимым дефектом, который вызывается плохой предварительной подготовкой поверхности;

– недостаточная толщина азотированного слоя связана с нарушением технологии и может быть исправлена при повторном азотировании.

**Азотирование тугоплавких металлов.** Азотирование тугоплавких металлов применяют для повышения твердости и износостойкости поверхности, а в некоторых случаях – для повышения жаропрочности.

*Титан и его сплавы* азотируют при температурах 850...950 °С в атмосфере азота с аргоном. Использовать аммиак для титановых сплавов не рекомендуется, так как в этой среде наряду с азотированием активно протекает процесс наводороживания сплава, что ведет к развитию хрупкости. Хорошо азотируются сплавы ВТ4, ВТ5, ВТ8, ВТ10 и ВТ14. За 8...30 часов на поверхности титана и его сплавов возникает нитридный слой TiN толщиной 0,028...0,080 мкм твердостью 8000...12200 МПа.

*Молибден и его сплавы* азотируют при температуре 900...1300 °С в течение 1...6 часов. В результате азотирования на поверхности могут возникать нитридные слои: 900...950 °С – MoN и Mo<sub>2</sub>N, при 950...1300 °С – Mo<sub>2</sub>N.

Нитридные покрытия на молибдене и его сплавах имеют высокую износостойкость. Азотирование молибдена и его сплавов значительно повышает жаропрочность: на 50–100 % при температурах испытания 1000...1400 °С. Однако нитриды молибдена нежаростойкие. Их необходимо защищать от окисления защитными покрытиями.

*Ниобий и его сплавы* азотируют с теми же целями, что и молибденовые сплавы. Азотирование ниобиевых сплавов при темпе-

ратуре 1000...1400 °С в течение 3 часов приводит к образованию нитридных слоев ( $\text{NbN} + \text{Nb}_2\text{N}$ ) или  $\text{Nb}_2\text{N}$  толщиной от 2 до 90 мкм. Жаропрочность ниобиевых сплавов при температурах до 1000 °С возрастает на 25–30 %. Сопротивление высокотемпературной ползучести при температурах 1000 и 1200 °С возрастает на 150...200 %, а при 1400 °С – на 30–40 %.

Изделия из тугоплавких металлов после азотирования становятся коррозионно-стойкими в различных средах: серной, уксусной и ортофосфорной кислотах и щелочах.

#### **2.4.4. Применение диффузионных покрытий**

В настоящее время существуют десятки, если не сотни, процессов химико-термической обработки, связанных с насыщением поверхности металлов различными элементами. Цинкование, алитирование, хромирование, борирование, титанирование, ванадирование, ниобирование и т. д. – детально описать все подобные процессы не представляется возможным. Приводимая далее таблица 2.19 содержит краткую информацию по наиболее распространенным процессам химико-термической обработки и диффузионным покрытиям.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ**

1. С какой целью после цементации малоуглеродистых сталей проводится двойная термическая обработка изделий (двойная закалка, нормализация + закалка)?
2. Как осуществляется выбор температурных интервалов процессов цементации и нитроцементации?
3. В чем преимущества процесса нитроцементации по сравнению с цементацией углеродистых сталей?
4. Как осуществляется выбор температур для обработки сталей после цементации?
5. С какой целью осуществляется хромирование изделий?
6. Какая химико-термическая обработка позволяет получить максимально высокие значения поверхностной твердости (износостойкости) изделий? Почему?
7. Перечислить основные элементы, которые при ХТО, внедряясь в поверхность, обеспечивают повышение коррозионной стойкости сталей.
8. Перечислить основные элементы, которые при ХТО, внедряясь в поверхность, обеспечивают повышение жаростойкости сталей.

## Примеры наиболее распространенных процессов ХТО

ХТО	Материалы, подвергаемые ХТО	Параметры обработки	Характеристики покрытия	Примечание (оборудование, достоинства, недостатки)
1	2	3	4	5
<b>Цементация</b>				
Назначение цементации и последующей термической обработки – придание поверхностному слою высокой твердости (HRC 58...62) и износостойкости, повышение пределов контактной выносливости и при изгибе и кручении при сохранении вязкой сердцевины	Низкоуглеродистые стали: Ст2, Ст3, 08, 08кп, 10, 15, 20, 15Х, 20Х, 15ХМ, 18ХГТ, 25ХГТ, 25ХГМ, 15ХГНГА, 15Х2ГН2ГА, 20ХНМ, 2ХН3А, 12Х2Н4А, 8Х2Н4ВА и др.; реже высокоуглеродистые: ШХ15, 7Х3 и др.; высокохромистые коррозионно-стойкие стали 0Х12, 10Х13, 20Х13, 10Х17 и др. Широко применяется для упрочнения среднеразмерных зубчатых колес, валов, коробики передач автомобилей, отдельных деталей рулевого управления, валов быстросходных станков и др. деталей машин	<i>Цементация в твердом карбюризаторе.</i> Смесь: древесный уголь (березовый) – остальное: 20...25 мас. % ВаСО <sub>3</sub> ; 3,5...5 мас. % СаСО <sub>3</sub> (ГОСТ 2704–77); 930...950 °С, 4...16 ч Смесь: каменноугольный полукокс; 10...15 мас. % ВаСО <sub>3</sub> ; 3,5 мас. % СаСО <sub>3</sub> (ГОСТ 5535–76); 930...950 °С, 4...16 ч	Толщина слоя 0,5...1,5 мм  Толщина слоя 0,5...1,5 мм	Ящики загружают в печь, нагревая до 600...700 °С или до 930...950 °С. Охлаждение на воздухе.  Зернистость 5...10 мм, влажность < 5...6 % (в рабочей смеси 25...30 мас. % свежего и 70...75 мас. % отработанного карбюризатора; содержание ВаСО <sub>3</sub> в рабочей смеси 5...7 мас. %)

## Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
		<p><i>Газовая цементация.</i> Эндотермическая атмосфера (около 20 % CO; 40 % H<sub>2</sub>; 40 % N<sub>2</sub>) + до 5 % природного газа (CH<sub>4</sub>); 930...950 °С, 6...10 ч</p> <p>Экзо-эндогаз 20 % CO, 20 % H<sub>2</sub>, 60 % N<sub>2</sub>) + 0,5...5 % CH<sub>4</sub> ); 930...950 °С, 6...10 ч</p> <p>Газы, получаемые при разложении в печи керосина, синтина, различных спиртов и других углеводородов; 930...950 °С, 4...10 ч</p> <p>Вакуумная высокотемпературная двухступенчатая цементация. Температура 900...1200 °С. Рабочее давление 13...13x10<sup>-3</sup> Па</p> <p><i>Цементация в жидком карбонизаторе.</i> В расплавленных солях, состоящих из карбонатов щелочных металлов и карбида кремния: 78...85 мас. % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (или K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) + 10...15 мас. % NaCl + 6...8 мас. % SiC; 850...900 °С, 0,5...3 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,7...1,5 мм</p> <p>Толщина слоя 0,7...1,5 мм</p> <p>Толщина слоя 0,8...1,6 мм</p> <p>Толщина слоя 0,8...1,6 мм</p> <p>Толщина слоя 0,2...0,5 мм</p>	<p>Процесс проводят в методических безмуфельных и камерных печах при давлении 250...300 Па. Охлаждение в закалочной среде (масло)</p> <p>Процесс проводят в шахтных или камерных печах. Загрузка при 930...950 °С. Перед цементацией продувка печи цементующим газом. Охлаждение в колодцах на воздухе, масле (камерные печи)</p> <p>Позволяет значительно ускорить процесс, получение более равномерного слоя</p> <p>Проводится для мелких деталей и метизных изделий, недостаток – неравномерная толщина слоя. Карбид кремния добавляют после расплавления солей. Регенерация ванны проводится через 3 ч добавкой 0,5...1,0 мас. % SiC и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до требуемого уровня ванны.</p>

## Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
<b>Азотирование</b>				
Для повышения твердости (до HV = 1000...1200), износоустойчивости, устойчивой проч-ности, сопротив-ления кор-розии в атмо-сфере, пресной воде и паре. Глубина 0,3... 0,6 мм	Подвергаются любые стали. Применяют в ряде отраслей ответственного машиностроения.	<p>Для всех процессов азотирования в структуре покрытия от поверхности в глубь образуются фазы: <math>\epsilon</math> (<math>Fe_{2...3}N</math>), <math>\gamma'</math> (<math>Fe_4N</math>) и <math>\alpha</math> (твердый раствор азота в <math>\alpha</math>-Fe). В легированных сталях <math>\epsilon</math> и <math>\gamma'</math> фазы легируются нитридообразующими элементами, а в <math>\alpha</math>-фазе выделяются специальные нитриды типа MeN или Me<sub>2</sub>N.</p> <p><i>Газовое азотирование</i></p> <p>Обычно проводят в атмосфере частично диссоциированного аммиака. Иногда для снижения хрупкости слоя приме-няют азотирование в аммиаке, разба-вленном азотом.</p> <p>Аммиак NH<sub>3</sub>, давление 192,4...721,5 Па; степень диссоциации, 20...40 %, 560...580 °C, 1...10 ч; степень диссоциации, 30...55 %, 500...520 °C, 6...90 ч.</p> <p>20 % NH<sub>3</sub> + 80 % N<sub>2</sub> (или азотного газа N<sub>2</sub> + 4 % H<sub>2</sub>); 500...520 °C, 6...90 ч.</p>	<p>Для получения высокой твердости и небольшой тол-щины применяют низкую температуру; для получе-ния высокой твердости при большой толщине исполь-зуют двухступенчатый ре-жим.</p> <p>Охлаждение с печью до 200 °C, в потоке NH<sub>3</sub> (ва-лы, шпиндели, ходовые винты, зубчатые колеса и т. д.).</p> <p>Толщина слоя 0,1...0,8 мм</p> <p>Толщина слоя 0,15...0,4 мм</p> <p>Толщина слоя 0,1...0,8 мм</p>	<p>Карбонитридный слой 0,01...0,03 мм. Разбавление NH<sub>3</sub> азотом уменьшает хрупкость слоя, толщину <math>\epsilon</math>-фазы и содержание в ней азота.</p>

## Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
		<p><i>Азотирование двухступенчатое</i>  <math>\text{NH}_3</math>; 1) степень диссоциации, 20...40 %, 500...520 °С, 15...20 ч;                  2) степень диссоциации, 40...45 %, 540...560 °С, 25...40 ч</p> <p>Углеродоазотирование. Обработка при температуре 560...580 °С в атмосфере аммиака с добавками углеродосодержащих газов. Часто добавляются 50 % эндогаза или эндо-экзогаза. Продолжительность процесса 0,5...3 ч; для деталей, испытывающих большие знакопеременные нагрузки – 4...5 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,5...0,8 мм</p> <p>Толщина слоя 0,05...0,8 мм</p>	<p>По сравнению с изотермическим азотированием длительность значительно сокращается при сохранении высокой твердости.                  Чаще всего после окончания процесса охлаждения в светлокалящем масле или потоке защитного газа.                  Охлаждение в масле повышает предел выносливости.</p>
		<p><i>Азотирование в жидких средах</i>                  Насыщенные стали азотом и углеродом в расплаве, содержащем цианистые соли (<math>\text{KCN}</math>, <math>\text{NaCN}</math>, <math>\text{NaCNO}</math>) или карбамид <math>\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}</math>. Расплав разбавляется <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>; 560...580 °С, 1...4 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,05...0,2 мм</p>	<p>Высокая однородность покрытия. Недостаток – токсичность используемых веществ.</p>
		<p><i>Азотирование в тлеющем разряде</i>                  В тлеющем разряде, возбуждаемом на поверхности (стальной) детали (катод) в атмосфере аммиака, азота или смеси водорода и азота при температуре 520...550 °С в течение 4...18 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,1...0,8 мм</p>	<p>Имеет ряд преимуществ: ускоряются диффузионные процессы, уменьшается деформация изделий, обеспечивается высокий класс чистоты поверхности, экологичность и экологичность.</p>

Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
				Недостаток – невозможно обрабатывать детали сложной формы или больших размеров.
<b>Цианирование</b>				
Повышение твердости, контактной выносливости, износостойкости и предела выносливости	Те же, что при цементации	Насыщение поверхности одновременно углеродом и азотом в газовой среде, состоящей из науглероживающего газа (0,5...5 % CH <sub>4</sub> ) и аммиака (0,5...15 % NH <sub>3</sub> ). Температура – 800...880 °С. Время выдержки – 0,5...10 ч	Структура слоя как после цементации. Толщина слоя 0,2...1,5 мм	Содержание углерода на поверхности 0,7...0,9 мас. % и азота 0,3...0,4 мас. %. При более высоком содержании азота в структуре образуется темная составляющая снижающая механические характеристики покрытия. По сравнению с цементацией процесс идет при более низких температурах, обеспечивает меньшее коробление деталей, лучше повышает сопротивление износу
Повышение поверхностной твердости, износостойкости, предела выносливости и контактной выносливости	Те же, что при цементации	Насыщение поверхности одновременно углеродом и азотом в расплаве, содержащем цианистые соли (NaCN). Для разбавления используются NaCl, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , BaCl <sub>2</sub> , BaCO <sub>2</sub> . Температура – 820...950 °С. Время выдержки – 0,5...6 ч	Структура слоя как после цементации. Толщина слоя 0,15...1,6 мм	Достоинства цианирования: небольшая продолжительность процесса; малые деформации и коробление (важно для деталей сложной формы).



Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
				<p>Недостатки цианирования: трудно поддерживать постоянный состав ванны; большие потери теплоты; токсичность и высокая стоимость применяемых солей</p>
<b>Борирование</b>				
<p>Повышение износостойкости, твердости (до HV = 1800...2000), коррозионной стойкости, теплоустойкости (до 900...950 °С) и окалиностойкости (до 800 °С).</p>	<p>Подвергают стали перлитного, ферритного и аустенитного классов, никелевые сплавы и тугоплавкие металлы.</p>	<p>Для всех процессов борирования: Структура борированного слоя состоит из столбчатых боридов FeВ и Fe<sub>2</sub>В, твердого раствора бора в α-железе. Покрyтия получаютy беспористыми и равномерными по толщине. При увеличении толщины боридного покрытия возрастает хрупкость покрытия, количество и размеры трещин, ухудшается сцепление с металлом. Высокой плотностью и прочностью связи с основой обладают, как правило, покрытия толщиной не более 100 мкм</p>		
<p>Применяют для повышения износостойкости следующих деталей: втулки грязевых нефтяных насосов; диски пяты турбобура; вытяжные, гибочные и формовочные штампы; детали механизмов и машин, работающие в абразивных условиях (транспортеры, цепи и т. д.); детали пресс-форм и машин для литья цветных металлов и т. д.</p>	<p>Применяют для повышения износостойкости следующих деталей: втулки грязевых нефтяных насосов; диски пяты турбобура; вытяжные, гибочные и формовочные штампы; детали механизмов и машин, работающие в абразивных условиях (транспортеры, цепи и т. д.); детали пресс-форм и машин для литья цветных металлов и т. д.</p>	<p><i>Борирование в порошковых смесях</i> 1. Порошок карбида бора В<sub>4</sub>С + 2...4 мас. % NH<sub>4</sub>Cl (величина зерен В<sub>4</sub>С – 250...300 мкм); 900...1050 °С, 3...6 ч 2. В<sub>4</sub>С + 16...18 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2...4 мас. % NH<sub>4</sub>Cl; 900...1050 °С, 3...6 ч 3. 79 мас. % В<sub>4</sub>С + 16 мас. % Na<sub>2</sub>В<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + 5 мас. % KBF<sub>4</sub>; 900...1050 °С, 3...6 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,15...0,3 мм Толщина слоя 0,15...0,3 мм Толщина слоя 0,15...0,3 мм</p>	<p>Изделия помещают в герметичные контейнеры, заполненные боризатором. Применяют борирование порошками в среде водорода и при давлении (1,33...0,133 Па)</p>

Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
		<p><i>Электролизное борирование</i></p> <p>1. Расплавленная бора (<math>N_2B_4O_7</math>); 900...950 °С, 2...4 ч</p> <p>2. 40 мас. % буры + 50 мас. % <math>B_2O_3</math> (борный ангидрид) + 10 мас. % NaCl; 950 °С, 2...3 ч</p> <p>3. 70 мас. % <math>Na_2B_4O_7</math> + 30 мас. % <math>Na_2SO_4</math>; 600 °С, 4...6 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,15...0,3 мм</p> <p>Толщина слоя 0,15...0,3 мм</p> <p>Толщина слоя 0,015...0,025 мм</p>	<p>Плотность тока на катоде (деталь) 2,0...2,5 А/м (анод графитовый или угольный стержень), напряжение 6...24 В. Источник постоянного тока – генератор или различные выпрямители. Рекомендуются для деталей простой формы.</p>
		<p><i>Жидкое борирование (без электролиза)</i></p> <p>1. Расплавленная бора <math>Na_2B_4O_7</math> + 40 мас. % карбида бора <math>B_4C</math>; 1000...1050 °С, 3...5 ч</p> <p>2. 78...79 мас. % <math>Na_2B_4O_7</math> + 15 мас. NaCl + 6...7 мас. % В (порошок); 850 °С, 2...3 ч</p> <p>3. 78...79 мас. % <math>Na_2B_4O_7</math> + 15 мас. NaCl + 6...7 мас. % В (порошок); 900...950 °С, 2...4 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,2...0,35 мм</p> <p>Толщина слоя 0,04...0,05 мм</p> <p>Толщина слоя 0,1...0,25 мм</p>	<p>Рекомендуется для деталей сложной конфигурации</p>
		<p><i>Газовое борирование</i></p> <p>1. Диборан (<math>B_2H_6</math>), разбавленный водородом от 1 : 25 до 1 : 150; 800...850 °С, 2...4 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,1...0,2 мм</p>	<p>Позволяет проводить процесс при низких температурах (500...600 °С)</p>

Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
		2. Треххлористый бор, разбавленный водородом ( $\text{BCl}_3 : \text{H}_2 = 0,05$ ); $750 \dots 950 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3...6 ч	Толщина слоя $0,1 \dots 0,25 \text{ мм}$	Недостаток – токсичность и взрывоопасность газов.
Повышение коррозионной стойкости в морской воде, в кислотах ( $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HCl}$ и др.) при комнатной и повышенной температуре; окалиностойкости до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (у аустенитных сталей до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и износостойкости (после предварительной проварки в масле при $175 \dots 200 \text{ }^\circ\text{C}$ )	Любые стали, чугуны, тугоплавкие металлы. Любые изделия, работающие в морской воде, слабых кислотах	<p style="text-align: center;"><b>Силицирование</b></p> <i>Газовый метод</i> Процесс проводят в герметичных контейнерах, защитных атмосферах, в вакууме; 75 % ферросилиция + 20 % шамота (или $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + 5 % $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; $1100 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; время 6...12 ч  $\text{SiCl}_2$ [при пропускании $\text{Cl}(\text{HCl})$ через реакционное пространство с деталями и ферросилицием (или карбидом кремния или силосилоксоном)]; $950 \dots 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2...5 ч  Смесь $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ или $\text{SiCl}_4 + \text{N}_2$ $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2...3 ч  Смесь $\text{SiH}_4$ (моносилан) + $\text{H}_2$ или $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$ $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2...3 ч	Толщина слоя $0,15 \dots 0,8 \text{ мм}$ Слой – хрупкая и пористая $\alpha'$ -фаза ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ ).  Толщина слоя $0,4 \dots 0,8 \text{ мм}$ Слой – хрупкая и пористая $\alpha'$ -фаза ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ ).  Толщина слоя $0,4 \dots 0,5 \text{ мм}$ Слой – $\text{FeSi}_2$ , $\text{FeSi}$ ( $\epsilon$ -фаза); $\text{Fe}_3\text{Si}$ ( $\alpha'$ -фаза).  Толщина слоя $0,4 \dots 0,6 \text{ мм}$ Слой – плотная, пластичная, кислотостойкая и жаропрочная $\alpha$ -фаза.	Применяется в единичном производстве. Часто качество покрытия снижается из-за возникновения пористости  Процесс проводят в печах с вращающимися ретортами или в герметично закрытых муфелях

Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
		<p><i>Электролитическое силицирование</i>                      Расплав <math>\text{Na}_2\text{SiO}_3</math> или 95 % <math>\text{Na}_2\text{SiO}_3</math> + 5 % <math>\text{NaF}</math>, плотность тока электролиза 2,5...3,0 <math>\text{кА/м}^2</math>; 1050 °С, 0,5...1,0 ч</p> <p><i>Жидкое силицирование</i>                      Расплав 35 % <math>\text{Na}_2\text{SiO}_3</math> + 15 % <math>\text{SiC}</math> + 28 % <math>\text{NaCl}</math> + 22 % <math>\text{BaCl}_2</math>; 950...1100 °С, 2...10 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,15...0,25 мм                      Слой – плотная, пластичная, кислотостойкая и жаропрочная <math>\alpha</math>-фаза.</p> <p>Толщина слоя 0,1...0,3 мм                      Слой – плотная, пластичная, кислотостойкая и жаропрочная <math>\alpha</math>-фаза</p>	<p>Приспособления с деталями подключают в качестве катода. Анодом служат графитовые, угольные или силитовые стержни. Рекомендуются для изделий простой формы в массовом производстве</p> <p>Используются и другие расплавы на основе силикатов щелочных металлов с добавкой кристаллического кремния, ферросилиция, силикокальция и других восстановителей. Рекомендуются для мелких и средних деталей</p>
<b>Хромирование</b>				
<p>Повышение жаростойкости (до 800 °С), коррозионной стойкости в пресной и морской воде, азотной, уксусной и фосфорной</p>	<p>Подвергаются чугуны, стали различных классов и сплавов на основе никеля, молибдена, вольфрама, ниобия, кобальта и металлокерамические материалы.</p>	<p>Для всех процессов хромирования сталей: при ХГО стали, содержащей 0,1...0,4 мас. % углерода, на поверхности образуется слой карбида <math>\text{Me}_{23}\text{C}_6</math>, под которым находится переходный слой с высоким содержанием углерода (<math>&gt; 1</math> мас. %), состоящий из эвтектоида <math>\alpha</math> + <math>\text{Me}_7\text{C}_3</math>. К сердцевине примыкает обезуглероженная зона. При хромировании сталей с содержанием углерода <math>&gt; 0,4</math> мас. % после карбида <math>\text{Me}_{23}\text{C}_6</math> образуется карбид <math>\text{Me}_7\text{C}_3</math>.</p>		

Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
<p>кислотах, эрозивной стойкости при низкой и высокой температур, твердости (до HV = 1200 – 1300).</p>		<p><i>Хромирование в порошках (газовый метод)</i>                      1. 50 мас. % Cr (феррохрома) + 43...45 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5...7 мас. % NH<sub>4</sub>Cl (или NH<sub>4</sub>I, или NH<sub>4</sub>F, или NH<sub>4</sub>Br и др.); 1000...1050 °С, 6...12 ч                      2. 50 мас. % Cr, 49 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 мас. % NH<sub>4</sub>J; 1000...1050 °С, 6...12 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,1...0,15 мм, толщина слоя карбидов 0,01...0,03 мм</p>	<p>Детали упаковывают в стальные (нихромовые) контейнеры (ящики) с двойными крышками или грубы. Для повышения герметичности применяют контейнеры с плавкими затворами</p>
		<p><i>Хромирование в вакууме (паро-газовый метод)</i>                      Порошок хрома, образующий при высокой температуре в вакууме паровую фазу; 1000...1100 °С, 4...12 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,05...0,25 мм, толщина слоя карбидов 0,01...0,04 мм</p>	<p>Хромирование в вакууме (давление 1,33...0,133 Па) неконтактным способом позволяет получить поверхность высокого качества</p>
		<p><i>Газовое хромирование (неконтактный способ)</i>                      Галогенид хрома CrCl<sub>2</sub> (через хром или феррохром пропускают HCl, или HCl + H<sub>2</sub>, или Cl<sub>2</sub>; хромирование идет за счет CrCl<sub>2</sub>); или галогениды хрома: CrCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>2</sub>, CrF<sub>2</sub> и др. (готовые соли); 1000...1050 °С, 6...12 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,1...0,2 мм, толщина слоя карбидов 0,02...0,05 мм</p>	<p>Процесс ведут в ретортах, в печах с вращающейся реторгой, шахтных печах, в специальных контейнерах с нагревом в обычных печах. Нагрев проводят в атмосфере нейтрального газа-восстановителя, водородом или при давлении 10<sup>-1</sup>...10<sup>-3</sup> Па</p>

Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
		<p><i>Хромирование в керамической массе (газовый метод, контактный способ)</i>                  Пористый фарфор или пеношамотный кирпич, или глина, поры которых наполнены хлоридами хрома и ферро-хромом (хром); 1050 °С, 5...6 ч</p> <p><i>Жидкое хромирование</i>                  Хромированные соли: ВаСl<sub>2</sub>, MgСl<sub>2</sub>, NaСl, СаСl<sub>2</sub> и др., к которым добавляют 10...30 мас. % CrСl<sub>2</sub> или ферро-хром, обработанный HСl; 1000...1100 °С, 1...6 ч</p>	<p>Толщина слоя 0,1...0,2 мм</p> <p>Толщина слоя 0,05...0,3 мм</p>	<p>Непрерывность хромирования обеспечивается проведением процесса в потоке водорода</p> <p>Хромирование в солях применяют редко из-за его недостатков: накопления в ванне продуктов реакций и связанной с этим нестабильностью работы; интенсивного испарения солей и разъедания металлических тиглей; невозможности обработки крупных деталей и т. д.</p>
<b>Алиитирование</b>				
Повышение жаростойкости (до 850...900 °С), коррозионной и эрозийной стойкости, твердости (до HV = 500).	Подвергают различные стали и чугуны, жаропрочные сплавы и тугоплавкие металлы, титановые, медные и др. сплавы.	<p><i>Алиитирование в порошковых смесях (газовый метод)</i>                  50 % порошка алюминия 4 + 49 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1,0 % NH<sub>4</sub>Сl; 99 % FeAl + 1 % NH<sub>4</sub>Сl; 48 % FeAl + 48 % песка + 4,0 % NH<sub>4</sub>Сl, 950–1050 °С, 6–12ч</p>	<p>Толщина слоя 0,25...0,6 мм.                  На поверхности возможно образование интерметаллидов:</p>	Алиитирование проводят в железных или нихромовых ящиках. Смесь употребляют многократно с добавкой 10...15 % свежей смеси.

Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
	<p>Рекомендовано для деталей печной арматуры чехлов термолар, поддонов, тиглей, ковшей и различных конвейеров, используемых при термической и химико-термической обработке</p>	<p><i>Алитирование в ваннах с расплавленным алюминием</i>                  Расплавленный алюминий + 3...4 мас. % Fe (во избежание растворения деталей), 680...750 °С, 0,5...1,0 ч</p> <p><i>Алитирование методом металлизации поверхности с последующим отжигом</i>                  На очищенную поверхность детали напыляют слой алюминия (0,7...1,2 мм), на который наносится обмазка (серебристый графит 50 мас. %, огнеупорная глина 20 мас. %, кварцевый песок 30 мас. % и жидкое стекло 10 мас. %); 920...950 °С, 4...6 ч</p>	<p>FeAl<sub>2</sub>, FeAl, Fe<sub>3</sub>Al, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>.                  Основная часть – α-раствор Al в Fe, за ним – слой, обогащенный углеродом</p> <p>Толщина слоя 0,05...0,25 мм                  Структура – см. предыдущее</p> <p>Толщина слоя 0,2...0,4 мм                  Структура – см. предыдущее</p>	<p>Способ прост, технологичен и дает стабильные результаты</p> <p>На поверхности расплава рекомендуется создавать слой флюса, состоящий из хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с небольшими добавками фторидов этих металлов</p> <p>Обмазку просушивают при 80...100 °С.                  Насыщение алюминием не обеспечивает необходимых защитных свойств покрытий, особенно на тугоплавких металлах и сплавах, поэтому часто применяют комплексное диффузионное</p>

Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5
		<p><i>Газовое алитирование</i> Через алюминий (ферроалюминий) пропускают HCl. Алитирование идет за счет <math>AlCl_3</math>, <math>AlCl_2 + H_2</math>, <math>AlCl_3 + H_2</math>; 950...1000 °C; 2...5 ч</p>	Толщина слоя 0,25...0,4 мм Структура – см. предыдущее	легирование (совместно с кремнием, титаном, ниобием, танталом, хромом) Активность процесса определяется количеством диоксида алюминия в рабочей газовой смеси. Хорошие результаты получены при циркуляционном методе насыщения
<b>Цинкование</b>				
Повышение коррозионной стойкости в атмосфере, пресной и морской воде, в бензине и горячих газах, содержащих сероводород	Подвергают лист, ленту, полосу, трубы, проволоку, сетку, крепежную арматуру, опоры (мачты линий электропередач), емкости, различные детали, применяемые в судостроении, коксохимической, нефтедобывающей, горнорудной промышленности и т. д.	<p><i>Цинкование в расплавленном цинке</i> Погружение в расплавленный цинк при 440...470 °C, 1...10 минут. Расплав цинка легируют алюминием (0,11...0,2 мас. %), магнием (0,01...0,1 мас. %), титаном (0,005...0,02 мас. %)</p>	Толщина слоя 10...200 мкм. Соответствует диаграмме состава Fe-Zn. На поверхности δ <sub>1</sub> -фаза (FeZn <sub>7</sub> – 7...11,5 мас. % Fe), далее Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub> (21...28 мас. % Fe), к сердцевине примыкает α-раствор цинка в железе	Перед цинкованием изделие обезжиривают, промывают и травят в водном растворе серной или соляной кислоты



## Окончание таблицы 2.19

1	2	3	4	5
		<p><i>Цинкование в порошковых смесях (газовый метод)</i></p> <p>Смесь состоит из цинкового порошка (цинковой пыли), инертных материалов (окись алюминия, шамот, кварцевый песок) и 1...2 мас. % <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math>. Проводят контактным и не-контактным способами. 360...540 °С, 6...24 ч</p>		<p>Для защиты от окисления рекомендуется обработка во флюсе – 2%-м растворе смеси солей (70 % <math>\text{BaCl}_2</math> + + 30 % <math>\text{NaCl}</math>) при 80...90 °С</p>

## **3. ГАЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ**

### **3.1. Основные технологии газотермического напыления покрытий**

Сущность процессов газотермического нанесения покрытий заключается в образовании направленного потока дисперсных частиц напыляемого материала, обеспечивающего перенос их на поверхность обрабатываемого изделия и формирование слоя покрытия. Покрытие создается за счет адгезии, возникающей при соударении частиц на поверхности основания. Напыляемые частицы могут представлять собой порошок или могут быть получены расплавлением и газовым дроблением исходного материала – проволоки, стержней, пластифицированной массы и т. д. Для разгона частиц применяют различные высокотемпературные газовые среды. Нагрев напыляемого материала проводят для повышения пластичности и адгезионной способности частиц.

Газотермические покрытия, как и наплавочные, наносят с целью защиты поверхности от износа и высокой температуры, а также широко используют для восстановления нарушенной (в процессе производства или эксплуатации) геометрии изделия.

Единой классификации способов газотермического напыления нет. Согласно стандарту ГОСТ 28076–89 газотермические покрытия делятся на классы по функциональному назначению (рис. 3.1) и энергетическому признаку (рис. 3.2), поскольку принципиальное отличие технологий газотермического напыления определяется видом источника энергии.

Большинство способов газотермического напыления являются универсальными, так как позволяют наносить широкий спектр материалов. Материалы для напыления, в свою очередь, могут иметь различную форму (порошки, проволока, стержни). Поэтому классификацию технологий газотермического напыления, представленную на рис. 3.2, можно дополнить характеристиками материала для напыления (рис. 3.3).

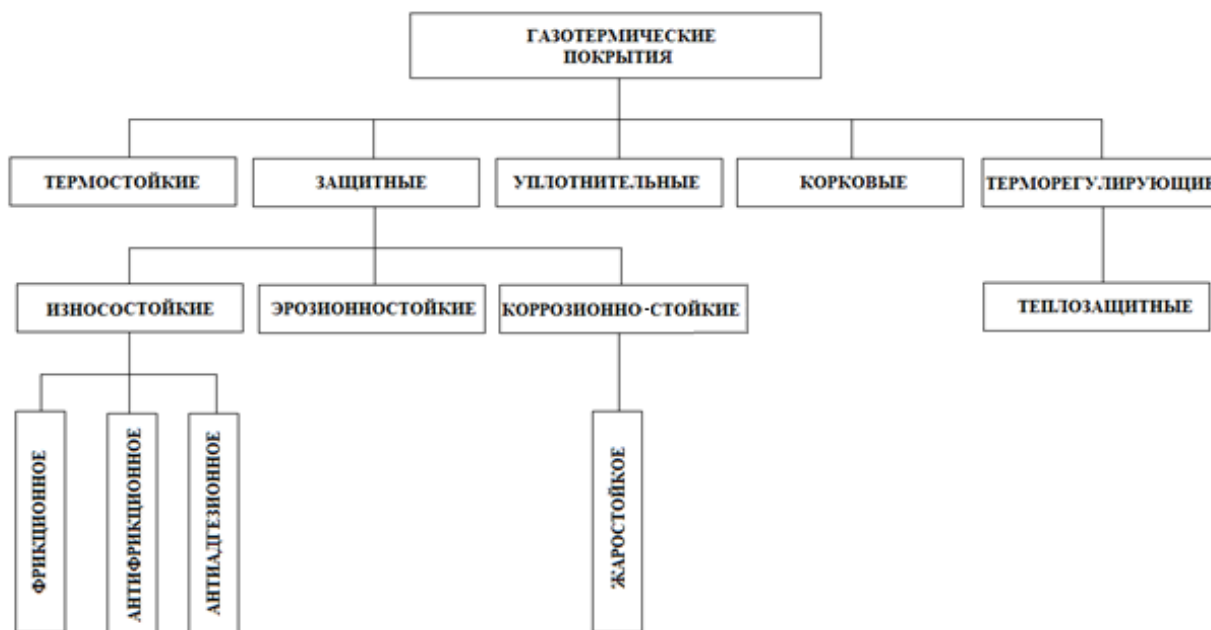


Рис. 3.1. Классификация газотермических покрытий по функциональному назначению



Рис. 3.2. Классификация процессов газотермического напыления покрытий по энергетическому признаку



Рис. 3.3. Классификация способов газотермического напыления по форме напыляемого материала

### 3.1.1. Газопламенное напыление

При газопламенном способе нанесения покрытий используется тепло, выделяющееся при сгорании горючих газов (ацетилена, пропан-бутана, водорода, метана, природного газа и др.) в смеси с кислородом или сжатым воздухом (рис. 3.4). Температура продуктов сгорания горючих газов достигает 2000–3000 °С. Наивысшим удельным тепловым потоком обладает ацетилено-кислородное пламя, поэтому оно наиболее распространено. В зависимости от того, были или не были перемещены горючий газ с окислителем до подачи в зону горения, различают предварительно перемещенное и диффузионное пламя.

Газ при вытекании в неограниченное пространство, заполненное воздухом или другим газом, образует струю, называемую факелом. Периферийные участки струи вовлекают в движение воздух или другой газ из окружающей среды. По мере увеличения движущей массы и снижения ее скорости сечение струи непрерывно увеличивается и вся струя приобретает форму расширяющегося конуса. Угол раскрытия струи примерно равен 25°.

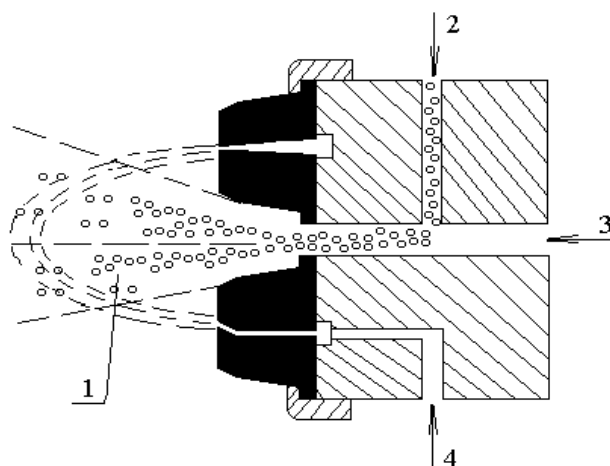


Рис. 3.4. Схема процесса газопламенного нанесения покрытий из порошковых материалов:

1 – газовое пламя; 2 – подача порошка; 3 – подача сжатого воздуха; 4 – подвод горючей смеси газов

Порошок подают, как правило, вдоль оси факела пламени, вовнутрь его. Температура при использовании в качестве горючего газа ацетилена достигает  $3200^{\circ}\text{C}$ , а скорость истечения  $150\text{--}160\text{ м/с}$ . Попадая в струю, частицы порошка расплавляются или становятся высокопластичными и приобретают скорость  $20\text{--}80\text{ м/с}$ . Скорость полета частиц порошка зависит от соотношения кислорода и горючего газа в смеси, расхода обдувающего газа, расстояния от среза сопла, расхода вводимого в пламя порошка, его плотности, гранулометрического состава и других факторов.

Если при газопламенном процессе напыляемый материал имеет вид прутка или проволоки, то он подается специальным электро-механическим приводом в центральное отверстие 3 (рис. 3.4). В области 1 происходит образование капель расплава, которые переносятся струей сжатого воздуха к поверхности обрабатываемого изделия.

К преимуществам газопламенного напыления покрытий относятся:

1) возможность получения покрытий из большинства материалов, плавящихся при температуре до  $3000^{\circ}\text{C}$  без разложения;

2) достаточно высокая производительность процесса (до  $8\text{--}10\text{ кг/ч}$  порошков самофлюсующихся сплавов) при высоком коэффициенте использования материала (более  $95\%$ );

3) относительно низкий уровень шума и световых излучений, позволяющий работать оператору без дополнительных средств защиты;

4) легкость и простота обслуживания, невысокие стоимость и мобильность оборудования, что позволяет производить напыление на месте, без демонтажа изделий.

Основными недостатками газопламенного способа напыления покрытий из порошковых материалов являются:

- 1) ограничение напыляемых материалов по температуре плавления (не более  $3000^{\circ}\text{C}$ );
- 2) недостаточная прочность сцепления покрытий с основой;
- 3) высокая пористость покрытий, препятствующая их применению в коррозионных средах без дополнительной обработки;
- 4) невысокий коэффициент использования энергии газопламенной струи на нагрев порошкового материала (2–12 %).

### 3.1.2. Плазменное напыление

Плазменный способ является наиболее универсальным и технологичным процессом газотермического напыления. Нанесение покрытий заключается в формировании на поверхности детали (изделия, конструкции) слоя из частиц, обладающих определенным запасом тепловой и кинетической энергии, полученной в результате взаимодействия с плазменной струей. Температура плазменной струи достигает  $5000\text{--}5500^{\circ}\text{C}$ , а скорость истечения  $1000\text{--}1500$  м/с. В плазменной струе частицы приобретают скорость  $50\text{--}200$  м/с. Скорость полета частиц зависит от их размера, плотности материала, силы тока дуги, природы и расхода плазмообразующего газа.

Плазменные струи получают в специальных устройствах, называемых плазменными генераторами или плазмотронами (рис. 3.5). Плазмотрон состоит из водоохлаждаемых катода, анода и разделяющего их изолятора. Плазмообразующий газ (аргон, азот высокой чистоты, гелий, водород и др.) подается в электрическую дугу, возбуждаемую между стержневым катодом и кольцевым анодом (соплом), нагревается и в виде плазменной струи вытекает из сопла. Распыляемый материал вводится в плазменную струю в виде порошка или проволоки за анодным пятном; возможен ввод в дугу с плазмообразующим газом.

При плазменном напылении порошок вдувается транспортным газом в плазменную струю непосредственно через специальные отверстия плазмотрона (рис. 3.5, а). Проволока и прутки могут подаваться двумя способами (рис 3.4, б, в).

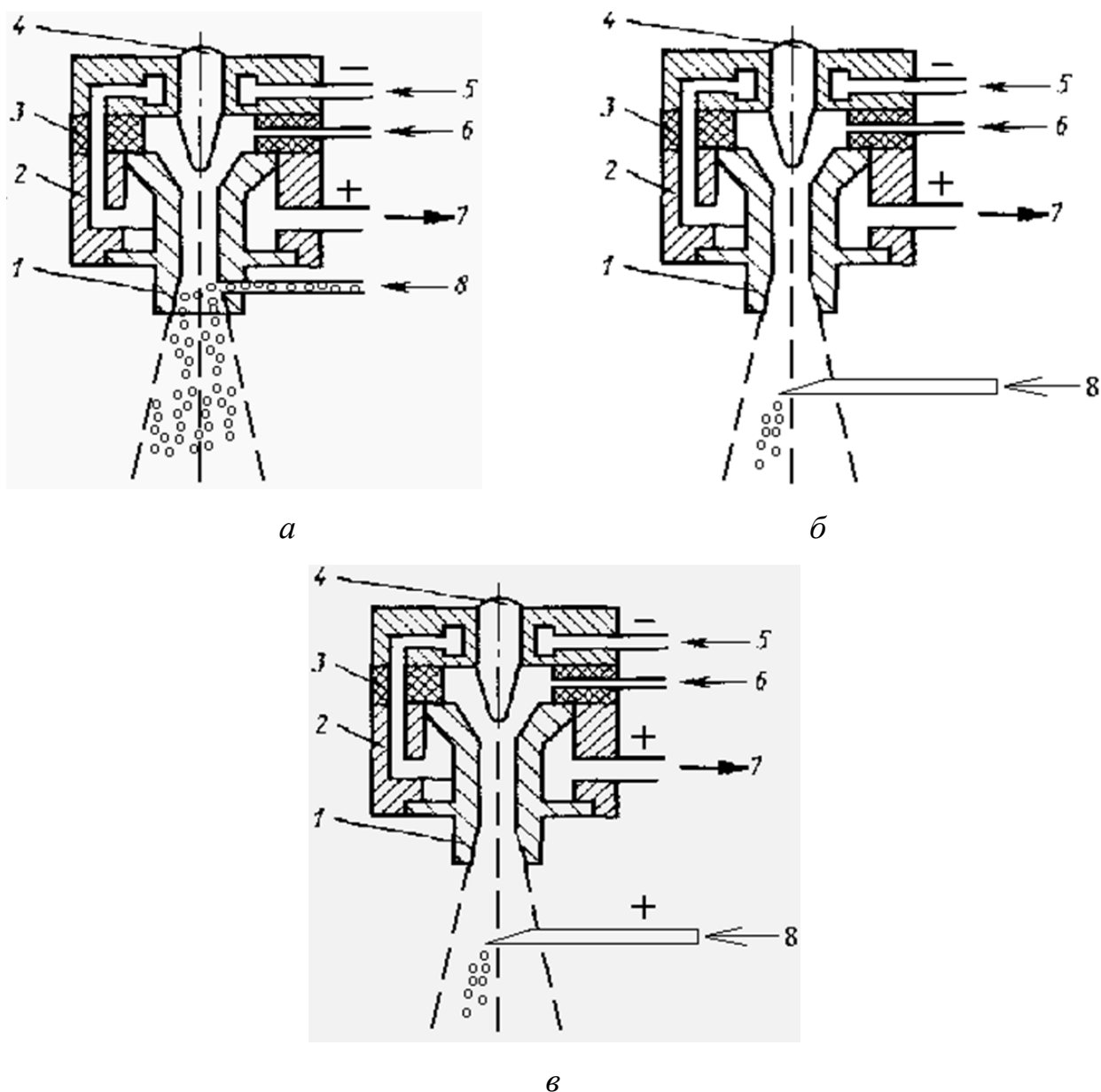


Рис. 3.5. Схема плазменного напыления порошковых материалов (*а*); проволоки и прутков (*б, в*):

1 – водоохлаждаемое сопло (анод); 2 – корпус; 3 – изолятор;  
 4 – электрод (катод); 5, 7 – подвод и отвод воды; 6 – подвод плазмообразующего газа; 8 – подвод распыляемого материала

Преимуществами способа являются:

1) возможность получения покрытий из большинства материалов, плавящихся без разложения, без ограничения по температуре плавления;

2) возможность использования для образования струи дуговой плазмы газов различного рода: инертных (аргона, гелия), восстановительных (водорода) и окислительных (воздуха, азота), также аммиака, природного газа, водяного пара, что в сочетании с применением камер

с защитной средой (вакуумом) или защитных насадок позволяет регулировать свойства среды, в которой нагреваются и движутся частицы порошка;

3) возможность гибкого регулирования электрического и газового режимов работы плазмотрона, в том числе в процессе нанесения покрытия, что позволяет управлять энергетическими характеристиками напыляемых частиц и условиями формирования покрытия;

4) достаточно высокая производительность процесса: 3–20 кг/ч для плазмотронов с электрической мощностью 30–40 кВт и 50–80 кг/ч для плазмотронов мощностью 150–200 кВт;

5) довольно высокий коэффициент использования порошка (50...70 %), зависящий в основном от вида напыляемого материала.

Недостатками плазменно-дугового способа нанесения покрытий в открытой атмосфере являются:

1) низкая для ряда условий эксплуатации прочность сцепления покрытий с подложкой;

2) высокая пористость получаемых покрытий, препятствующая их применению в коррозионных средах без дополнительной обработки;

3) невысокий коэффициент полезного использования энергии плазменной струи на нагрев порошка (2–8 %);

4) высокий уровень шума (110–130 дБ) и излучения;

5) относительно высокая стоимость оборудования и его стационарность.

### 3.1.3. Электродуговая металлизация

Сущность процесса электрометаллизационного напыления заключается в плавлении проволоки электрической дугой и распылении расплавленного металла сжатым воздухом.

При электродуговой металлизации (рис. 3.6) к проволокам из напыляемого материала *1* подается напряжение от источника постоянного сварочного тока и возбуждается электрическая дуга. В дуговой промежуток через сопло *2* подается сжатый воздух, который переносит расплавленный металл проволоки в виде мелких капель к поверхности обрабатываемого изделия. Изделие обычно находится на расстоянии 10–20 см от сопла металлизатора. Вместо сжатого воздуха иногда используют инертный газ аргон. Это позволяет избежать значительного окисления напыляемого материала и улучшить качество покрытия.



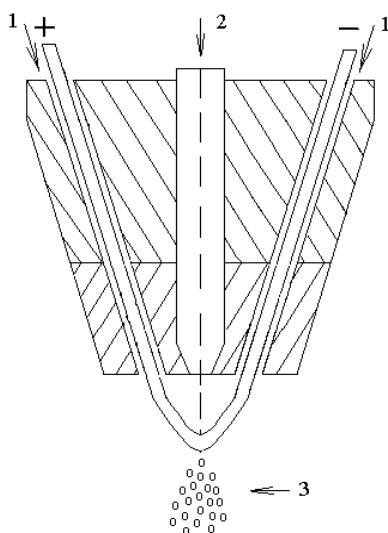


Рис. 3.6. Схема электродуговой металлизации:  
 1 – напыляемый материал (проволока); 2 – сопло для подачи сжатого воздуха;  
 3 – частицы расплавленного материала

Дуговая металлизация – высокопроизводительный процесс, в несколько раз превосходящий газопламенное напыление, позволяющий получать покрытия с более высокой прочностью сцепления.

Основными недостатками электродуговой металлизации являются:

- 1) возможность перегрева и окисления напыляемого материала;
- 2) формирование покрытий с большим количеством окислов и высокой пористостью;
- 3) низкая для ряда условий эксплуатации прочность сцепления покрытий с подложкой;
- 4) значительные потери распыляемого материала из-за большого конуса распыла.

### 3.1.4. Детонационный способ напыления

При детонационном напылении нагрев и разгон частиц напыляемого материала осуществляется за счет энергии продуктов детонации газовой смеси. Скорость распространения детонационной волны составляет 2000–4000 м/с, а температура достигает 2200–5500 °С (в зависимости от состава смеси). Это обеспечивает достижение частицами скоростей 600–1000 м/с.

Детонационное напыление является циклическим процессом. Устройство для напыления (рис. 3.7) представляет собой канал круглого или прямоугольного сечения, закрытый с одного конца.

В канал через специальные механизмы подается горючий газ и порошок. Для воспламенения используют запалы 3, которые расположены около закрытого торца.

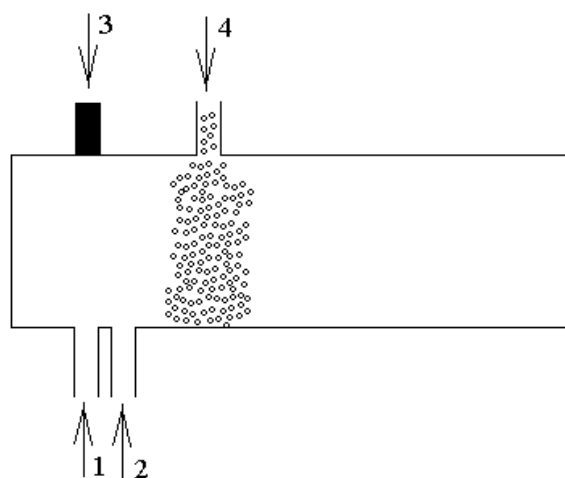


Рис. 3.7. Схема детонационного напыления:

1 – подача флегматизирующего газа (азот); 2 – подача горючей смеси;  
3 – блок инициирования взрыва; 4 – подача порошка

Рабочий цикл детонационной пушки состоит из следующих процессов:

- 1) заполнение камеры горючим газом;
- 2) дозирование и подача напыляемого порошка;
- 3) воспламенение и сгорание горючей смеси, которые приводят к возникновению детонационной волны;
- 4) формирование потока частиц;
- 5) истечение продуктов детонации за пределы канала и разряжение ударной волны;
- 6) образование на обрабатываемой поверхности единичного пятна напыления;
- 7) заполнение канала флегматизирующим газом для удаления продуктов горения (горючей смесью канал обычно заполняется после предварительной продувки, исключающей возможность воспламенения при контакте с горячими продуктами детонации).

В качестве рабочих газов используют азот, кислород, ацетилен, пропан-бутан.

Размеры и форма деталей при детонационно-газовом нанесении покрытий ограничены лишь технологическими возможностями устройств для перемещения изделий (детонационно-газовой пушки) и

размерами звукоизолированного бокса (камеры), в котором производится обработка.

Преимуществами этой технологии являются:

1) возможность получения покрытия с повышенными прочностью сцепления (10–160 МПа) и плотностью (пористостью 0,5–1 %) благодаря высокой кинетической энергии частиц напыляемого материала;

2) возможность нанесения прочносцепленных покрытий на некоторые виды подложек (сталь, никелевые сплавы и др.) без струйно-абразивной подготовки поверхности;

3) относительная простота конструкции установки.

Однако способ обладает и рядом недостатков:

1) высокий уровень шума (125–140 дБ) требует изоляции зоны обработки;

2) определенные технологические ограничения на получение покрытий из материалов, содержащих элементы, которые активно взаимодействуют с компонентами среды (высокотемпературный поток продуктов детонации сложного состава, содержащих  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$ );

3) технологические ограничения на обработку нежестких деталей, вызванные высокими импульсными давлениями при воздействии струи продуктов детонации на подложку;

4) ограничения по твердости напыляемой поверхности (не должна быть выше HRC 60).

### **3.2. Основные технологические этапы нанесения газотермических покрытий**

Технологическая схема процесса получения газотермических покрытий в зависимости от конкретных задач и технологий может содержать различное количество операций. В общем, весь цикл нанесения газотермических покрытий можно разбить на следующие этапы:

- входной контроль;
- подготовка поверхности к напылению;
- напыление основного покрытия;
- обработка изделий с газотермическими покрытиями (механическая, пропитка, термическая и др.);
- выходной контроль.

### **3.2.1. Подготовка поверхности изделия к нанесению газотермического покрытия**

Для формирования газотермического покрытия с высоким уровнем свойств необходимо проведение предварительной обработки поверхности изделия. Предварительная очистка поверхности от загрязнения повышает вероятность образования химических связей между напыляемым материалом и основой. Создание шероховатой поверхности увеличивает протяженность границы и количество мест «приваривания» между напыленным слоем и основой, а также может способствовать механическому сцеплению покрытия с основой. Все это приводит к повышению прочности сцепления напыленного материала с изделием.

К основным операциям по подготовке поверхности к напылению относятся:

- 1) механические способы очистки и создания шероховатой поверхности;
- 2) очистка и мойка деталей перед напылением;
- 3) напыление подслоя.

В табл. 3.1 приведены основные виды предварительной механической обработки изделий перед газотермическим напылением.

От чистоты поверхности изделия в значительной мере зависит качество покрытия. Наличие на поверхности грязи, окисных и масляных пленок снижает прочность сцепления напыленного материала с основой.

Загрязненные детали и заготовки перед напылением подвергают тщательной очистке. Методы очистки металлических изделий от загрязнения делятся:

- 1) на механические – смывание, оббивание, стирание и др.;
- 2) химические – травление в растворах и расплавах, омыление и др.;
- 3) коллоидно-химические – обезжиривание;
- 4) электрохимические;
- 5) ультразвуковые;
- 6) термические – огневые, прокаливание в окислительных, восстановительных и нейтральных атмосферах;
- 7) комбинированные.

При подготовке поверхности к нанесению покрытия перед травлением, нагревом, струйно-абразивной или электроискровой обработками поверхность детали обезжиривают органическими

растворителями (бензином, уайт-спиртом, ацетоном, тетрахлорэтиленом, трихлорэтиленом и другими хлорсодержащими углеводородами), моющими составами, щелочными растворами и различными эмульсиями.

Детали, работающие длительное время в масляной среде, нагревают в сушильных шкафах, в печах или газовыми горелками до 250 °С для удаления масла из пор. После чего детали обезжиривают, промывают водой и сушат.

Порошковые детали, содержащие большое количество пор, и чугунные изделия можно обрабатывать парами специальных растворов для удаления жиров, конденсата и грязи.

Таблица 3.1

Способы предварительной механической обработки поверхности изделий перед газотермическим напылением

Способ обработки	Назначение
1	2
Механические способы обработки со снятием стружки	
Предварительная механическая обработка напыляемых поверхностей различными методами	<ul style="list-style-type: none"> <li>– удаление слоя металла, пораженного коррозией;</li> <li>– удаление эксцентricности, овальности, конусности, появившихся в результате эксплуатации изделия;</li> <li>– придание заданных размеров</li> </ul>
Нарезание рваной резьбы	создание шероховатости при нанесении покрытий толщиной более 1,0 мм и при эксплуатации в условиях повышенных нагрузок
Фрезерование насечки	то же, обычно для литых изделий
Фрезерование (строгание) канавок клиновидной формы (глубина 1–2,5 мм)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– то же, для плоских поверхностей;</li> <li>– предохранительная мера при напылении покрытий с разрывом (валы со шпоночными пазами, разъемные подшипники и др.)</li> </ul>
Ручная или механизированная насечка (зубилом, шаг между канавками 2–5 мм)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– увеличение активной поверхности изделий из сталей, чугуна и цветного литья;</li> <li>– после насечки часто подвергают струйно-абразивной обработке</li> </ul>
Нарезание кольцевых канавок	создание шероховатости на конусных поверхностях
Иглофрезерование	механическая очистка поверхности простой геометрической формы

1	2
<b>Механические способы обработки без снятия стружки</b>	
Косая сетчатая накатка	создание шероховатостей на наружных цилиндрических поверхностях стальных закаленных изделий ( $HRC \leq 35$ ), работающих при высоких динамических нагрузках
Накатка резьбы	то же
Обработка методами поверхностной пластической деформации (ППД)	то же
<b>Комбинированные способы механической обработки</b>	
Нарезка полукруглой резьбы и рифление	создание шероховатостей на поверхностях вращения
Нарезка резьбы и струйная обработка абразивом	то же для деталей из легированных сталей
Обработка и нарезка резьбы	то же для деталей, работающих при высоких динамических нагрузках
Нарезка резьбы с разводкой	то же для тел вращения при необходимости очень высокой прочности сцепления слоя
<b>Обработка свободными абразивами</b>	
Вибрационная	подготовка мелких и средних деталей
Виброхимическая	то же
Центробежная	то же
Ультразвуковая	то же
Струйно-абразивная	активация напыляемых поверхностей и придание им нужной шероховатости
<b>Прочие методы</b>	
Электроискровая обработка никелевым электродом с последующей струйной абразивной обработкой	– подготовка поверхности деталей из малоуглеродистых сталей или деталей, не несущих динамические нагрузки; – при напылении толстых слоев на плоскости и поверхности вращения
Химическое травление	подготовка поверхности тонкостенных деталей
Активация подложки дуговым разрядом	локальный подогрев подложки в разряженной атмосфере
Очистка тлеющим разрядом	подготовка при нанесении покрытий в вакуумной камере

В случаях, когда напыляемый материал и основа имеют большое различие в коэффициенте термического расширения или когда недопустима предварительная механическая обработка, широко применяют напыление переходного подслоя. Подслоем (толщиной  $< 0,1$  мм) в большинстве случаев гарантирует высокие значения прочности сцепления.

Хорошее сцепление основного покрытия с материалом основы (малоуглеродистые и нержавеющие стали, чугуны, никель, магний, алюминиевые сплавы и др.) создает молибденовый подслоем. Широко применяются композиционные экзотермически реагирующие порошки системы Ni-Al, например марки ПТ-НА-01, или порошки никель-алюминиевых сплавов марок ПН70Ю30, ПН85Ю15. В качестве материалов для нанесения подслоя используют также никель-титановый сплав ПН55Т45 (в основном перед напылением керамических покрытий).

### **3.2.2. Обработка газотермических покрытий**

После газотермического напыления чаще всего размеры детали и качество поверхности не соответствуют требуемым параметрам. Поэтому часто после напыления детали с покрытиями подвергаются окончательной обработке (механической, термической и др.).

Для придания изделию необходимых размеров, для устранения шероховатости поверхности применяют резание, точение и шлифование. Некоторые виды деталей с газотермическими покрытиями подвергают сверлению, строганию, фрезерованию или обрабатывают напильником.

Для уменьшения пористости газотермические покрытия подвергаются термической обработке, пропитке при повышенной температуре, оплавлению или проплавлению. Оплавление часто проводят тем же источником, что и напыление (газовой или ионизированной струей).

Нагрев изделия с газотермическим покрытием может привести к развитию диффузии напыленного металла в материал изделия. В этом случае после окончательной обработки формируется диффузионное покрытие.

Термическая обработка напыленного слоя позволяет снизить уровень остаточных напряжений в покрытии и повысить прочность сцепления покрытия с основой.

С целью снижения пористости газотермические покрытия подвергаются пропитке или пропайке. Для уплотнения покрытий применяют пропитку жидким стеклом, жидким парафином, парафиновыми маслами, кремнийорганическими цементами и др.

Резкое повышение механических свойств может быть получено при пропитке несплошностей металлом или сплавом. Металлы или сплавы (припой), используемые для уплотнения, должны обладать достаточной прочностью и пластичностью, хорошо смачивать материал покрытия и не должны активно с ним взаимодействовать.

Изделия с покрытиями, работающие в узлах трения, пропитывают маслом в ваннах при температурах 80–100 °С в течение 5–10 часов.

### **3.2.3. Контроль качества газотермических покрытий**

Контроль качества продукции после напыления является необходимой операцией технологии, обеспечивающей надежность работы изделия. Многофакторность процесса газотермического напыления обуславливает его чувствительность к отклонениям в режиме и повышает значимость элемента контроля качества покрытий.

#### **3.2.3.1. Неразрушающие методы контроля**

Существующие методы контроля качества газотермических покрытий делятся на неразрушающие и разрушающие. К числу неразрушающих относятся контроль внешнего вида, измерение толщины и шероховатости поверхности покрытия, определение износостойкости методом царапания, сквозной пористости покрытий, нанесенных на основы из железных, медных или никелевых сплавов, а также некоторые способы оценки прочности сцепления.

*Контроль внешнего вида* осуществляют путем осмотра с целью установления наличия или отсутствия вспучивания, трещин, сколов или отслоений покрытия и сравнения цвета покрытия с эталоном. Осмотр осуществляют с помощью 10-кратной лупы ЛИ-3 или ЛИ-4 при коэффициенте естественной освещенности на поверхности изделия не менее 1,5. При освещении лампами накаливания осве-



щенность на уровне рабочего места контролера должна быть не менее 150 лк, при освещении люминесцентными лампами – не менее 300 лк.

Геометрические размеры детали с покрытием замеряют обычным измерительным инструментом (линейкой, штангенциркулем, микрометром).

*Контроль толщины покрытия.* Толщина покрытия может быть найдена как разница между поперечными размерами детали с покрытием и без него, а также прямым определением с помощью толщиномеров различных классов. Для немагнитных и слабомагнитных покрытий на ферромагнитной основе могут быть использованы магнитные и индуктивные толщиномеры. Для немагнитных и слабомагнитных металлических и неметаллических покрытий на немагнитной основе и для немагнитных металлических покрытий на диэлектрической основе применяют вихретоковые толщиномеры. Средняя погрешность измерений толщины покрытия толщиномерами составляет  $\pm 10\%$ .

*Шероховатость* покрытия в напыленном состоянии в сравнении с эталоном служит показателем соблюдения установленного технологического режима. Ее определяют с помощью профилографа-профилометра «Калибр» или аналогичными приборами.

*Износостойкость* покрытий оценивают склерометрическим методом (или испытанием на царапание при переменной нагрузке). Показателем износостойкости служит наибольшая предельная нагрузка, не вызывающая визуально обнаруживаемой царапины на поверхности покрытия.

К неразрушающим методам измерения твердости относится эквометод, который основан на измерении скорости падения и отскока специального устройства с наконечником из карбида вольфрама.

*Методы нанесения паст и смазывания.* Наиболее распространенным методом обнаружения пор в покрытии является нанесение на поверхность реактивов, дающих с основным металлом окрашенные соединения.

Чаще всего для этой цели используют железосинеродистый калий, который при взаимодействии с железом, медью и никелем образует продукты синего, красно-бурого и желтого цвета соответственно.

На изделие с покрытием накладывают фильтровальную бумагу, смоченную специальным раствором, или пасту. После выдержки в

течение 5–20 мин (в зависимости от вида покрытия) подсчитывают число цветных точек и относят их к единице поверхности.

*Ультразвуковой метод* позволяет распознавать дефекты в напыленных покрытиях (поры, трещины, местные отслоения) и осуществлять качественную оценку их адгезионной прочности.

### 3.2.3.2. Разрушающие методы контроля

Разрушающие методы контроля качества газотермических покрытий применяются преимущественно при испытании образцов-свидетелей, напыляемых одновременно с партией изделий, или образцов покрытий и опытных деталей при отработке оптимального технологического режима. К основным показателям качества газотермических покрытий, определяемых при этом, относятся прочность сцепления, пористость, износостойкость, макро- и микротвердость покрытия, стойкость к окислению и коррозии, термостойкость, теплопроводность, коэффициент термического расширения, оптические, электрофизические и другие характеристики покрытия.

*Определение прочности.* Испытания на отрыв покрытий от подложки осуществляют путем создания нормальных напряжений на границе их раздела. Этот вид испытаний подразделяется на несколько самостоятельных способов отрыва покрытия от подложки:

- 1) через специальный элемент, присоединенный к внешней поверхности покрытия;
- 2) по контуру вокруг специального элемента, выталкиваемого усилием из отверстия подложки в направлении покрытия;
- 3) в виде узкой полоски;
- 4) по контуру сквозного отверстия в подложке под воздействием давления жидкой или газовой среды;
- 5) под действием центробежных сил;
- 6) под действием сил, возникающих при ультразвуковых колебаниях образца-подложки с покрытием;
- 7) при механическом нагружении и одновременных различного рода физико-химических воздействиях на покрытие с основой;
- 8) с помощью ударных волн, которые инициируются в подложке под воздействием импульсного излучения лазера.

Испытания на сдвиг осуществляются путем создания касательных напряжений на границе раздела покрытия с подложкой. Этот вид

испытаний также подразделяется на несколько способов измерения прочности сцепления покрытия с подложкой:

1) через специальный элемент, присоединенный к внешней поверхности покрытия;

2) путем сдвига покрытия кручением специального элемента, присоединенного к внешней поверхности покрытия;

3) за счет сдвига локальных участков покрытия с помощью приложения нагрузки параллельно поверхности раздела его с подложкой через специальный нагружающий элемент, не имеющий жесткой связи с покрытием;

4) сдвигом локальных участков покрытия через матрицу с отверстиями.

*Определение пористости покрытий.* Другой характеристикой газотермических покрытий, подлежащей постоянному контролю, является пористость. Она, с одной стороны, является косвенным показателем условий напыления и может служить параметром оптимизации процесса, а с другой – непосредственно влияет на эффективность защитных свойств покрытия (стойкость изделия с покрытием к изнашиванию и коррозии), его тепло- и электропроводность, механические и другие характеристики.

Общепринятой методикой определения пористости является гидростатическое взвешивание. Однако особенности структуры напыленных покрытий, а также малые размеры образцов приводят к большой погрешности результатов при определении по этой методике (100 % и более). В связи с этим используют модифицированный вариант гидростатического взвешивания, обеспечивающий снижение ошибки с 25–150 до 5–20 %. Повышение точности измерения достигается главным образом за счет применения для подвески проволоки диаметром 0,03–0,1 мм (медной или платиновой) и многократным взвешиванием образца, насыщенного жидкостью, через контролируемые интервалы времени (15–30 с). Последний прием позволяет устранить ошибку, связанную с испарением жидкости с поверхности образца во время взвешивания. Истинное значение массы образца, насыщенного жидкостью, находят экстраполяцией кривой ее зависимости от времени к нулевому моменту времени. Пористость покрытия по данной методике может быть определена и непосредственно на подложке.

Для оценки возможной стойкости к изнашиванию используют результаты определения микротвердости покрытия, микротвердости

по Виккерсу, по Бринеллю или по Роквеллу. К стандартным методикам прямого определения износостойкости относится методика оценки изнашивания при трении о закрепленные абразивные частицы. Зарубежными фирмами для получения показателя износостойкости покрытий широко используется установка, где стандартный абразив (кварцевый песок) протирается по площади покрытия с помощью эластичного резинового колеса.

При определении жаростойкости образцов (или деталей) с газотермическими покрытиями руководствуются ГОСТ 6130–71 и ГОСТ 21910–76, при испытаниях на атмосферную коррозию – ГОСТ 17332–71 и ГОСТ 9.902–85.

### **3.3. Структура и свойства газотермических покрытий**

#### **3.3.1. Структура газотермических покрытий**

Формирование напыленного материала происходит в ходе постепенного наложения друг на друга отдельных, с высокой скоростью затвердевающих частиц, т. е. путем последовательного послойного роста покрытия (рис. 3.8). Напыленные слои обычно формируют частицы размером 10...150 мкм (в отдельных случаях 1–2 мкм), которые могут иметь различную скорость и агрегатное состояние. Поэтому материал покрытия характеризуется высокой степенью неоднородности, слоистым строением и высокой пористостью.

Соударение частицы с твердой подложкой сопровождается сильной деформацией последней. Процессы удара и деформации происходят одновременно с затвердеванием частицы. Установлено, что даже при максимальной производительности напыления покрытие формируется из затвердевших частиц и имеет характерную чешуйчатую структуру.

Формирование газотермических покрытий происходит многостадийно. Первая стадия формирования напыляемого материала представляет собой сближение частицы и подложки до расстояния межатомного взаимодействия. На второй стадии образуется химическая связь между атомами в результате обмена электронами. На третьей стадии происходит объемное взаимодействие, которое лимитируется временем поддержания в зоне контакта высоких

температур. Химические и тепловые процессы, происходящие на всех трех стадиях взаимодействия частицы с подложкой или напыленным слоем, определяют уровень сцепления материала покрытия с основой.

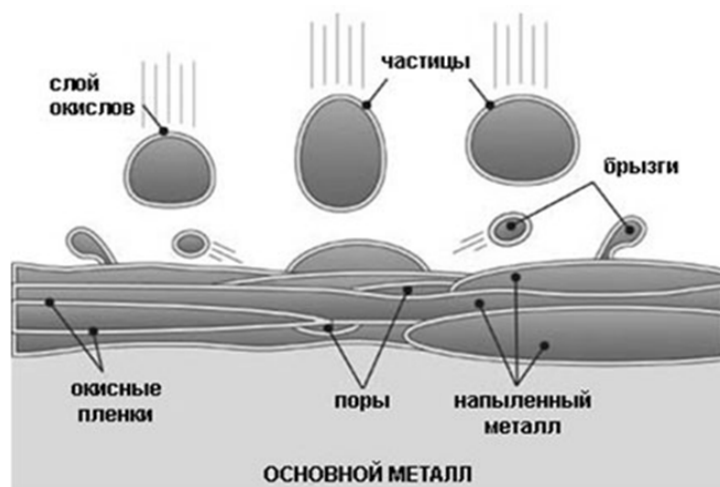


Рис. 3.8. Схема формирования газотермического покрытия

Структура многослойного покрытия значительно сложнее структуры компактного материала. При формировании покрытия имеют место два типа взаимодействия: адгезионное – между напыляемым материалом и поверхностью подложки и когезионное – между напыляемыми частицами.

Напыляемый материал, если он имеет кристаллическое строение, состоит из структурных элементов – зерно, частица, слой. С помощью оптического микроскопа можно наблюдать два типа границ – между слоями покрытия и между покрытием и основой.

Из-за высоких скоростей кристаллизации в газотермических покрытиях можно получить области с аморфной структурой.

На поверхности подложки или напыленного слоя в промежутках времени между последовательными проходами происходит адсорбция газов и осаждение пылевидной фракции. При постепенной укладке деформированных частиц на стыках между ними образуются микропустоты, заполненные газами. Следует отметить, что кислород, содержащийся в покрытиях, значительно повышает значения микротвердости напыленного материала. Поры, заполненные газами, и конденсат отрицательно сказываются на распределении и уровне остаточных напряжений в покрытиях.

Существуют два типа структуры газотермических покрытий, которые определяют механические свойства напыленного материала.

В процессе плазменного напыления могут сформироваться слои с нерасплавленными (вторично затвердевшими) частицами и слои из расплавленных частиц. В последнем случае структура покрытия носит слоистый характер. Тип структуры плазменного покрытия определяется термокинетическими характеристиками процесса напыления.

### **3.3.2. Факторы, влияющие на структуру и свойства газотермических покрытий**

Процессы получения газотермических покрытий делятся на два основных этапа: 1) формирование потока напыляемых частиц и предварительная активация поверхности подложки; 2) формирование газотермического покрытия. Каждый из этих этапов характеризуется рядом физико-химических явлений, вносящих определенный вклад в механизм формирования покрытия. Условия формирования покрытий прежде всего определяются состоянием напыляемых частиц (размером, агрегатным состоянием и др.) и поверхности подложки (ее температурой, окисленностью и др.) в момент соударения. В то же время состояние частиц напыляемого материала во многом определяется технологическими условиями напыления (составом и энергией газовой атмосферы, скоростью струи и др.).

Частицы исходного материала подвергаются различным превращениям, в том числе и за счет взаимодействия с активной окружающей средой, поэтому свойства покрытий отличаются от свойств исходного материала. Например, содержание кислорода и азота в покрытиях может достигать десятых долей процента и более; при формировании покрытия на подложке (изделии) в нем образуются поры; пластичность у напыленного металла ниже, чем у исходного; прочность напыленного материала обычно в 5–10 раз ниже прочности исходного компактного материала; изменяются фазовый состав, теплопроводность и электрическая проводимость напыленного материала и др. Свойства покрытий зависят от технологических параметров процесса, что позволяет регулировать эти свойства в широких пределах.

Наиболее общими факторами, определяющими свойства газотермических покрытий, являются:

1) пониженная прочность сцепления на границах между частицами и слоями покрытия, нанесенными за один проход, обусловленная неполным схватыванием, а также повышенным содержанием оксидов, пор и других включений в пограничных областях;

2) пористость, возникающая в результате газовыделения и кристаллизации частиц с высокими скоростями, а также выплеска материала покрытия при ударе частиц о подложку;

3) структура напыленного материала, обусловленная фазовыми превращениями и появлением пересыщенных растворов и нестехиометрических составляющих, часто с присутствием большой доли аморфной фазы в результате химико-термического воздействия струи горячего газа или плазмы и закалки перегретых расплавов;

4) внутренние напряжения во всем объеме напыленного материала и в объеме каждой частицы.

Для получения достаточно равномерного по толщине покрытия необходимо обеспечить относительное перемещение детали и устройства газотермического напыления по заданной траектории с определенной скоростью. Покрытие, нанесенное на неподвижную плоскость, имеет форму горки с распределением материала по толщине, близким к закону Гаусса. Соотношение скоростей линейного перемещения горелки (или плазмотрона) и вращения детали определяет степень волнистости напыленного слоя.

Качество газотермического покрытия зависит от многих постоянных и переменных факторов. Их количество, по оценкам различных исследователей, составляет от 20 до 60. Поэтому в зависимости от свойств напыляемого материала, а также материала основы и формы изделия технологический режим в каждом конкретном случае обычно подбирают экспериментально.

При выборе режима также учитывают технико-экономические показатели процесса. Экономичность процесса оценивают эффективностью использования энергии и напыляемого материала, а также производительностью.

### **3.4. Применение газотермических покрытий**

#### **3.4.1. Материалы для газотермического напыления**

Для получения покрытий методами газотермического напыления используют материалы в виде порошков, проволоки, стержней (прутков) и гибких шнуров (порошковая проволока) (рис. 3.3).

Основным видом материалов для газотермического напыления являются порошки. Для обеспечения равномерной подачи и хороших аэродинамических показателей порошка используют в основном частицы сферической (или сфероидизированной) формы. Для предот-

вращения активного выгорания напыляемого материала используют фракцию не менее 10 мкм. Средний диаметр частиц порошков для газотермического напыления и широта диапазона используемых фракций зависит от технологии напыления и требуемых свойств покрытий. Например, порошки никелевых самофлюсующихся сплавов при газопламенном напылении имеют фракционный состав 36...106 мкм или 45...125 мкм (в зависимости от типа горелки), а при плазменном напылении – 15...53 мкм.

Порошки для газотермического напыления можно разделить на классы: 1) по типу строения частиц; 2) по характеру поведения при напылении; 3) по методам получения; 4) по назначению.

По типу строения частиц различают однородные порошки различных материалов (металлов, сплавов, соединений) и гетерогенные композиционные (плакированные и конгломератные) (рис. 3.9). Плакированная частица композиционного порошка состоит из исходной однородной частицы и поверхностного слоя (покрытия) из другого материала. Частицы композиционных конгломератных порошков состоят из отдельных однородных частиц разнородных материалов.

По характеру поведения частиц при напылении порошки делятся на реагирующие при нагреве и термонеутральные. К первому типу относятся композиционные порошки, при напылении которых происходит синтез новых соединений из веществ исходного. При этом кристаллизация на подложке сопровождается значительным экзотермическим эффектом, что положительно влияет на адгезию напыленного материала. К реагирующим порошкам относят только композиционные структуры.

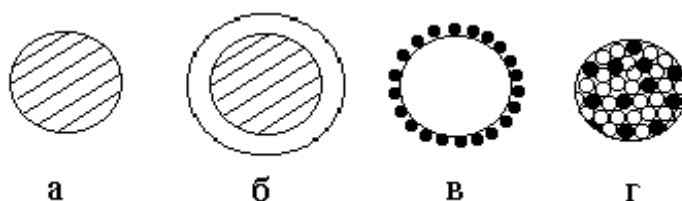


Рис. 3.9. Основные типы порошков для газотермического напыления:  
*а* – однородный; *б* – композиционный плакированный;  
*в, г* – композиционные конгломератные

В случае термонеутральных материалов не происходит значительных изменений состава газотермического покрытия по сравнению с исходным порошком (процессы окисления и реакции с газами не учитываются). К термонеутральным относятся все однородные и



некоторые композиционные порошки. В табл. 3.2 приведены примеры терморреагирующих и термонеutralных композиционных порошков.

Таблица 3.2

Классификация композиционных порошков по характеру поведения при напылении

Тип состава	Примеры порошков
<b>Терморреагирующие композиции</b>	
Интерметаллические	(Ni)-(Al); (Ni)-(Ti); (Co)-(Al); (NiP)-(Al); (NiCr)-(Al) и др.
Керметные	(Al)-(NiO); (Al)-(MoO <sub>3</sub> ); (Al)-(WO <sub>3</sub> ) и др.
Металл – тугоплавкое соединение	(Ti)-(Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ); (Ti)-(SiC); (Ti)-(B <sub>4</sub> C); (Zr)-(Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ); (Cr)-(SiC) и др.
<b>Термонеutralные композиции</b>	
Керамические и керметные	(SiO <sub>2</sub> )-(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ); (TiO <sub>2</sub> )-(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ); (Ni)-(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ); (Ni)-(ZrO <sub>2</sub> ); (Cu)-(ZrO <sub>2</sub> ); (Ni)-(MgO) и др.
Металл – тугоплавкое соединение	(Co)-(WC); (Ni)-(WC); (Ni)-(Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ); (Ni)-(TiB <sub>2</sub> ); (Cu)-(SiC); (Ni)-(TiC) и др.
Металл – твердая смазка	(Ni)-(графит); (Ni)-(CaF <sub>2</sub> ); (Cu)-(MoS <sub>2</sub> ) и др.
Прочие	(Ni)-(алмаз); (Cu)-(алмаз) и др.

Порошковые материалы для газотермического напыления могут быть получены прямым способом (непосредственное получение частиц порошка) и вторичным (изменение исходной структуры порошков различными способами).

К первой категории способов относятся следующие: распыление расплава; распыление проволоки плазменной струей; механическое измельчение слитка; интеркристаллитная коррозия слитка; твердофазное восстановление оксидов газообразным или твердым восстановителем; металлокерамическое восстановление оксидов; синтез из элементов; высокотемпературный самораспространяющийся синтез (метод СВС); гальваническое и газофазное осаждение с последующим измельчением осадка; гранулирование исходных порошков и др.

Ко второй группе относятся такие способы: термическое оксидирование; плакирование (химическое, гальваническое, парофазное и др.); диффузионное насыщение порошка и др.

### 3.4.2. Газотермические покрытия из порошковых материалов

Порошковые материалы являются самыми распространенными в практике газотермического напыления. Порошки позволяют формировать покрытия с широким спектром свойств и различного назначения – износостойкие, коррозионно-стойкие, покрытия для восстановления нарушенной геометрии деталей, декоративные и другие.

Для систематизации сведений о практическом применении порошковых материалов для газотермического напыления необходимо учитывать большое количество информации: природу материала (химический и гранулометрический составы, метод получения порошка), описание способов напыления покрытий, особенности технологических режимов напыления и оборудования, свойства покрытий и т. п. В табл. 3.3 приведены некоторые примеры применения порошковых материалов для газотермического напыления.

#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. В чем суть газотермического способа нанесения покрытий? Перечислите методы газотермического напыления.
2. В чем достоинства и недостатки газопламенного метода напыления?
3. В чем достоинства и недостатки плазменного способа нанесения покрытий?
4. В чем достоинства и недостатки детонационного напыления?
5. Какую структуру имеют газотермические покрытия?
6. Перечислите основные свойства газотермических покрытий.
7. Какую предварительную обработку проходят детали перед газотермическим напылением?
8. Какие классы порошковых материалов используются для газотермического напыления?
9. Что такое терморреагирующие порошки? Приведите примеры терморреагирующих композиций.
10. В чем основные отличия газотермических покрытий от диффузионных?

## Примеры применения газотермических покрытий

Материал покрытия	Основные методы нанесения покрытия	Толщина покрытия, мм	Применение покрытий
1	2	3	4
<b>Покрытия из чистых металлов</b>			
Алюминий	Плазменный, газопламенный, детонационный	0,02...0,6	<p><b>Коррозионно-стойкие покрытия:</b> стальные конструкции, работающие при комнатной и повышенных температурах в среде сернистых газов; металлические опоры линий электропередач на железных дорогах; вагонетки для угольных шахт.</p> <p><b>Жаро- и эрозионностойкие покрытия:</b> системы сжигания каменного угля (<math>T \leq 871 \text{ }^\circ\text{C}</math>), жаростойкие покрытия (допустимая рабочая температура <math>600\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}</math>).</p> <p><b>Электропроводящие покрытия:</b> заземление для ведущих мостов локомотивов; электрические контакты конденсаторов; разрядки воспламенителей; приборные кабины; ракетные системы.</p> <p>Покрытия для восстановления и ремонта деталей (исправление брака механической обработки, заполнение раковин в отливках)</p>
Титан	Плазменный	0,01...1	<p><b>Коррозионно-стойкие покрытия:</b> химическое оборудование; сосуды для растворов соляной кислоты.</p> <p><b>Электропроводящие покрытия:</b> токопроводящие дорожки толсто-пленочных электронных схем</p>

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
Хром	Плазменный	0,01...0,8	<p><b>Износостойкие покрытия:</b> поршневые кольца автомобилей; лентопротяжные механизмы аппаратуры магнитной видеозаписи.</p> <p><b>Жаростойкие покрытия:</b> установки, работающие при <math>T \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}</math>.</p> <p><b>Электропроводящие покрытия:</b> электрические контакты керамико-механических электронагревателей; токопроводящие дорожки толстопленочных электронных схем</p>
Никель	Плазменный, газопламенный, детонационный	0,05...0,7	<p><b>Износостойкие покрытия:</b> детали из алюминия и его сплавов.</p> <p><b>Коррозионно-стойкие покрытия:</b> подслои для керамических покрытий.</p> <p><b>Покрытия для восстановления и ремонта деталей</b> из никеля, цилиндров пневмопроводов.</p> <p><b>Электропроводящие покрытия:</b> токопроводящие дорожки толстопленочных электронных микросхем</p>
Медь	Плазменный, газопламенный	0,01...4	<p><b>Электропроводящие покрытия:</b> заземление ведущих мотов локомотивов; электрические контакты конденсаторов; разрядники воспламенителей; приборные кабины; ракетные системы; токопроводящие дорожки толстопленочных электронных микросхем; пассивные элементы микроэлектронники.</p> <p><b>Антифрикционные покрытия:</b> детали лентопротяжных механизмов узлов аппаратуры для магнитной записи</p>

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
Цинк	Газопламенный	0,04...0,2	<b>Коррозионно-стойкие покрытия:</b> для защиты стали в воздушной среде, в пресной воде: стальные конструкции мостов; шлюзы; корпуса судов; резервуары для хранения воды; трубопроводы; насосы. <b>Электропроводящие покрытия:</b> экранирование корпуса пульта управления из полиуретана
Тантал	Плазменный	0,01...0,02	<b>Коррозионно-стойкие, жаропрочные покрытия:</b> ракетные двигатели; валы мешалок химических реакторов; клапанные шпинделя. <b>Электропроводящие покрытия:</b> токопроводящие дорожки электронных микросхем
Бериллий	Плазменный	$\leq 0,2$	Покрытия в термоядерных реакторах типа Токамак
Кремний	Плазменный	–	<b>Жаростойкие покрытия:</b> детали из графита
Железо	Плазменный	–	Магнитные покрытия
Вольфрам	Плазменный	0,04...7	<b>Жаропрочные покрытия:</b> ракетные сопла; теплообменные переключатели; сальники в газотурбинных двигателях. <b>Покрытия, стойкие к искровой эрозии:</b> валки регистрирующих приборов; электроды разрядников. Теплостойкие покрытия. <b>Покрытия, стойкие к коррозии в расплавах меди и цинка</b>

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
Молибден	Плазменный, газопламенный	0,05...0,75	<p><b>Покрyтия с высокой прочностью сцепления</b> с различными материалами: подслои.</p> <p><b>Износостойкие и коррозионно-стойкие покрyтия:</b> скользящие и ходовые посадки в гидравлических механизмах; поршневые кольца двигателей внутреннего сгорания; конус зубчатой передачи; отверстия в газовых двигателях; изнашивающиеся фланцевые соединения на корпусах насосов; переключающие вилки передач; части поршней; конические соединительные подшипники; направляющие станин станков; части двигателей магнитофонов; устройство подачи бумаги в печатающем блоке ЭВМ; пластмассовые звенья ленточного транспортера; подшипники скольжения; дисковые тормоза; подшипники, работающие без смазки; детали самолетов; валы роторов турбин из титановых сплавов.</p> <p><b>Покрyтия, стойкие в расплавах</b> чугуна, стали, меди: изложницы, фурмы.</p> <p><b>Покрyтия, устойчивые к эрозии</b>, вызванной электрической дугой: электроды.</p> <p>Покрyтия для восстановления размеров и ремонта деталей</p>
<b>Покрyтия из сплавов</b>			
Никелевые сплавы	Плазменный, газопламенный	–	<p>Износостойкие покрyтия.</p> <p><i>NiCrBSi</i>: валы и опорные цапфы (антизадирные покрyтия); уплотнения для подшипников сельскохозяйственных машин; формы в стальной промышленности; детали конвейеров и станков холодной прокатки; фурмы доменных печей;</p>

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
			<p>подшипники скольжения; гребные валы судов; детали судов, работающих на мелководье (загрязнение илом и песком); штамповочный инструмент для прессования; опорные диски и нажимные элементы для подвагонных тележек электровозов и др.</p> <p><b>Коррозионно-стойкие, теплозащитные и жаростойкие покрытия</b></p> <p><i>NiCr</i>: выхлопные трубы; головки поршней; внутренние поверхности вращающихся обжиговых печей; приспособления для пайки; стержни выхлопных клапанов; ванны для цианирования; ящики для цементации; теплостойкие покрытия (<math>T = 900 \dots 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}</math> при отсутствии соединений серы).</p> <p><i>NiCrSi</i>, <i>NiCrBSi</i>: стенки камер сгорания паровых котлов; конечники газовых горелок; детали химического оборудования; детали газовых турбин; детали вентиляции на сталелитейных и химических производствах и др.</p> <p><i>NiAl</i>: покрытия для труб в теплообменниках, бойлерных и нефтехимических установках; покрытия, стойкие к действию щелочей.</p> <p><i>NiCoCrAlY</i>: детали компрессоров в транспортных самолетах; лопатки турбин.</p> <p><i>NiCrAlY</i>: уплотнения и лопатки газовых турбин.</p> <p><i>NiCrMoBSi</i>: кожухи смесителей в химической промышленности</p>

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
Титановые сплавы	Плазменный	$\leq 0,5$	<p><i>NiCrMo</i>: кожух вентиляторов установок для сжигания твердых веществ и химикатов; шнековые и приводные валы.</p> <p><i>NiTi</i>: покрытия, стойкие к действию щелочных и некоторых кислотных растворов.</p> <p><b>Покрытия для ремонта и восстановления деталей.</b></p> <p><b>Покрытия с высокой прочностью сцепления.</b> Сплавы NiAl и NiCr используются в качестве подслоя перед нанесением основного покрытия.</p> <p>Режущие покрытия (саморегулирование зазоров сопрягаемых деталей). <b>NiAl и NiCrAl</b></p>
Титановые сплавы	Плазменный	$\leq 0,5$	<p><i>TiAl</i>: жаростойкие покрытия.</p> <p><i>TiNi</i>: износ- и коррозионно-стойкие покрытия (теплообменное оборудование, защитные втулки, плунжеры, посадочные места валов и др.)</p> <p><b>Покрытия для ремонта и восстановления титановых деталей</b></p>
Стали, чугуны, сплавы железа	Плазменный, газопламенный	0,01...4	<p>Износостойкие покрытия.</p> <p><i>Нержавеющая сталь</i>: покрытия, устойчивые к кавитации – кольца, лопасти и сопла гидравлических турбин, втулки цилиндров дизелей; покрытия, устойчивые к абразивному изнашиванию при <math>T \leq 540 \text{ }^{\circ}\text{C}</math> – вытяжные вентиляторы, гидротурбинные клапаны, пылесборники и др.; валы полиграфического оборудования; гнезда подшипников и сальников роторов компрессоров; печатные цилиндры печатных машин</p>



Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
Медные сплавы	Плазменный, газопламенный, детонационный	0, 1...2,5	<p><i>Низкоуглеродистые стали</i>: опорные поверхности подшипников из углеродистых сталей.</p> <p><i>Легированные стали</i>: тормозные диски из алюминия; шейки валов мешалок; подшипники и сальники и др.</p> <p><i>Чугуны</i>: подшипники, стойкие к абразивному изнашиванию и схватыванию в паре трения с алюминием.</p> <p><b>Износ- и коррозионно-стойкие покрытия.</b></p> <p><i>Нержавеющие стали</i>: насосные штанги нефтяных скважин; оборудование химической промышленности; детали судового оборудования и др.</p> <p><i>FeCr, FeCrAl</i>: уплотнения газовых турбин.</p> <p>Жаростойкие покрытия.</p> <p><i>Ферросилиций</i>: щелевые радиационные рекуператоры.</p> <p><i>Феррохром</i>: внутренние стенки камер сгорания.</p> <p><b>Покрытия для ремонта и восстановления деталей</b></p>
Медные сплавы	Плазменный, газопламенный, детонационный	0, 1...2,5	<p><b>Износостойкие и антифрикционные покрытия.</b></p> <p><i>SiAl</i>: детали насосов; подшипники; бронзовые отливки; плунжеры; втулки для валов якорей; вставные стержни клапанов; детали шасси самолетов; покрытия с абразивными включениями (баббитовые вкладыши, цилиндры гидравлических прессов, вкладыши упорных подшипников и др.); покрытия, стойкие к изнашиванию твердыми поверхностями при низких температурах.</p> <p><i>SiAl, CuNi с пропиткой</i>: покрытия, стойкие к кавитации</p>

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
			<p><i>CuAl</i>, <i>CuNi</i> без пропитки, <i>CuNiIn</i>: покрытия, стойкие к фреттинг-коррозии при низких температурах.</p> <p><i>CuNiIn</i>: контактные поверхности лопастей вентиляторов и роторных дисков.</p> <p><i>Свинцовистые бронзы</i>: высокоскоростные подшипники.</p> <p><i>Бронзы</i>: подшипники, поршни авиационных двигателей.</p> <p><i>Бронзы, латунь</i>: скользящие поверхности с минимумом смазки.</p> <p><b>Коррозионно-стойкие покрытия.</b></p> <p><i>Бронзы</i>: защита от морской воды, химическое оборудование.</p> <p><b>Покрытия с высокой прочностью сцепления.</b> Сплав <i>CuAl</i> используют в качестве подслоя перед нанесением основного покрытия.</p> <p><b>Режущие покрытия</b></p> <p><i>CuZnAg</i>: корпус компрессора авиационного двигателя.</p> <p><i>CuNiIn</i>: покрытия с контролируемой пористостью (обеспечивают удержание смазки)</p>
<b>Покрытия из твердых фаз</b>			
Бориды	Плазменный	–	<p>Применяются в качестве износостойких и стойких к воздействию расплавленных металлов покрытий для защиты литейных желобов, футеровки тиглей, камер для испарения алюминия, сопел для распыления расплавленных металлов и т. п.</p> <p>Диборид титана <math>TiB_2</math>: для защиты стенок реактора синтеза; внутренних деталей резервуаров высокого давления. Толщина 0,1–0,86 мм.</p> <p>Диборид хрома <math>CrB_2</math>: для защиты подшипников, работающих в вакууме, металлорежущих инструментов. Толщина 0,4–0,5 мм</p>

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
			<p>Борид вольфрама <math>W_2B_5</math> для защиты систем сжигания жидкого и пылевидного топлива. Толщина 0,34–1,4 мм</p>
Оксид кремния	Плазменный	–	<p><b>Износостойкие покрытия</b> в текстильном машиностроении; электрод ротора распределения системы зажигания двигателей внутреннего сгорания</p>
Карбиды	Плазменный	–	<p>Карбид титана TiC: получают твердые, коррозионно- и износостойкие покрытия для защиты поверхностей оборудования в химической промышленности; подшипников, работающих в вакууме; металлорежущих инструментов; осевых подшипников, работающих в газовой среде. Толщина 0,1–1,56 мм.                      Карбид хрома <math>Cr_3C_2</math>: покрытия для защиты от износа, коррозии, эрозии лопаток турбин, средних скрепных бандажных лопаток вентилятора или компрессора, лопастей воздушного винта; втулок подшипников.                      Карбид вольфрама WC: для защиты от абразивного износа и коррозии валов гребных винтов; осей якоря электродвигателей; втулок; валов стабилизаторов. Толщина 0,1–0,2 мм</p>
Оксид титана	Плазменный	–	<p><b>Износостойкие покрытия:</b> нитеводители; покрытия, стойкие к изнашиванию твердыми поверхностями при низких температурах.  <b>Жаростойкие покрытия</b></p>

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
Оксид алюминия	Плазменный, газопламенный, детонационный	0,3...1,2	<p><b>Износостойкие покрытия:</b> оборудование для текстильной промышленности; автомобилестроение, авиастроение, космическая техника; прижимные валы в бумажной промышленности; защита от износа при высоких скоростях скольжения; плунжеры и контактные уплотнительные кольца; узлы лентопротяжных механизмов видеомагнитофонов; колеса, поршни, оси насосов, уплотнения валов.</p> <p><b>Коррозионно-стойкие покрытия:</b> литейные формы; уплотнительные и насосные муфты водяной системы реактора; теплообменное оборудование; внутренние поверхности газогенераторов, работающих в атмосфере газификации угля; защита стали от разрушения при нагреве до 1000 °С.</p> <p><b>Электроизоляционные покрытия:</b> изоляция нагревательных труб, паяльников; конденсаторы; тензорезисторы; изоляция обмоток генераторов самолетов; сердечники, соленоиды, изолирующие прокладки.</p> <p><b>Теплозащитные покрытия.</b> Покрытия, стойкие к эрозии, окислению: защита от эрозии при температуре выше 843 °С; теплозащитные покрытия индукторов, камер сгорания реактивных двигателей; тепловые изоляторы; защита графитовых электродов от окисления.</p> <p><b>Терморегулирующие покрытия</b> на космических летательных аппаратах, газгольдерах</p>

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
Оксид хрома	Плазменный, газопламенный, детонационный	–	<p><b>Износостойкие покрытия:</b> детали насосов, турбин, втулки колечатого вала; подшипники; уплотнения; нитеводители в текстильной промышленности; волоки станков для волочения проволоки; покрытия, стойкие к изнашиванию абразивными частицами при низких температурах; покрытия, стойкие к кавитации.</p> <p><b>Коррозионно-стойкие покрытия:</b> кольца химических насосов, валы мешалок; защитные покрытия графитовых сопел.</p> <p><b>Жаростойкие покрытия</b></p>
<b>Покрyтия из композиционных порошков</b>			
Конгломерированные	Плазменный, газопламенный	–	<p><b>(Al)-(Ni), (Al)-(NiCrBSi): Al конгломерированный – оболочка; Ni или NiCrBSi – ядро</b></p> <p>Износостойкие покрытия.</p> <p><b>(Al)-(NiCr)</b></p> <p>Жаростойкие покрытия используются для восстановления деталей из жаропрочных сплавов.</p> <p><b>(TiC)-(Cr), (TaC)-(Cr), (NbC)-(Cr): TiC, TaC, NbC конгломерированные – оболочка; Cr – ядро</b></p> <p>Износостойкие покрытия используются в условиях высокой температуры износа и окислительной атмосферы на деталях металлургического и энергетического оборудования</p>

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
			<p><b>Композиционные конгломерированные порошки из оксидов с керамическими флюсами</b>  <b>(TiO<sub>2</sub>)-(MgO)</b> – твердое, плотное, износостойкое, термостойкое покрытие; используется в космической технике.  <b>(Li<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· CoO)-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> – износ- и коррозионно-стойкое покрытие, используется как уплотнение насосов, валов насосов, плунжеров и сальников, как внешняя поверхность рубашки цилиндров двигателей.                      Применяется как покрытие в электрических изоляторах (регуляторы напряжения, генераторы, реле, конденсаторы, разъединители).  <b>(Ni)-[(Al)-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]</b>; <b>Ni – оболочка; (Al)-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) плакированный – ядро</b>                      Покрытия с высокой прочностью сцепления</p>
Плакированные	Плазменный, газопламенный	–	<p><b>(B)-(MoSi): B – оболочка; MoSi – ядро</b>                      Покрытия термо- и жаростойкие при температурах выше 1200...1300 °С.  <b>(Al)-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (Al)-(ZrO<sub>2</sub>), (Al)-(WC): Al – оболочка; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WC – ядро</b>                      Покрытия используются для создания промежуточного слоя в трехслойном плазменном теплоизоляционном покрытии на поверхности сплава АК-4. Покрытия из порошка <b>(Al)-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> предназначены для защиты от износа и коррозии</p>

### Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
			<p><b>(Co)-(WC): Co – оболочка; WC – ядро</b>  Покрyтия применяются для защиты бурового оборудования, а также при перекачке эрозийных или коррозионных жидкостей (подшипники скольжения, детали насосов и др.); деталей газотурбинных двигателей (уплотнения, роторов компрессоров, лопаток и др.); деталей авиационных двигателей; деталей нефтяных насосов; штампов; деталей тормозных барабанов; деталей двигателей внутреннего сгорания и др.</p> <p><b>(Ni)-(графит): Ni – оболочка; графит – ядро</b>  Истираемые, стойкие к эрозии и окислению, термостойкие покрыва.</p> <p><b>(Ni)-(Al): Ni – оболочка; Al – ядро</b>  Покрyтия предназначены в основном для нанесения подслоя, а также для защиты от износа и коррозии. Применяют для защиты поверхностей деталей: оборудования в текстильной промышленности; газотурбинных двигателей; теплообменников; нефтехимических установок; высокотемпературных тиглей; авиационных двигателей; коленчатых валов и др.</p> <p>Покрyтия используют для восстановления деталей из углеродистых легкообрабатываемых сталей (опорные подшипники, зубчатые колеса и др.); из труднообрабатываемых сталей; из нержавеющей сталей (исправление брака); из никелевых, кобальтовых, алюминиевых и магниевых сплавов (исправление брака)</p>

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
			<p><b>(Ni)-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): Ni – оболочка; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ядро</b>                      Жаростойкие покрытия.  <b>(Ni)-(Ti): Ni – оболочка; Ti – ядро</b>                      Износостойкие покрытия.  <b>(Ni)-(WC): Ni – оболочка; WC – ядро</b>                      Износостойкие покрытия</p>
<b>Покрyтия из механических смесей порошков</b>			
Механические смеси	Плазменный	–	<p><b>CoMoCrSi + Ag + CaF<sub>2</sub></b>                      Износостойкие, самосмазывающиеся при криогенных и высоких (900 °С) температурах. Используются в подшипниках скольжения.  <b>NiCrBSi + WC</b>                      Самофлюсующиеся износ-, коррозионно-стойкие, теплопроводные покрытия. Используются для защиты от электрохимической коррозии и морской воды.  <b>Конгломерированный (Al)-(Ni) + порошки карбидов</b>                      Износостойкие покрытия с высокой прочностью сцепления.  <b>Плакированный (Ni)-(Al) + конгломерированный (Al)-(Ni) + сложные оксиды</b>                      Покрyтия теплоизоляционные, устойчивые к термоциклам, эрозии и окислению.  <b>TiC + NiCr + Mo.</b>                      Покрyтия износостойкие при высоких скоростях и повышенном давлении, с отличной обрабатываемостью, устойчивые к воздействию абразива.</p>



Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
			Наносятся на поверхности скользящие поршневых колец или гильз двигателей внутреннего сгорания. <b>Карбиды ниобия или переходные металлы (Co, Mo, Ni, Cr)</b> Износостойкие покрытия
<b>Покрывтия из органических материалов</b>			
Нейлон	–	1,5	Выпускной глушитель для подводной лодки
90 % поливинил-бутираль + 10 % графит	–	–	Герметизация изделий, заделка раковин, выравнивание поверхности (кабины автомобилей, детали оперения) от следов сварных швов, вмятин и других дефектов
Пентапласт	Плазменный, газопламенный	0,4...0,6	Трубы, мешалки, реакторы химического оборудования
Фторопласт	Плазменный, газопламенный	0,4...0,6	Уплотнительные линзы трубопроводов в установках синтеза метанола
Эпоксид	Газопламенный	–	Восстановление изношенных посадочных мест неподвижных подшипников, мест посадки колец для уплотнения валов (кулачковые валы топливных насосов); валы передачи, полуоси заднего моста, ведущие валы коробки передач, коленчатые валы, поворотные цапфы
Этилвинилацетат	–	–	Бетонные коллекторы, работающие в условиях шельфа; опоры морских нефтяных платформ, работающих в условиях северных морей

## 4. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

### 4.1. Физико-химические свойства и функциональное назначение гальванических покрытий

Среди большого разнообразия методов нанесения покрытий одним из самых распространенных является электрохимический (электролитический или гальванический) способ осаждения металлов и сплавов. По приблизительным оценкам общая площадь ежегодно наносимых электролитических покрытий достигает 1 млрд м<sup>2</sup>.

Области применения электролитических покрытий определяются огромным разнообразием физико-химических свойств осадков и возможностью их регулирования в процессе электролиза. Специфические свойства электролитических покрытий определяются высокой дисперсностью и дефектностью структуры, наличием текстуры и метастабильных фаз, присутствием примесей и значительным уровнем остаточных напряжений.

Широкое использование гальванического способа нанесения покрытий на практике обусловлено:

- сравнительной простотой процесса электроосаждения;
- низкой себестоимостью;
- доступностью контроля и автоматизации;
- практически неограниченными возможностями варьирования свойств покрытий, толщины и состава осаждаемого сплава;
- возможностью удаления и реставрации покрытий;
- возможностью точечного или местного нанесения и наращивания слоя определенной толщины, осаждения покрытий на детали различной конфигурации, а также получением композиционных, аморфных, нанокристаллических покрытий.

Нанесение покрытий с оптимальными для каждого конкретного случая функциональными характеристиками требует четких и по возможности наиболее полных представлений о структуре металла основы и осаждаемого металла. Это является связующим звеном между выбранными условиями осаждения и свойствами получаемых покрытий. Без глубоких знаний внутреннего строения покрытий и природы происходящих структурно-фазовых превращений при их получении в послеэлектролизный период и при термической обработке в необходимых случаях невозможно целенаправленное управление свойствами поверхностных слоев.

Электрохимическим способом можно получить покрытия сплавами, которые нельзя получить другими способами (металлургическим или термическим путем).

Широко распространены покрытия, предназначенные для повышения сопротивления поверхности металлических изделий износу (хром, железо), для защиты металлов от коррозии (цинк, кадмий, олово, никель, свинец и др.), для декоративной отделки поверхности (никель, хром, золото, серебро), для придания поверхности изделий высокого коэффициента отражения (серебро, хром, кадмий), для защиты отдельных участков поверхности стальных изделий от цементации (медь). При нанесении покрытий из металлов с высокой температурой плавления (W, Cr, Mo и др.), а также сплавов (вольфрам-железо, вольфрам-никель, вольфрам-кобальт, вольфрам-хром) гальванический метод находится вне конкуренции. Для улучшения механических свойств электролитических покрытий, а также получения блестящих или матовых покрытий, повышения коррозионной стойкости применяют дополнительную химическую или анодную обработку.

Одной из наиболее важных задач в области электроосаждения металлов является разработка условий получения износостойких, жаропрочных, коррозионно-стойких покрытий и широкое использование этих свойств при изготовлении различного рода деталей машин. Физико-механические свойства электролитических осадков являются важнейшей характеристикой качества покрытий и определяют их применимость в той или иной области техники. Из обширного комплекса физико-механических свойств покрытий, получаемых электроосаждением, основными свойствами, определяющими их востребованность в эксплуатации, являются упругие и пластические характеристики, пористость, твердость, износостойкость, усталостная и длительная прочность. Однако наличие основы металла под покрытием затрудняет определение некоторых механических свойств самого электролитического покрытия. Поэтому значения физико-механических характеристик, как правило, получают отличными от свойств осаждаемого металла, однако свойства металла-основы изменяются в требуемом направлении.

Свойства электролитических осадков определяются не только природой осаждаемого металла, но и наличием в них разнообразных включений чужеродных частиц, а также степенью необратимости

электродного процесса (величиной перенапряжения) при восстановлении ионов металлов. Последнее обстоятельство связано с тем, что восстанавливающийся ион (катион металла), проходя через двойной электрический слой, имеющий большую напряженность электрического поля (порядка  $10^7$  В/см), приобретает высокую скорость, которую он сразу теряет при вхождении в кристаллическую решетку. Это приводит к образованию неравновесной кристаллической решетки с измененными параметрами.

Большие возможности открываются при совместном разряде ионов различных металлов: получение покрытий с такими свойствами, которые нельзя создать другими способами. При электролитическом осаждении удается получить сплавы, которые методами кристаллизации из расплавленного состояния не образуются. Известно, что максимальная растворимость свинца в серебре при температуре эвтектики ( $300^\circ\text{C}$ ) достигает 1,5 %. С понижением температуры она резко уменьшается, и при комнатной температуре свинец практически не растворяется в серебре. Электролитическим способом можно получать сплавы свинец-серебро, содержащие при комнатных температурах до 8 % свинца.

Сплавы, полученные электролитическим путем, являются неравновесными и резко отличаются по своему строению от сплавов, полученных термическим способом. Поэтому равновесную диаграмму состояния нельзя механически переносить на сплавы, полученные электролизом, так как в зависимости от условий получения (плотности тока, температуры, состава электролита и других) сплавы различаются как по структуре, так и по свойствам.

Особые физико-механические свойства осадкам придают различные металлические и неметаллические включения в покрытие: карбиды, оксиды, гидроксиды, вода, галогены, водород, поверхностно-активные вещества и другие.

Изменяя параметры процесса электролиза, состав и концентрацию компонентов электролита, его температуру, плотность тока осаждения, напряженность электрического поля, интенсивность перемешивания, коэффициент нестационарности режимов электролиза, последовательность нанесения осадков, можно получить покрытия самых разнообразных свойств и структуры: двухслойные, трехслойные и даже семислойные (рис. 4.1). Наиболее часто покрытия рассматривают как однослойные монометаллические осадки, однако представления о «чистых» осадках следует считать условными вследствие наличия эпитаксиального слоя.

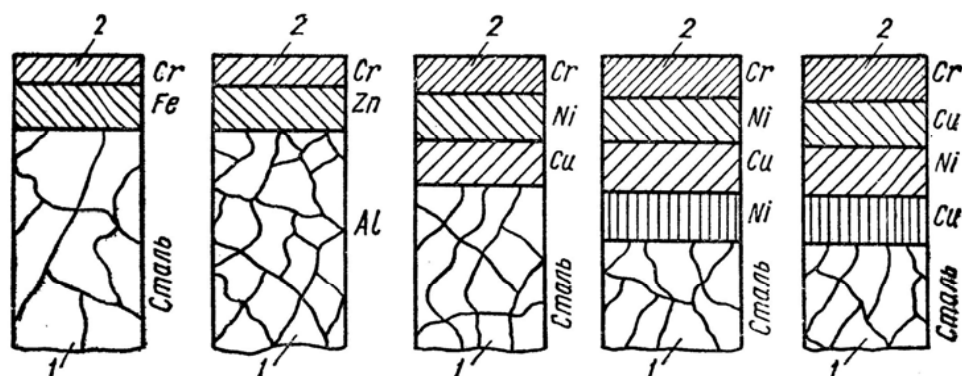


Рис. 4.1. Некоторые примеры использования полиметаллических слоистых комбинированных электролитических покрытий:

1 – основной металл; 2 – комбинированное электролитическое покрытие

Электролитические покрытия, как и любые покрытия вообще, при защите металлоконструкции от коррозии, в первую очередь, механически отделяют поверхность защищаемого металла от воздействия агрессивных компонентов окружающей среды.

Но экранирование поверхности, подвергающейся коррозии, не является основной функцией защитного металлического покрытия. Механизм антикоррозионного действия значительно сложнее и определяется природой материала основы и металла, осаждаемого на поверхность.

Все промышленно получаемые покрытия в той или иной мере являются пористыми. Кроме того, их легко повредить при транспортировке или эксплуатации изделий. В таких случаях при воздействии коррозионно-активной среды на металл в основаниях пор и царапин образуется гальванический элемент, где катодом и анодом служат металл и покрытие. С коррозионной точки зрения покрытия можно разделить на коррозионно-стойкие и протекторные.

Коррозионно-стойкие покрытия – медь, хром, свинец, никель, серебро и другие являются более электроположительными в ряду напряжений по отношению к стали. При наличии сквозных пор в покрытии возникает ток такого направления, при котором усиливается коррозия основного металла (стали). При определенных обстоятельствах это приводит к отслаиванию покрытия. Чрезвычайно важно, чтобы в коррозионно-стойких покрытиях было минимальное число пор или поры отсутствовали. Для предотвращения коррозии увеличивают толщину покрытия или ищут способы «залечивания» пор (покрывают лаком, наносят тонкий слой расплава и т. д.).

Протекторные покрытия (цинковые, кадмиевые, в некоторых случаях алюминиевые, оловянные и др.) на стали защищают металл от коррозии и при наличии пор в покрытии, поскольку при воздействии коррозионно-активной среды разрушению подвергается металл покрытия, а не основной металл, имеющий более положительный потенциал и являющийся катодом в гальваническом элементе «металл – покрытие». Катодная защита обеспечивается тем дольше, чем меньше пор в покрытии и чем оно толще. Площадь, на которую распространяется действие протекторной катодной защиты, определяется электропроводностью агрессивной среды: чем выше электропроводность электролита, тем радиус защиты больше. В электропроводящей среде плотность тока, необходимая для катодной защиты, обеспечивается на значительном расстоянии, тогда как при низкой электропроводности плотность анодного тока быстро падает по мере удаления от анода и не обеспечивает протекторной защиты.

Для пояснения этого взаимодействия, а также для определения параметров электроосаждения необходимо знать величины электродных потенциалов металлов.

## **4.2. Теоретические сведения об электроосаждении металлов**

### **4.2.1. Электродные потенциалы**

При погружении металлического электрода в раствор, содержащий ионы металла, возможны процессы перехода ионов металла с поверхности металла в раствор и обратный процесс – переход ионов металла, находящихся в растворе, на поверхность электрода. Таким образом, на границе раздела «металл – раствор» протекают электрохимические реакции, в результате которых поверхность электрода приобретает заряд. Знак этого заряда будет зависеть от того, какой из указанных процессов будет протекать преимущественно.

Например, если опустить в раствор  $\text{CdSO}_4$  пластину из металлического кадмия, то в раствор с металлической пластиной начнут переходить ионы  $\text{Cd}^{2+}$ , в результате поверхность пластины зарядится отрицательно из-за избытка электронов. В дальнейшем этот переход начнет уменьшаться, и, наконец, на границе «металл – раствор» установится равновесие, которое характеризуется равными скоростями перехода ионов металла с электрода в раствор и из раствора на электрод. Потенциал, соответствующий этому состоянию, называется *равновесным*.

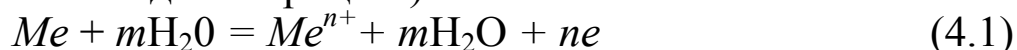
В результате электростатического взаимодействия между заряженной поверхностью металла и ионами противоположного знака, находящимися в растворе, образуется двойной электрический слой. Такой двойной слой по строению можно уподобить плоскому конденсатору, в котором расстояние между обкладками равно эффективному радиусу иона, т. е. радиусу гидратированного иона  $\delta$ . Такое представление о строении двойного электрического слоя, данное Гельмгольцем, приближенно отвечает случаю, когда электрод при значительных потенциалах находится в концентрированном растворе электролита.

В большинстве случаев двойной слой имеет более сложное строение. Под действием беспорядочного молекулярного теплового движения ионы стремятся равномерно распределиться в растворе. Однако в результате электростатического взаимодействия ионов с заряженной поверхностью металла часть ионов располагается в непосредственной близости от поверхности металла, создавая избыток ионов, имеющих знак, противоположный знаку заряда поверхности. По мере удаления от поверхности металла в глубь раствора избыток противоположно заряженных ионов будет уменьшаться из-за ослабления кулоновских сил.

Механизм возникновения скачка потенциала на границе «металл – электролит» за счет окисления и восстановления ионов самого металла, находящегося в растворе своей соли, может быть представлен как работа преодоления энергетического барьера по переносу поверхностного катиона металла в раствор или отрыву его от сольватирующих молекул растворителя и внедрению в кристаллическую решетку.

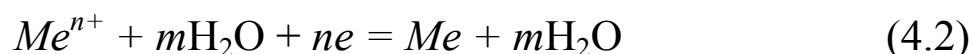
Таким образом, если при взаимодействии металла с электролитом (водным или другим раствором) фазовую границу пересекают только ионы металла, то протекают два сопряженных процесса:

1) переход этих ионов из металла в раствор с образованием сольватированных (в водных растворах – гидратированных) ионов (окислительный или анодный процесс):



Скорость этого процесса, измеряемая числом ионов, переходящих из фазы в фазу через единицу поверхности в единицу времени, может быть выражена через соответствующую плотность тока  $i_1$ ;

2) разряд этих ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки металла (восстановительный или катодный процесс):



Скорость процесса также может быть выражена через соответствующую плотность тока  $i_2$ .

Какой из этих процессов преобладает, определяется уровнем потенциальной энергии катионов в узлах кристаллической решетки металла  $U_1$  и в растворе  $U_2$ . Если  $U_1 > U_2$ , то  $i_1 > i_2$ , т. е. преобладает анодный процесс – переход ионов металла в раствор, суммарная скорость которого равна

$$i_a = i_1 - i_2; \quad (4.3)$$

если  $U_2 > U_1$ , то  $i_2 > i_1$ , т. е. преобладает катодный процесс – разряд ионов металла из раствора, суммарная скорость которого равна

$$i_k = i_2 - i_1. \quad (4.4)$$

При  $U_1 > U_2$  переход части катионов в раствор сопровождается снижением средней потенциальной энергии поверхностных катионов, появлением на металлической поверхности избыточных отрицательных зарядов и повышением энергетического барьера  $Q_a$ . Повышение концентрации ионов у поверхности металла сопровождается ростом запаса их энергии, приобретением раствором избыточного положительного заряда и снижением энергетического барьера  $Q_k$ . Таким образом, образующийся двойной электрический слой затрудняет протекание прямого процесса и облегчает протекание обратного процесса.

Когда энергетический уровень ионов на поверхности металла и в растворе становится одинаковым, т. е.  $U_1 = U_2$  (что наступает обычно довольно быстро), устанавливается динамическое равновесие, при котором  $Q_a = Q_k = Q_o$  и скорости анодного и катодного процессов равны:

$$i_1 = i_2 = i_0, \quad (4.5)$$

при этом  $i_0$  – плотность тока обмена, обусловленная постоянно протекающим обменом ионами между металлом и раствором.

По достижении равновесия изменение массы металла  $\Delta m = 0$ , т. е. растворения (коррозии) не происходит.

В расплавленных солях в отличие от водных и неводных растворов, помимо равновесного обмена ионами, наблюдается также равновесие в результате восстановления металлом ионов высшей валентности  $Me^{n+}$  до низшей валентности  $Me^{m+}$  (растворение металлов в расплавах своих солей):





Кинетику равновесного обмена ионами наблюдали в опытах с применением радиоактивных изотопов металлов, а также ряда других методов.

Установившийся при достижении равновесия обратимый (равновесный) потенциал металла  $(V_{Me})_{обр}$ , являющийся разностью электрических потенциалов металла  $E_{Me}$  и раствора  $E_p$ , может быть рассчитан по следующему уравнению:

$$\begin{aligned}(V_{Me})_{обр} &= E_{Me} - E_p = (Q_{исп} - Q_{сольв}) / nF = \\ &= (Q_{исп} - Q_o) / nF + RT \ln a_{Me^{n+}} / nF = \\ &= (V_{Me})^0_{обр} + RT \ln a_{Me^{n+}} / nF,\end{aligned}\tag{4.7}$$

где  $n$  – валентность ионов, пересекающих фазовую границу;

$F$  – постоянная Фарадея;

$Q_o$  – энергия сольватации ионов при бесконечном разведении, кал/г-ион;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура, К;

$a_{Me^{n+}} = m_{Men+} \cdot \gamma_{\pm}$  – активность ионов металла в растворе;

$m_{Me^{n+}}$  – концентрация ионов металла в растворе, г-ион/1000 г растворителя;

$\gamma_{\pm}$  – средний коэффициент активности электролита;

$(V_{Me})^0_{обр}$  – стандартный потенциал металла: обратимый или равновесный потенциал металла при активности его ионов в растворе, равной единице, В.

Уравнение (4.7) совпадает по форме с обычным термодинамическим уравнением, связывающим изменение изобарно-изотермического потенциала и электродвижущую силу гальванического элемента, в котором осуществляются сопряженные катодная и анодная реакции.

Абсолютные значения стандартных потенциалов до сих пор не удалось определить экспериментально и вычислить теоретически. В связи с этим их определяют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно (так как в разных растворителях он разный и зависит от температуры) принят равным нулю при любых температурах и в любых растворителях.

Таким образом, стандартные потенциалы металлов являются стандартными изменениями изобарно-изотермических потенциалов электродных процессов, отнесенными к 1 г-иону металла и выраженными в вольтах:

$$(V_{Me})^0_{\text{обр}} = -\Delta G / (nF), \quad (4.8)$$

при  $(\Delta G^0_T)_{\text{H}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2} = 0$ .

Обратимый электродный потенциал металла, возникающий на границе «металл – раствор» вследствие перехода катионов металла из одной фазы в другую и препятствующий дальнейшему протеканию этого процесса, может служить мерой максимальной работы  $A$  последнего:

$$A = -\Delta G_T = (V_{Me})_{\text{обр}} \cdot nF, \quad (4.9)$$

где  $\Delta G_T$  – изменение изобарно-изотермического потенциала процесса.

Потенциалы некоторых металлов в водных растворах (Hg, Ag, Cu, Cd и др.) в довольно широком диапазоне концентраций их ионов достаточно хорошо подчиняются уравнению (4.7). Если же наряду с разрядом ионов данного металла протекает необратимо какой-либо другой катодный процесс (например, разряд водородных ионов, ионизация кислорода и др.), то начинается растворение металла ( $\Delta m \neq 0$ ) и потенциал последнего перестает быть обратимым.

Как известно из физической химии, скачок потенциала между двумя фазами не может быть измерен, но можно измерить компенсационным методом электродвижущую силу элемента, составленного из исследуемого электрода (например, металла в электролите) и электрода, потенциал которого условно принят за нуль. Таким электродом служит стандартный водородный электрод (этот потенциал получают при погружении платиновой пластинки в серную кислоту, через которую пропускают струю водорода), а электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода и из исследуемого электрода, принято называть электродным потенциалом, в частности электродным потенциалом металла.

Международной конвенцией в Стокгольме в 1953 г. принято записывать гальванический элемент так, чтобы электрод сравнения всегда был слева, а за э. д. с. ячейки  $E$  принимать разность потенциалов правого и левого электродов, т. е.  $E = V_{\text{пр}} - V_{\text{л}}$ . Если левым электродом служит стандартный водородный электрод, ( $P_{\text{H}_2} = 1$  атм, а  $n_{\text{H}_2} = 1$ ), то э. д. с. элемента равна по величине и по знаку электродному потенциалу правого (исследуемого) электрода по водородной шкале, т. е.

$$E = V. \quad (4.10)$$

Э. д. с. элемента считают положительной, если положительные заряды внутри цепи перемещаются слева направо, при противоположном направлении положительных зарядов ей приписывают отрицательное значение.

Реакции, приводящие к возникновению электродного потенциала, всегда записывают так, чтобы в левой части уравнения находились окисленные компоненты (исходные вещества), а в правой части – восстановленные компоненты (продукты реакции), т. е. как реакции восстановления.

Величина  $E_0$ , характерная для каждого металла, представляет собой значение потенциала в однонормальном растворе (табл. 4.1). Она называется *нормальным* или *стандартным электродным потенциалом*.

По величине нормального потенциала можно охарактеризовать химическую активность металла и приближенно определить его поведение в электрохимических процессах.

Если нормальный потенциал металла отрицателен, то такой металл называется *электроотрицательным*, если же нормальный потенциал положителен, то металл *электроположительный*.

Металлы, обладающие отрицательным нормальным потенциалом, вытесняют водород из растворов. Каждый металл способен вытеснить (восстановить) из водных растворов другие металлы с более положительным потенциалом. Например, у железа электроотрицательный потенциал, а у меди – электроположительный. При погружении железного стержня в раствор медного купороса железо переходит в раствор, а медь выделяется из раствора, осаждаясь на железной пластинке. Это контактное выделение меди мешает процессу непосредственного электролитического меднения стальных деталей в кислом медном электролите. В свою очередь, медь вытесняет серебро и т. д.

В условиях реальных растворов значения потенциалов металлов отличаются от табличных. Если концентрация ионов в растворе понижается, то потенциал металлов становится более электроотрицательным, и наоборот, при повышении концентрации – более электроположительным. Поэтому рассмотренное поведение металлов может изменяться. Например, потенциал меди в цианистом электролите (концентрация ионов меди очень мала) составляет уже не +0,52 В, а – 0,61 В, т. е. он считается более электроотрицательным, чем нормальный потенциал железа. При погружении стального стерж-

жня в медный цианистый электролит не происходит контактного выделения меди, и электролит можно использовать для непосредственного меднения стальных деталей.

Таблица 4.1

Физико-химические характеристики некоторых элементов

Элемент	Валентность	Атомная масса, г	Плотность, г/см <sup>3</sup>	q, г/(А·ч)	Электрохимический процесс	E, В
Алюминий	3	26,97	2,702	0,335	Al <sup>3+</sup> / Al	-1,663
Висмут	5	209,0	–	1,559	Bi <sup>3+</sup> / Bi	+0,215
Водород	1	1,01	–	0,038	H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub> , Pt	0,000
Вольфрам	6	184,0	19,3	1,145	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / W	-1,050
Железо	3	55,84	7,86	0,694	Fe <sup>3+</sup> / Fe	-0,037
	2	55,84	7,86	1,042	Fe <sup>2+</sup> / Fe	-0,440
Золото	3	197,2	19,3	2,452	Au <sup>3+</sup> / Au	+1,498
	1	197,2	19,3	7,357	Au <sup>+</sup> / Au	+1,691
Индий	3	114,8	7,3	1,429	In <sup>3+</sup> / In	-0,443
Иридий	3	193,1	22,42	2,401	Ir <sup>3+</sup> / Ir	+1,150
Кадмий	2	112,4	8,64	2,097	Cd <sup>2+</sup> / Cd	-0,403
Кислород	2	16,0	–	0,298	OH <sup>-</sup> / O <sub>2</sub> , Pt	+0,401
Кобальт	3	58,94	8,9	0,733	Co <sup>2+</sup> / Co	-0,277
Магний	2	24,32	1,74	0,454	Mg <sup>2+</sup> / Mg	-2,363
Марганец	7	54,93	7,2	0,293	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup> / MnO <sub>2</sub> , Pt	+1,510
	3	54,93	7,2	0,684	Mn <sup>2+</sup> , H <sup>+</sup> / MnO <sub>2</sub> , Pt	+1,236
Медь	2	63,57	8,92	1,186	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,337
	1	63,57	8,92	2,372	Cu <sup>+</sup> /Cu	+0,520
Молибден	4	95,95	10,2	0,895	Mo <sup>3+</sup> /Mo	-0,200
Никель	2	58,69	8,9	1,095	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,250
Олово	4	118,7	7,28	1,107	Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup> , Pt	+0,154
	2	118,7	7,28	2,214	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,136
Палладий	2	106,7	11,97	1,990	Pd <sup>2+</sup> /Pd	+0,987
Платина	2	195,2	21,45	3,642	Pt <sup>2+</sup> /Pt	+1,188
Свинец	2	207,2	11,34	3,865	Pb <sup>2+</sup> /Pb	-0,126
Селен	4	78,96	4,80	0,739	Se/Se <sup>2-</sup>	-0,920
Серебро	1	107,9	10,5	4,025	Ag <sup>+</sup> /Ag	+0,799
Хлор	1	35,46	–	1,323	Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub> , Pt	+1,359
Хром	3	52,01	6,92	0,647	Cr <sup>3+</sup> /Cr	-0,744
Цинк	2	65,08	7,14	1,220	Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,763

#### 4.2.2. Параметры процесса электроосаждения

Ионы, образовавшиеся в результате электролитической диссоциации, движутся в электролите беспорядочно. Если же в электролит

на некотором расстоянии поместить два токопроводящих электрода (катод «-», анод «+»), присоединенных к источнику постоянного тока (рис. 4.2), то под действием электрического поля ионы будут двигаться направленно. В цепи возникнет электрический ток. Положительно заряженные ионы (ионы металлов и водорода) перемещаются к катоду и поэтому называются *катионами*, отрицательно заряженные ионы (ионы металлоидов и кислотных остатков) движутся к аноду и называются *анионами*.

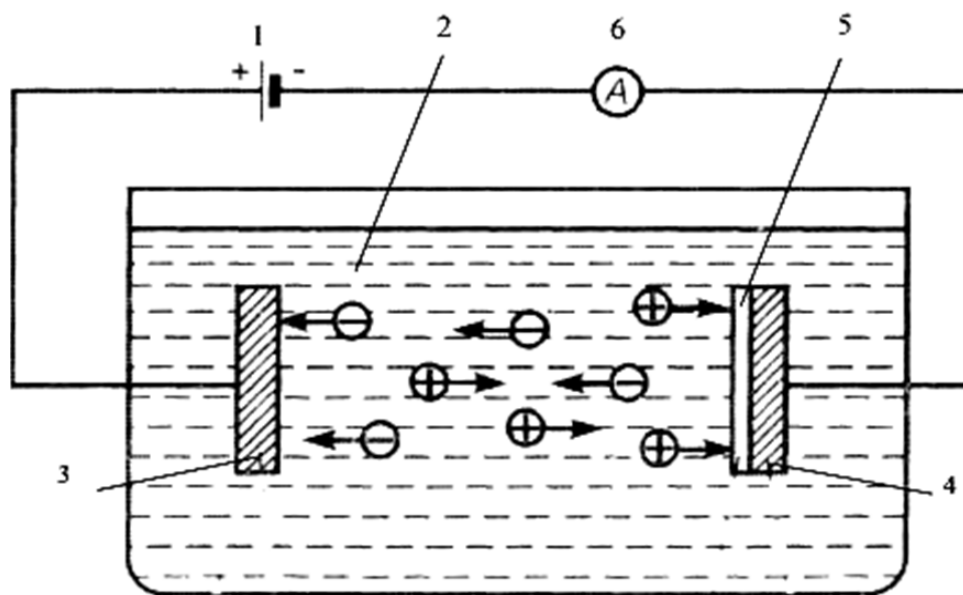


Рис. 4.2. Схема процесса электроосаждения металлов:  
 1 — источник тока; 2 — раствор электролита; 3 — анод; 4 — катод;  
 5 — осаждающийся металл; 6 — амперметр

Достигнув поверхности электродов, ионы разряжаются, превращаясь в нейтральные атомы или группы атомов. На катоде выделяются металлы и водород, а анод растворяется, и на его поверхности возможно выделение кислорода. На электродах происходят и другие дополнительные процессы, окислительно-восстановительные реакции.

Так, например, на катоде возможно не полное, а лишь частичное восстановление ионов трехвалентного железа до двухвалентного, т. е.



При протекании тока через электролит на границах раздела между электродами и электролитом происходят химические реакции: на катоде — реакция восстановления, на аноде — реакция окисления, освобождающая электроны. Восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Процесс

отдачи электронов атомом, молекулой или ионом называется окислением. Химический процесс, протекающий на электродах при прохождении через электролит электрического тока, называется электролизом. Устройства, в которых за счет внешней электрической энергии совершаются химические превращения веществ, называются электролизерами, или электролитическими (гальваническими) ваннами.

При гальваническом покрытии деталей в качестве электролита применяют обычно раствор соли осаждаемого металла. В электролит вводят также дополнительные компоненты, улучшающие свойства покрытий, увеличивающие электропроводность электролита и т. д. Катодом служат предварительно очищенные и подготовленные детали, подлежащие покрытию, а анодом – пластины из осаждаемого металла. Иногда используют аноды из металла или сплава, которые в данном электролите не растворяются (часто свинец), а также нерастворимые аноды из графита. На таких анодах при электролизе обычно выделяется кислород.

Электролиз сводится к тому, что находящиеся в электролите ионы металла разряжаются на катоде, переходя в атомарное состояние. Атомы, образуя кристаллическую решетку, осаждаются на поверхности катода, формируя покрытие. Анод растворяется (в случае электролиза с растворимым анодом), образуя новые ионы металла взамен выделившихся на катоде, тем самым поддерживая концентрацию электролита при электролизе.

Режим электролиза при заданном составе электролита характеризуется тремя основными показателями:

- катодной плотностью тока ( $A/dm^2$ );
- кислотностью электролита (выражаемой в г/л или в единицах pH);
- температурой электролита ( $^{\circ}C$ ).

Плотность тока – сила тока, приходящаяся на единицу площади поверхности электрода, т. е.

$$I = I / S, \quad (4.12)$$

где  $I$  – сила тока, А;  $S$  – площадь поверхности электрода,  $dm^2$ .

Плотность тока на катоде обозначают через  $i_k$ , на аноде  $i_a$ . Объемная плотность тока в ванне показывает отношение силы тока к объему ванны и измеряется в А/л.

В количественном отношении электролиз подчиняется законам Фарадея. Законы Фарадея формулируются следующим образом:

1. Масса вещества, выделившегося на катоде или растворившегося на аноде, прямо пропорциональна силе тока и времени его прохождения, т. е. прямо пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества. Количество электричества равно произведению силы тока на время его прохождения и измеряется числом кулонов ( $1 \text{ К} = 1 \text{ А} \cdot 1 \text{ с}$ ) или числом ампер-часов. Например, если при прохождении тока  $10 \text{ А}$  в течение  $3 \text{ ч}$  на катоде выделилось  $32,8 \text{ г}$  никеля, то такое же количество никеля выделится при прохождении тока  $15 \text{ А}$  в течение  $2 \text{ ч}$  или  $30 \text{ А}$  в течение  $1 \text{ ч}$  и т. п.

2. При прохождении одного и того же количества электричества через разные электролиты массы выделившихся или растворившихся веществ пропорциональны их химическим эквивалентам. Химический эквивалент равен атомной массе элемента или молекулярной массе вещества, деленной на его валентность в данной реакции. Например, химический эквивалент двухвалентного олова равен  $59,35$ , а двухвалентного железа –  $27,92$ . Поэтому при прохождении через растворы железа и олова  $1 \text{ А} \cdot \text{ч}$  электричества масса выделившегося на катоде олова будет в  $2,1$  раза больше, чем масса железа.

Фарадей установил, что для выделения одного моль-эквивалента любого вещества, т. е. количества граммов вещества, численно равного его химическому эквиваленту, необходимо пропустить через электролит  $F = 96500$  кулонов электричества, или  $26,8$  ампер-часов. Это число названо постоянной Фарадея.

Масса вещества, выделившегося на катоде или растворившегося на аноде при прохождении через электролит единицы количества электричества, называется электрохимическим эквивалентом. Для каждого вещества электрохимический эквивалент – величина постоянная (табл. 4.1), зависящая от природы вещества и определяемая делением его химического эквивалента на константу Фарадея.

Оба закона Фарадея в общем виде выражают формулой:

$$m = q / \tau, \quad (4.13)$$

где  $m$  – масса выделившегося на катоде (растворившегося на аноде) вещества, г;

$q$  – электрохимический эквивалент вещества, г/(А·ч);

$I$  – сила тока, проходящего через электролит, А;

$\tau$  – продолжительность электролиза, ч.

При электролизе одновременно с осаждением металла на катоде выделяется водород, а также протекают и другие побочные процессы,

на что затрачивается часть электрического тока. Поэтому действительная масса осажденного металла будет меньше теоретической, рассчитанной по закону Фарадея. Отношение практически полученного на катоде количества металла к теоретически возможному называется катодным выходом металла по току, который выражают в процентах:

$$W = (m / m_m)100 \% = (m / (q / \tau))100 \% . \quad (4.14)$$

Выход металла по току  $W$  – важнейший показатель электролиза. Физический смысл выхода металла по току заключается в том, что он представляет собой коэффициент использования электрического тока. Например, при хромировании  $W = 10...18 \%$ , а при железнении  $W = 85...95 \%$ . Это означает, что при хромировании лишь 10...18 % затраченного на электролиз электричества полезно используется на осаждение металла, тогда как при железнении – 85...95 %.

Анодный выход по току также определяется отношением количества металла, практически растворенного на аноде, к теоретически возможному.

При электролизе некоторых растворов весь ток расходуется лишь на одну электрохимическую реакцию – выделение металла, в результате катодный выход металла по току практически равен 100 % (в частности, при осаждении серебра и меди). В этом случае по количеству продуктов электролиза можно точно определить количество электричества ( $I \cdot \tau$ ), прошедшего через электролит.

Любой процесс, происходящий на электроде при электролизе, представляет собой сложную реакцию, состоящую из ряда последовательных стадий (перенос ионов к поверхности электрода, разряд иона, образование нового вещества и др.). Природа и число стадий зависят от характера реакции.

Стадия, определяющая скорость всего электродного процесса, называется замедленной или лимитирующей. Замедленность одной или нескольких стадий – непосредственная причина поляризации электрода.

При электролизе водных растворов изменяется концентрация разряжающихся ионов вблизи электродов. Концентрация катионов у катода становится меньше, а у анода больше, чем в основном объеме, т. е. наблюдается обеднение катионами прикатодного пространства электролита и обогащение – прианодного. Появление в растворе слоев с разной концентрацией ионов обуславливает возникновение дополнительной разности потенциалов:



$$\Delta E_k = 2,3RT \lg (C_s / C_0) / nF, \quad (4.15)$$

где  $C_s$  и  $C_0$  – концентрация катионов в объеме раствора и около поверхности электрода при протекании электродного процесса.

Эта разность потенциалов на поверхности раздела растворов разной концентрации или на поверхности приэлектродного слоя, появляющаяся в связи с его обеднением ионами, называется концентрационной поляризацией.

Величина концентрационной поляризации зависит от плотности тока. При низкой плотности тока скорость диффузии ионов достаточна для пополнения прикатодного слоя, и концентрация ионов в нем не отличается от их концентрации во всем объеме раствора. В этих условиях концентрационная поляризация отсутствует. При повышении плотности тока ионы на катоде разряжаются более интенсивно и прикатодный слой уже не успевает пополняться ионами в результате диффузии; возникает концентрационная поляризация. Дальнейшее повышение плотности тока может привести к тому, что концентрация ионов в прикатодном слое станет равной нулю, т. е. все поступающие туда ионы будут немедленно разряжаться на катоде. С данного момента дальнейшее повышение плотности тока перестанет оказывать влияние на скорость осаждения и на величину концентрационной поляризации.

Эта плотность тока, достигнувшая максимального значения, называется предельной диффузионной. Принимая

$$C_s = C_0 (1 - i / i_{пр}), \quad (4.16)$$

где  $I$  – плотность применяемого для электролиза тока;  $i_{пр}$  – предельная диффузионная плотность тока, выражение для концентрационной поляризации можно записать в виде

$$\Delta E_k = 2,3RT \lg ((i_{пр} - i) / i_{пр}) / nF. \quad (4.17)$$

Среднюю толщину диффузионного слоя принимают равной 0,05 см. Тогда предельную диффузионную плотность тока в перемешиваемых электролитах при комнатной температуре определяют по приближенной формуле  $i_{пр} = 0,025nC$ , где  $C$  – концентрация разряжающихся ионов в растворе.

Факторы, ускоряющие перемещение ионов в электролите (перемешивание, нагрев раствора) и уменьшающие изменение их концентрации у электродов, способствуют уменьшению концентрационной поляризации и увеличению предельной плотности тока.

Кинетические затруднения в разряде ионов на катоде под действием тока приводят к изменению электродного потенциала и возникновению электрохимической поляризации. Электрохимическая поляризация может быть вызвана различными причинами. Она может быть обусловлена замедленностью реакции перехода электрона на границе «электрод – раствор» или затруднениями в переходе ионов через двойной электрический слой. Величина поляризации может также определяться необходимостью затраты энергии на десорбцию компонентов электродной реакции.

Для каждой конкретной электрохимической реакции величина электрохимической поляризации зависит от природы электрода и раствора, состояния электродной поверхности, плотности тока, проходящего через раствор, а также от других факторов. Так, введение в электролит добавок, адсорбирующихся на поверхности электрода (ПАВ), как правило, влияет на скорость электрохимической реакции, а следовательно, и на величину ее поляризации.

Скорость электроосаждения металлов может лимитироваться не только отдельными стадиями электролиза (переносом или разрядом ионов), но и процессом кристаллизации, т. е. построения кристаллической решетки. Снижение общей скорости электрохимической реакции, связанное с построением кристаллической решетки (диффузия атомов по поверхности, образование зародышей, вхождение атомов в решетку), вызывает появление кристаллизационной поляризации.

Значения кристаллизационной поляризации сравнительно невелики и зависят от природы металла и состояния поверхности катода, которое во время электролиза меняется и в результате адсорбции посторонних ионов и молекул органических веществ. Для многих металлов (олово, кадмий, свинец, серебро и др.), имеющих сравнительно большие токи обмена, кристаллизационная поляризация составляет всего лишь несколько милливольт и возникает, когда электрохимическое перенапряжение при выделении этих металлов очень мало, например при электролизе растворов их простых солей.

Электролитические покрытия, имеющие практическое значение, получают из следующих металлов: меди, серебра, золота, цинка, кадмия, индия, галлия, таллия, олова, свинца, титана, германия, циркония, сурьмы, висмута, ванадия, ниобия, хрома, вольфрама, молибдена, селена, теллура, марганца, рения, никеля, кобальта, железа, палладия, родия, платины, рутения, иридия, осмия. Большое

значение имеют покрытия, полученные из сплавов металлов, двух- и многокомпонентных, а также покрытия, полученные гальваническим путем из металла с внедренными неметаллическими частицами – композиционные покрытия.

### 4.2.3. Кристаллические структуры гальванических покрытий

Электролитические покрытия в зависимости от природы осаждаемых металлов и режимов электролиза кристаллизуются с различной структурой. В основу структурной классификации электролитических покрытий положены отличительные признаки кристаллического зерна (кристаллита), принятого за морфологическую единицу структуры (рис. 4.3), поскольку особенности его строения отражают всю информацию об электрохимических и термодинамических условиях процесса осаждения покрытий.



Рис. 4.3. Варианты зеренной структуры электролитических покрытий

По первому признаку – *относительному размеру зерна* – электролитические осадки делятся на *равнозернистые* и *неравнозернистые*. В большинстве случаев электролитические покрытия равнозернистые, т. е. состоящие из зерен приблизительно одинаковых

размеров. Однако равенство структурных элементов нельзя понимать буквально, так как за равные условно принимаются зерна с соотношением размеров 1 : 2 или 2 : 3.

Среди неравнозернистых структур в электролитических покрытиях наиболее часто встречаются прерывисто-неравнозернистые, в которых обычно выделяются два преобладающих размера зерен. Неравнозернистые структуры формируются при электрокристаллизации двухфазных покрытий, состоящих из смеси кристаллитов разного состава. Такие структуры возникают при осаждении сплавов, представляющих собой механические смеси. В этом случае один из компонентов сплава, обычно тот, чье содержание в осадке преобладает, кристаллизуется с образованием крупных, хорошо сформированных зерен, а более мелкие зерна другого компонента заполняют промежутки между ними. Примером может служить гальванический сплав олово-цинк. Осадки данного сплава состоят из смеси кристаллитов чистого олова и цинка. Причем мелкодисперсные включения цинка размером менее 1 мкм преимущественно выделяются на стыках крупных кристаллитов чистого олова со средним размером 10 мкм.

При детальном описании неравнозернистых структур указывают количественное соотношение крупных и мелких кристаллитов, которое колеблется в зависимости от условий электролиза и состава покрытий в довольно широких пределах. Так, при легировании электролитических никелевых покрытий железом увеличивается вероятность образования секториальных двойников (пятерников), при этом их размер с ростом содержания второго компонента в осадках резко уменьшается. Для оценки степени однородности структур таких гальванопокрытий используется отношение средних линейных размеров пятерников и обычных кристаллитов.

Вторым общим признаком для всех структур электролитических покрытий является *абсолютный размер зерен*. Полную характеристику любой структуры в этом отношении дает гистограмма распределения зерен по их абсолютным размерам, определенным на основании стандартных металлографических измерений. При классификации покрытий по абсолютному размеру их структурных элементов обычно пользуются следующей градацией структур: крупно-, средне- и мелкозернистые. Под *мелкозернистыми* понимают структуры с размером кристаллитов  $10^{-5}$  и менее, *среднезернистыми*  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  и *крупно-зернистыми*  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  см. Во многих случаях при

электроосаждении металлов и сплавов кристаллизуются покрытия с размером зерен  $< 100$  нм. Такие покрытия относятся к ультрадисперсным материалам, которые занимают промежуточное положение между поликристаллическими и аморфными материалами.

При характеристике структур важное значение имеет *форма зерен*. По этому признаку выделяют три типа структур: *равноосные*, в которых зерна имеют приблизительно равные размеры по трем взаимно перпендикулярным координатным осям, *пластинчатые* – с преобладанием размеров по двум координатным осям и *игольчатые*, размер зерен которых преобладает по одной оси. Структуры первого типа особенно часто образуются в гальванопокрытиях, осаждаемых из комплексных электролитов или растворов, содержащих адсорбирующиеся добавки (поверхностно-активные вещества, коллоидные частицы). Зерна в таких осадках обычно округлой формы, их размеры малы и большей частью примерно одинаковы. Однако в некоторых случаях при нестационарных условиях электролиза возникают изометрические кристаллы правильной формы с гладкими гранями и четко выраженными ребрами. Осадки с пластинчатой структурой свойственны металлам с ГПУ-решеткой. Примером служит структура осадков кадмия и цинка, полученных из сернокислых электролитов. Игольчатая структура наблюдается в осадках меди, полученных на пульсирующем токе с анодной составляющей, в тех случаях, когда происходит потеря устойчивости плоского фронта роста граней. Большинство иглообразных кристаллитов в этих осадках наклонено к плоскости электрода под углом  $35^\circ$ .

При делении структур электролитических покрытий *по расположению наиболее плотноупакованных плоскостей кристаллитов относительно подложки* различают два типа ориентированного роста зерен в осадках: *боковой рост*, когда более плотноупакованная грань растет параллельно поверхности подложки, и *нормальный рост*, когда более плотноупакованная грань располагается по нормали к поверхности подложки. В зависимости от того, какой рост зерна преобладает, формируется столбчатая или слоистая структура покрытий. В случаях если скорость зарождения центров кристаллизации превалирует над скоростью их роста, образуются высокодисперсные осадки с беспорядочно ориентированными зернами.

Структуры покрытий *по характеру ориентации зерен* делят на три группы: *неориентированные* – при отсутствии взаимной ориентации зерна; *ориентированные* – когда большинство кристаллов в

осадке имеют только одну ось текстуры; *полиориентированные* – когда зерна преимущественно ориентированы в нескольких направлениях.

Наконец, классифицируя структуры электролитических покрытий с точки зрения особенностей *внутреннего строения кристаллитов*, выделяют структуру с *моноблочным, субструктурным и двойниковым* строением зерен.

Электролитические покрытия, состоящие из моноблочных зерен, встречаются сравнительно редко. Главным условием их формирования является значительное превышение скоростью возникновения центров кристаллизации скорости роста трехмерных зародышей. В осадках, формирующихся по механизму слоистого роста путем образования двумерных зародышей, кристаллиты имеют субзеренное или двойниковое строение. По данным микродифракционного анализа, субзеренные границы могут быть плоскими дислокационными или границами когерентных двойников. Двойниковое строение зерен часто наблюдается в металлических покрытиях с ГЦК-решеткой (меди, никеле, серебре и сплавах на их основе). Причем в зависимости от условий электролиза и природы осаждаемых веществ двойниковые образования в осадках бывают *простые, полисинтетические, секториальные* и др. В покрытиях кадмия, железа и его сплавов (с ОЦК-решеткой) преобладают субзеренные границы дислокационного типа, а двойниковые границы почти не встречаются. Тип дислокационных границ (стенки из параллельных дислокаций, или сетки кручения, образованные винтовыми дислокациями, или неправильные сетки, состоящие из плотных сплетений дислокаций) обусловлен величиной угла разориентировки.

Рассмотренную классификацию можно дополнить подразделением структур покрытий, например с учетом дефектов кристаллического строения.

### **4.3. Электролитическое осаждение металлов и сплавов**

#### **4.3.1. Осаждение металлов группы железа**

##### **4.3.1.1. Железнение**

Железо, кобальт, никель характеризуются близкими физическими, химическими и электрохимическими свойствами. Электролитическое покрытие железом осуществляется сравнительно редко, так как железо во многих средах легко подвергается коррозии и не может

служить декоративным покрытием. Электролитически осажденное железо имеет мелкокристаллическую структуру, высокую химическую чистоту и однородность, значительно меньшее количество углерода, чем выплавленное, твердость железного осадка приближается к твердости стали. Поэтому процесс получения электролитических железных покрытий называют осталиванием. Тонкие и твердые слои железа широко применяют в полиграфической промышленности с целью замены дефицитных меди и никеля. Железо, осажденное электролитически, хорошо оксидируется и применяется для декоративной отделки готовых изделий. Отожженное при  $1000^{\circ}\text{C}$  в вакууме железное покрытие имеет магнитную проницаемость  $\mu = 20000$  и выше при индуктивности  $10000$  гс. Благодаря этим свойствам железнение применяют в производстве электромагнитов, телефонных аппаратов, трансформаторной жести, листового железа с низкой магнитной коэрцитивностью и др. При этом руководствуются дешевизной железа и его большими запасами.

Значительный интерес представляет электролитическое осаждение железа для восстановления размеров стальных деталей и повышения сопротивления их механическому износу. В этом отношении железнение имеет преимущество перед хромированием. Скорость электроосаждения железа в 4–5 раз выше, чем при хромировании. С экономической точки зрения также не вызывает сомнений целесообразность замены в некоторых случаях хромовых покрытий железными. Однако электроосажденный хром имеет ряд ценных свойств, обеспечивающих большие преимущества при эксплуатации изделий. Таких же результатов удастся добиться при послойном нанесении толстого слоя железа (150 мкм), затем хрома (50 мкм).

В зависимости от назначения можно осаждать твердое и хрупкое железо, которое в результате термообработки становится мягким и ковким, или мягкое и пластичное железо, которое в результате цементации, цианирования и азотирования приобретает поверхностную твердость. Осадки железа получают плотными, мелкозернистыми. Электроосажденное железо вследствие высокой чистоты имеет хорошую коррозионную стойкость, противостоит действию расплавленной щелочи и ее водных растворов.

В настоящее время железнение осуществляется из сернокислых, хлористых электролитов и их смесей, а также из фторборатных.

Составы сульфатных электролитов и условия осаждения из них следующие:

1.  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ..... 350 г/л  
Температура..... 25 °С  
рН..... 2,8–3,4  
Катодная плотность тока..... 2 А/дм<sup>2</sup>
2.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ..... 250 г/л  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ..... 120 г/л  
Температура..... 60 °С  
рН..... 2,1–2,4  
Катодная плотность тока..... 6–10 А/дм<sup>2</sup>

С электрохимической точки зрения железо является аналогом никеля и кобальта, при разряде ионов железа наблюдается большая катодная поляризация наряду с незначительным перенапряжением водорода на нем. Отсюда большая чувствительность процесса к концентрации ионов водорода в электролите и к температуре: чем больше концентрация ионов водорода в электролите и ниже температура, тем меньше допустимая плотность тока. При большой концентрации ионов водорода и высокой температуре возможно повышение плотности тока при высоком выходе по току. В отличие от никелевых и кобальтовых в железных электролитах наблюдается окисление двухвалентных ионов в трехвалентные. Наличие их в электролите в заметных количествах приводит к образованию хрупких и темных осадков.

Из сульфатных электролитов получают гладкие светло-серые осадки большой толщины, не склонные к питтингообразованию. Процесс протекает при высокой плотности тока и комнатной температуре. Недостатком этих покрытий является их хрупкость. Добавление в электролит сульфата аммония способствует получению более твердых осадков, задерживает скорость окисления двухвалентных ионов железа в трехвалентные. Сульфатные электролиты очень чувствительны к кислотности раствора. При рН более 3,5 раствор темнеет, а осадки имеют большие внутренние напряжения, вероятно, в результате того, что трехвалентные ионы железа выпадают в осадок, так как рН гидратообразования 3,5. Из сульфатных электролитов не удается получить пластичные покрытия.



Достоинством хлористых электролитов является возможность получения пластичных осадков, однако процесс идет при высокой температуре.

Хлористый электролит и условия осаждения:

FeCl <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O.....	300 г/л
CaCl <sub>2</sub> .....	335 г/л
Температура.....	90 °С
pH.....	0,8–1,5
Катодная плотность тока.....	6,5 А/дм <sup>2</sup>

С повышением температуры осадки становятся светлее и мягче. Добавка хлорида кальция, благодаря своим гигроскопическим свойствам, уменьшает выпаривание воды из электролита, стабилизирует состав раствора. При большой концентрации хлорида железа (400–500 г/л), высокой температуре и кислотности возможно повышение плотности тока до 30 А/дм<sup>2</sup>. Более мягкие и пластичные осадки получают в присутствии в электролите в небольших количествах хлорида алюминия, бериллия или хрома.

Осадки, полученные из фторборатных электролитов, по свойствам похожи на те, что получены из сульфатных растворов.

Состав фторборатного электролита прост:

Fe(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	226 г/л
NaCl.....	10 г/л

Условия электроосаждения следующие:

Температура.....	55–60 °С
pH.....	2,0–3,0
Катодная плотность тока.....	2–10 А/дм <sup>2</sup>

Во всех случаях осаждения железа требуется применять аноды из железа высокой чистоты в виде слитков, проката. Для предотвращения попадания шлама в катодный осадок аноды помещают в чехлы из синтетического материала.

#### 4.3.1.2. Кадмирование

Покрытие кадмием имеет основное значение как защитное покрытие железных и стальных поверхностей. Несмотря на близость

электрохимических потенциалов железа и кадмия (например, в морской воде  $E_{Fe} = -0,44$  В,  $E_{Cd} = -0,5$  В), покрытие кадмием служит анодным по отношению к стали. Достоинством кадмиевых покрытий является высокая степень защиты при минимальной толщине деталей самолетов или прецизионных приборов, особенно в морской атмосфере, защита высокопрочных стальных деталей без снижения прочностных характеристик, поскольку при гальваническом кадмировании происходит минимальное наводораживание металла-основы вследствие достаточно положительного потенциала выделения кадмия. Поэтому гальваническое кадмирование широко применяется для защиты от коррозии высокопрочных стальных узлов авиационных конструкций, при этом не появляется у деталей водородной хрупкости за счет нанесения покрытия в отличие от получения цинковых или никелевых осадков. Вследствие более положительного потенциала, чем у цинка, кадмиевые покрытия имеют более высокую коррозионную стойкость, чем цинковые, особенно в слабокислых и нейтральных растворах.

Кадмиевые покрытия защищают от коррозии детали из высокопрочных и пружинных сталей, работающие до температуры  $250^{\circ}\text{C}$  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, штам-

повке, протяжке, высокими антифрикционными свойствами, способностью к пайке.

Микротвердость покрытия – 35–50 кгс/мм<sup>2</sup>, удельное сопротивление –  $10,98 \cdot 10^{-6}$  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 <sup>2</sup>

Недостатком кадмирования является потеря механической прочности при невысоком нагреве, так как кадмий имеет низкую температуру плавления 321 °С, а также высокая стоимость кадмия, почти в 10 раз дороже, чем, например, цинка. Поэтому применение кадмиевых покрытий не очень широко распространено, несмотря на простоту их нанесения.

### 4.3.1.3. Никелирование

Самым востребованным покрытием из этой группы является никелевое. Около 13 % всего выпускаемого никеля используется для получения гальванических покрытий.

Покрытия никелем применяют на железе, цинке и других металлах для придания поверхности коррозионной стойкости, красивого декоративного вида, стойкости против эрозии и абразивного износа, в качестве подслоя под хромовое покрытие и для некоторых специальных целей, например для уменьшения перенапряжения для выделения водорода в электролизерах по производству водорода и кислорода. Очень трудно даже перечислить области применения никелевых покрытий. Условно можно разделить их на защитно-декоративные покрытия и покрытия технического назначения. Защитно-декоративные покрытия, часто в комбинации с хромовыми, применяют в автомобильной промышленности для отделки бамперов, ручек, втулок, решеток, затворов, антенн и многих других деталей внешней и внутренней отделки. Никелирование широко применяют для покрытий деталей велосипедов, детских колясок, различной фурнитуры строительного назначения (ручек, замков, ключей), механического инструмента, кухонного оборудования и другой бытовой техники. Такие покрытия имеют толщину 5–40 мкм, в некоторых случаях их покрывают хромом толщиной 0,5 мкм для придания поверхности блестящего вида. Покрытия никелем наносят и на детали из пластмасс для придания им декоративного металлического вида и блеска.

Покрытия технического назначения наносят для улучшения свойств новых деталей, восстановления изношенных за счет истирания, коррозии или других видов разрушения поверхностей металла, наращивания толщины из-за неточной машинной обработки детали, а также как подслоя для толстых хромовых покрытий. Осадки толщиной 25–250 мкм наносят на корпуса насосов, теплообменники, испарительные трубы, баки стиральных машин, щелочные батареи, емкости для пищевых производств. Покрытия, подвергаемые в дальнейшем механической обработке, достигают толщины 125–500 мкм. Их применяют в компрессорах, для арматуры в электромоторах, для оборудования в резиновой и бумажной промышленности. Механически обработанные покрытия для отремонтированных после износа

деталей с хромовым покрытием толщиной 5–6 мкм гарантируют увеличение ресурса работы изделия после ремонта в 3 раза. Такие покрытия наносят на оси, шарнирные сцепления, гидравлические рамы, колонны, шестерни, подшипники, автомобильные детали и многие другие детали и конструкции.

Никелирование применяется в гальванопластике, где электроосаждение проводится в специальной матрице, от которой потом покрытие легко отделяется. Получившийся таким образом осадок имеет необходимую, заранее заданную матрицей форму. Разнообразие формы объекта может быть воспроизведено в этом случае с высокой точностью. Никель имеет преимущество: его внутренние напряжения, твердость и пластичность могут быть изменены в широких пределах и процесс гальванопластики дает возможность получить прочное жесткое изделие, способное сопротивляться абразивному износу, эрозии и коррозионному воздействию.

Самым распространенным, простым и экономически выгодным является электролит Уоттса следующего состава, г/л:

Сульфат никеля	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ....	24–300
Хлорид никеля	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	40–60
Борная кислота	$\text{H}_3\text{BO}_3$ .....	25–40

Условия электроосаждения:

Температура.....	25–50 °С
рН.....	4,0–5,0
Катодная плотность тока.....	3–7 А/дм <sup>2</sup>

Перемешивание воздушное

Скорость осаждения.....	40–90 мкм/час
Аноды.....	никель

Состав электролита легко анализируется, корректируется и может работать годами. Основным поставщиком ионов никеля являются хлорид и сульфат никеля. Ионы хлора препятствуют пассивации никелевого анода и улучшают электропроводность раствора, борная кислота способствует стабилизации рН раствора в процессе электролиза.

Процесс электроосаждения никеля, также как и железа, и кобальта, сопровождается высокой катодной поляризацией, т. е., для

того чтобы на катоде начался процесс кристаллизации, необходимо приложить большое напряжение к катоду. Затруднение процесса обусловлено большой величиной гидратации ионов никеля, замедленностью их разряда и переходом гидратированных ионов металла в промежуточные активированные комплексы, адсорбирующиеся на катоде и т. д. Никель вследствие высокой химической активности прочно удерживает на своей поверхности адсорбированные посторонние частицы, образуя пассивирующие слои. Затруднение восстановления ионов металла, возможно, связано с адсорбцией чужеродных частиц. Подтверждением этого является тот факт, что при высоких температурах и в автоклаве, когда скорость адсорбции очень мала по сравнению со скоростью обновления поверхности во время электролиза, ингибирующее влияние адсорбированных чужеродных частиц устраняется. Катодная поляризация резко снижается, токи обмена возрастают, оставшаяся небольшая поляризация является в основном концентрационной.

При высокой температуре осадки никеля становятся крупнозернистыми.

Мелкозернистые твердые полублестящие осадки никеля можно получать из растворов простых солей никеля в обычных условиях электролиза. Такое качество осадков объясняется образованием коллоидных растворов основных солей никеля в околокатодном пространстве или образованием гелеобразной пленки на катоде. Чем выше степень дисперсности коллоидного золя  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , тем больше вероятность образования блестящих осадков никеля. Добавление в электролит блескообразователей стабилизирует коллоидную пленку. При высокой температуре образуются крупнозернистые осадки из тех же электролитов, так как разрушается коллоидная пленка около катода и снижается перенапряжение.

Атомарный водород, выделяющийся совместно с никелем на катоде, увеличивает внутренние напряжения и твердость, ухудшает пластичность осадка. Поэтому в электролит добавляют компоненты, увеличивающие перенапряжение при разряде ионов водорода, при этом возрастает выход никеля по току.

В настоящее время существуют десятки электролитов никелирования (табл. 4.3), в которых используются различные буферные добавки (борная, адипиновая, янтарная, глутаровая кислоты), поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие как лаурилсульфат натрия, сахарин, паратолуолсульфамид и др., блескообразователи: сульфосое-

динения ароматического ряда (2,6(2,7)-нафталиндисульфокислота и др.), ненасыщенные спирты и гликоли, содержащие двойную или тройную связь (1,4-бутиндиол, пропаргиловый спирт), азотсодержащие соединения и др.

Таблица 4.3

Состав и режим работы сернокислых никелевых электролитов

Компоненты электролита, условия электролиза	Концентрация, г/л							
	№ электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140–200	250–300	250–300	250–300	250–300	250–300	250–300	250–300
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30–40	50–60	50–60	–	–	50–60	50–60	50–60
$\text{H}_3\text{BO}_3$	25–40	25–40	25–40	25–40	25–40	25–40	25–40	25–40
$\text{NaCl}$	–	–	–	10–15	10–15	–	–	–
Парааминобензол-сульфамид	–	–	–	–	–	–	0,5–1,0	–
1,4-Бутиндиол (100%-й)	–	0,15–0,18	0,18–0,3	0,2–0,5	–	0,05–0,10	–	0,15–0,18
Сахарин	–	1,0–2,0	1,0–2,0	–	–	–	0,5–0,6	1,0–1,5
Формальдегид	–	–	0,02–0,04	0,5–1,2	0,4–0,8	0,1–0,3	0,2–0,4	–
Фталимид	–	0,08–0,12	–	–	–	–	–	–
Каолин, частицы 0,1–3,0 мкм	–	–	–	–	–	–	–	0,1–3,0
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	60–80	–	–	–	–	–	–	–
Хлорамин Б	–	–	–	2,0–2,5	–	–	–	–
KF или NaF	–	–	–	–	5–6	–	–	–
2,6(2,7)-нафталиндисульфокислота	–	–	–	–	2–4	–	–	–
Сульфонол	–	–	–	–	0,015	–	–	–
pH	5,2–5,8	4,0–4,8	4,5–4,8	4,5–5,5	5,8–6,0	4,3–5,1	5,0–6,0	3,0–4,0
Температура, °C	20–55	50	50–60	40–50	40–50	50–60	50–60	50–60
Катодная плотность тока, $\text{A}/\text{м}^2 \cdot 10^{-2}$	0,5–2,0	3–8	3–8	2,5–3,5	3,0–5,0	2–8	2–6	5–6

Для улучшения электропроводности растворов никелирования и устранения пассивности никелевых анодов в состав электролита вводят галоидные соединения щелочных металлов: NaCl, NaF, KF и др.

### 4.3.2. Кобальтирование

Значения потенциалов никеля и кобальта достаточно близки, и электроосаждение кобальта происходит предпочтительнее, так как поляризация несколько ниже, чем у никеля. Кобальт может защищать металл от коррозии, поэтому в то время, когда цены на никель были достаточно высоки, применяли покрытия кобальтом вместо никеля. Однако в настоящее время применяют никель-кобальтовые покрытия и покрытия из кобальтовых сплавов. Так, для блестящего никелирования в электролит вместо блескообразующих добавок вводят 5 % Со. Такие покрытия применяют для автомобильных бамперов, поскольку они пластичнее. Никель-кобальтовые покрытия приблизительно в одинаковом соотношении отличаются большой твердостью; наращивая слой сплава в 2–3 мм, можно изготавливать оформляющие вставки при прессовании изделий из пластмасс гальванопластическим методом, а также в других случаях, где требуется наращивать относительно толстые, пластичные и твердые покрытия сплавом Со-Ni.

В последнее время промышленное применение получил богатый кобальтом сплав с вольфрамом и фосфором, поскольку такие сплавы сохраняют свою твердость при высокой температуре. Покрытия на основе кобальта начали применять в производстве элементов памяти электронно-вычислительных устройств.

### 4.3.3. Хромирование

В настоящее время ни один из гальванических способов получения покрытий не имеет столь разнообразного применения, как хромирование. Установки для хромирования имеются почти на всех крупных машиностроительных и металлургических заводах.

Главными особенностями электролитического хрома, которые и послужили причиной столь широкого его распространения, являются высокая химическая стойкость и сопротивление механическому износу.

Хром в ряде напряжений стоит в группе электроотрицательных металлов, но благодаря сильно выраженной способности пассивироваться он приобретает свойства благородных металлов. Органические кислоты на него не действуют. Он хорошо противостоит азотной кислоте. В атмосфере воздуха хром совершенно не меняет цвета, в противоположность серебру на него не действует сероводород.



Осажденный на отполированную поверхность хром имеет зеркальный блеск и серебристый цвет с голубым отливом. Хромовые покрытия жаростойки и начинают изменять цвет только при температуре выше 480–500 °С. Отражательная способность хромовых осадков несколько ниже серебряных, но зато отличается постоянством: со временем не меняется.

Твердость полученных при надлежащих условиях хромовых осадков значительно превосходит твердость других гальванических покрытий и составляет при пересчете по шкале Бринеля от 500 до 1000 кг/мм<sup>2</sup> в зависимости от толщины осадка и условий электролиза. Хромовые покрытия удается получить сплошными в самых тонких слоях – долях микрона. Измеренная методом царапания твердость электролитического хрома по минералогической шкале равна примерно 9, то есть твердость хрома уступает лишь алмазу и корунду.

Осадить электролитическим путем хром можно практически на все металлы, однако электролитически осажденные на хром покрытия без специальных методов активирования поверхности осаждения отличаются плохим сцеплением с основным металлом – хромом.

Свойства хромовых покрытий определяют их широкое применение. Различают две основные цели, преследуемые хромированием: декоративный вид поверхности и сопротивление механическому износу.

Для защиты от механического износа трущихся поверхностей хромирование применяют в машиностроении, авиамоторостроении, на транспорте. Хромированию успешно поддаются цилиндры двигателей внутреннего сгорания, поршневые кольца. Сопротивление износу хромированных цилиндров по сравнению с нехромированными повышается в несколько раз. С большим успехом хромирование применяют для предельных калибров, срок службы при этом продлевается в 5–10 раз. Предварительно калибры соответствующим образом обрабатывают, причем доводку размера делают с учетом наращивания хромового слоя определенной толщины. После износа остатки хрома снимают с калибров и вновь наносят равномерное покрытие. В инструментальном деле хромирование применяют для таких инструментов, как сверла, метчики, развертки.

Хром широко используют вместо серебра при производстве рефлекторов. Имея более низкий коэффициент отражения, чем серебро, хром имеет преимущество: он не тускнеет со временем.

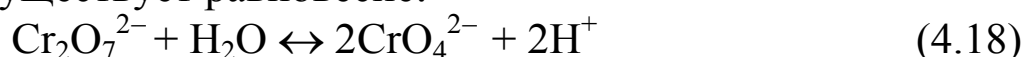
В производстве стекла хром применяют для покрытия форм, благодаря чему значительно увеличивается срок их службы. Большой эффект дает хромирование штампов и матриц при изготовлении изделий из кожи, резины и пластических масс. Здесь сочетаются химические и физические свойства хрома – его механическая прочность.

При производстве клише и стереотипов хромирование поверхности никеля значительно увеличивает срок их службы, хромовый слой не превышает 5 мкм и по мере износа может возобновляться.

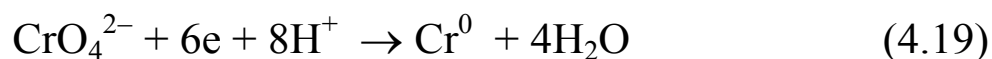
Несмотря на высокую химическую стойкость, хром не всегда обеспечивает надежную защиту железа от коррозии. Причиной этого является, как уже указывалось, то, что в гальванической паре сталь-хром при нарушении целостности покрытия и воздействии коррозионно-активной среды железо является анодом и может подвергаться растворению. Поэтому вместо непосредственного хромирования применяется предварительное никелирование или более практичное и экономичное тройное покрытие медь-никель-хром. Толщина слоя хрома при этом может быть незначительной – около 1 мкм. Однако этого достаточно для защиты от коррозии.

В больших масштабах таким методом сейчас хромируют блестящие части автомобилей, велосипедов, трамвайных и железнодорожных вагонов, детали различных измерительных приборов, водо- и паропроводную аппаратуру, часы, бытовые приборы и т. д. для придания декоративного вида изделию и надежной защиты от коррозии. Толщина слоя хрома при защитно-декоративном хромировании составляет доли микрона, редко 1 мкм.

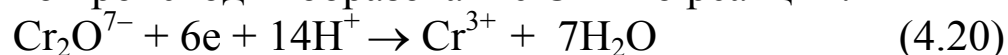
Хромирование является весьма специфическим процессом и отличается рядом особенностей по сравнению с другими гальваностегическими способами получения покрытий. В большинстве электролитов, применяемых в гальванотехнике, основным компонентом является соль осаждаемого металла, при хромировании таковым является хромовый ангидрид  $\text{CrO}_3$ , который при растворении в воде образует хромовую и двуххромовую кислоты ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). В электролите существует равновесие:



При электродных потенциалах отрицательнее 1 В при 20 °С электроосаждение хрома происходит в результате восстановления по реакции:



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



и выделение водорода:



Выделение металлического хрома происходит только при наличии в электролите посторонних анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SF}_4^{2-}$  и др. в определенном соотношении. Как видно из приведенных реакций, лишь небольшая доля тока тратится на процесс непосредственного осаждения хрома – 13–25 % (реакция 4.19), остальной ток идет на побочные процессы (реакции 4.20, 4.21).

#### 4.3.4. Электролитическое меднение

Медные покрытия как самостоятельные для защитных и защитно-декоративных целей не применяются, так как медь – малоактивный металл ( $E^0 = +0,34 \text{ В}$ ) 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,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  легко окисляется и ее поверхность покрывается соединениями меди  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  зеленого цвета,  $\text{CuS}$  – 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  $\text{Cu}^{2+}$ . Электроосаждение меди из указанных выше электролитов происходит с высоким выходом по току. Однако им присущи существенные недостатки, такие как низкая рассеивающая способность, невозможность непосредственного 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 $\text{CuSO}_4$ .....	220–250
Серная кислота.....	35–70
Блескообразователь В-7211.....	3–5 мл/л
Ион $\text{Cl}^-$ .....	0,030–0,075
Температура.....	19–30 °С
Катодная плотность тока, $i_K$ .....	1–7 А/дм <sup>2</sup>
2. Борфтористоводородная медь.....	450
Борфтористоводородная кислота.....	30
Борная кислота.....	30
Температура.....	20–40 °С
Катодная плотность тока, $i_K$ .....	до 40 А/дм <sup>2</sup>

Электролит 1 обладает хорошей выравнивающей способностью (до 85 % при толщине слоя меди 20 мкм), относительно хорошей рассеивающей способностью и позволяет получать покрытия с высоким блеском (95 % по серебряному зеркалу). Электролит 2 допускает применение высоких плотностей тока до 40 А/дм<sup>2</sup>, 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
Температура.....	40–50 °С
Катодная плотность тока, $i_K$ .....	1–3 А/дм <sup>2</sup>
Выход по току.....	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.

#### 4.3.5. 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 ( $E^0 = -0,76$  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<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 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, слабую запрессовку, нестойки при работе на трение.

Микротвердость покрытий в среднем 50–60 кгс/мм<sup>2</sup>, удельное электрическое сопротивление –  $5,75 \cdot 10^{-6}$  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. Результаты коррозионных испытаний цинковых покрытий, нанесенных различными методами, свидетельствуют о том, что электролитические покрытия более коррозионно-стойки, это 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.

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 серноокислые, борфтористоводородные электролиты, ко второй – комплексные цианистые, цинкатные, пирофосфатные и другие электролиты. Наиболее важное значение имеют цианистые и кислые электролиты. От природы и состава электролита зависит 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  $i_K - E_K$  кривых. Чем существеннее изменяется катодная поляризация, тем более мелкозернистые и равномерные по толщине покрытия осаждаются на катоде.

В кислых электролитах (серноокислый, борфтористоводородный) без специальных добавок катодная поляризация сравнительно невелика. 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 комплексных.

В серноокислых и аммиакатных электролитах при электроосаждении цинка из различных электролитов выход цинка по току достигает 94–96 % и незначительно зависит от плотности тока.

В цианистых электролитах при  $i_K = 1 \text{ А/дм}^2$  выход по току составляет 80 % и резко падает при увеличении плотности тока.

Разработаны сернокислые электролиты, содержащие в качестве буферной добавки – добавки, стабилизирующей рН – карбоновые кислоты ( $\alpha$ -аминопропионовую, янтарную и лимонную). Такие электролиты обладают более высокой рассеивающей способностью, чем сернокислые электролиты с буферной добавкой сульфата алюминия.

Аноды для цинкования в кислых электролитах целесообразнее изготавливать 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), используемые в настоящее время в промышленности:

1.	Сернокислый цинк.....	200–300
	Сернокислый натр.....	50–100
	Сернокислый алюминий.....	30
	Декстрин.....	10–12
	рН.....	3,8–4,4
	Температура.....	18–25 °С
2.	Оксид цинка.....	20–40
	Цианистый натрий.....	80–120
	Гидроксид натрия.....	70–90
	рН.....	2,5–5,0
	Температура.....	18–40 °С

Условия электроосаждения:

Катодная плотность тока, $i_K$ .....	3–4 А/дм <sup>2</sup>
Аноды.....	Zn + 0,5 % Al

Блестящие цинковые покрытия получают введением в обычные цианистые электролиты блескообразующих добавок БЦ-1, БЦ-2, БЦУ, представляющих собой водные растворы различных композиций блескообразователей. Для получения зеркальных покрытий применяется блескообразователь Ликонда НЦ. При цинковании, особенно из цианистых электролитов, происходит наводороживание поверхности детали, при этом предел выносливости при изгибе снижается тем значительно, чем выше прочностные характеристики покрываемой стали.

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

#### **4.3.6. Осаждение благородных и редких металлов**

В гальванотехнике покрытия из серебра и золота в промышленных масштабах начали применять с середины XIX столетия, а покрытия из платиновых металлов – значительно позднее. Серебряные покрытия преимущественно использовали в производстве столовых приборов, ресторанной посуды и различного рода изделий широкого потребления. Золочение употребляли для декоративной отделки украшений и элементов различных архитектурных сооружений.

С развитием радиотехнической и электронной промышленности покрытия из драгоценных металлов все больше применяют с целью обеспечения надежной эксплуатации различных деталей соответствующих радиоэлектронных приборов. При этом используется высокая химическая стойкость драгоценных металлов, тепло- и электропроводность, высокая температура плавления (для металлов платиновой группы) и др.

Как известно, серебро и золото отличаются высокой электропроводностью, но плохим сопротивлением механическому износу. Металлы платиновой группы отличаются большим сопротивлением механическому износу, но в то же время и большим электросопротивлением. Поэтому для получения покрытий из сплавов на основе серебра, и в особенности золота, их соосаждают с незначительным количеством компонента, существенно повышающего сопротивление механическому износу и лишь незначительно повышающего электросопротивление.

Родиевые покрытия в этом отношении имеют неоспоримые преимущества перед другими платиновыми металлами: они прекрасно сопротивляются механическому износу, а по электропроводности значительно превосходят платиновые и палладиевые. Поэтому родиевые покрытия особенно успешно применяют в производстве контактов, работающих на слабых токах и низком напряжении, для децентрализованной системы управления, электроники, высокочастотной техники и др.

Для нанесения покрытий из золота, серебра и металлов платиновой группы (платина, палладий, радий, рутений, осмий) на другие металлы наиболее широко используют методы механического плакирования и электролитического осаждения.



Для процесса плакировки материал покрытий применяется в форме листов, которые могут быть соединены с основным металлом в результате пайки или путем обработки при повышенной температуре ковкой или волочением. Например, молибденовую или вольфрамную проволоку покрывают платиной путем горячей прокатки с последующим вытягиванием (правкой в валках); трубы, чаши и т. д. плакируют вытяжкой или волочением. Часто так же наносят и серебряные покрытия для облицовки химической посуды, предназначенной для проведения реакций, оборудования для дистилляции и выпаривания и особенно для производства очень чистых химических веществ и для емкостей, связанных с пищевыми продуктами, где чистота продукта является свойством первостепенной важности, и поэтому защитное покрытие должно быть полностью непроницаемым. Основным достоинством серебра в этом случае его применения, кроме относительно низкой цены по сравнению с другими металлами этой группы, является его высокое сопротивление органическим кислотам и другим соединениям и стойкость в среде, содержащей хлориды. Высокая теплопроводность тоже является большим преимуществом серебряного покрытия. Платина и золото находят применение в аналогичных областях, где необходимость в этих покрытиях оправдывает их высокую стоимость. Толщина покрытий может меняться от 0,025 до 0,640 мм в зависимости от требования условий эксплуатации.

Палладий может наноситься на защищаемый металл тем же путем, однако он не используется так широко в таком виде, поскольку его коррозионная стойкость ниже коррозионной стойкости платины. Применению других металлов платиновой группы, т. е. родия, рутения и иридия, как защитных покрытий препятствуют трудности технологии обработки. В экспериментальной работе по защите рутением паяных железных сверл была показана целесообразность изготовления небольших полых конусов рутения путем уплотнения рутениевого порошка и прикрепления этих конусов к наконечнику твердым припоем.

Для серебра и золота эквивалентного защитного эффекта толщины покрытия, полученного методом плакирования, можно достичь методом электролитического осаждения. Как правило, оба металла успешно используют в гальванопластике. Однако в большинстве случаев покрытия, полученные методом электроосаждения, особенно из металлов платиновой группы и в меньшей степени – блестящее покрытие золотом, подвержены в определенной степени образованию

пористости, а также, с увеличением толщины покрытия, самопроизвольному растрескиванию из-за внутренних напряжений в процессе осаждения покрытия. Несмотря на это, основная масса покрытий драгоценными металлами для декоративных и технических целей, включая использование в области электроники, наносится электролитическим путем, так как требования к защитным свойствам покрытия являются в этом случае менее жесткими, чем требования к покрытиям, предназначенным для длительного использования в жидких или в коррозионных средах при высокой температуре; может быть допущена некоторая степень пористости.

Процессы электроосаждения серебра, золота, платины, палладия и родия были разработаны давно. В этой области за последнее время большинство наиболее заметных разработок было вызвано крайней необходимостью в растворах для блестящего покрытия золотом. Обычно используют для этой цели цианиды золота при относительно низком значении рН, чтобы вести процесс в кислой среде. И совсем недавно были применены нецианидные электролиты, состоящие из сульфитных комплексов. Относительно новые электролиты были также предложены для осаждения рутения, иридия и даже осмия, хотя они не всегда дают достаточную толщину покрытий для обеспечения его высоких защитных свойств.

Покрытия платиновыми металлами могут быть также получены из расплавленных цианидных электролитов. Такой метод используют обычно в тех случаях (например, для рутения и иридия), когда покрытия достаточной толщины не могут быть получены из водных растворов. Ирридиевое покрытие на молибдене, полученное этим методом, было изучено в условиях высокой температуры. Аналогичным путем было получено толстое родиевое покрытие. Так как такие покрытия осаждаются при температуре порядка  $600^{\circ}\text{C}$  из неводных сред, то они имеют более низкие внутренние напряжения; они пластичнее и менее пористые, чем покрытия, полученные из водных сред (электролитов). Например, родиевое покрытие из ванны этого типа имеет твердость приблизительно HV 300 по сравнению с твердостью HV 900 родиевого покрытия, полученного в обычном сульфатном электролите.

Ограничения толщины покрытий, полученных из водных сред, возникающие в результате появления внутренних напряжений, могут быть преодолены несколькими путями. Возможно получение пластичных, свободных от трещин платиновых покрытий из электролита,

состоящего из платинохлористоводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и соляной кислоты ( $\text{HCl}$ ). Улучшение защитных свойств платиновых покрытий из диамодинитроплатиновых электролитов получают при использовании переменного тока, который также широко применяется для покрытий золотом. Получение родиевых покрытий без трещин достигается из сульфатных электролитов, измененных путем добавления солей магния или селеновой кислоты. Высокопластичные палладиевые покрытия толщиной до 5 мм были получены из электролита бромид тетрааммиаката палладия.

Нанесение покрытия путем химического замещения или путем процессов автокаталитического типа также применяют. В первом случае на основном металле образуется тонкая пленка благородного металла. Реакция может или прекратиться, если поверхность металла будет полностью закрыта, или продолжаться непрерывно, как в процессе для платиновой группы металлов. В этом случае возможно разрушение подложки главным образом через поры верхнего покрытия, которое может отслоиться в результате чрезмерно продолжительной обработки. Такие процессы могут быть использованы в основном для защиты в течение ограниченного времени, например в электронике, для сохранения хорошей способности деталей паяться. Кроме того, в автокаталитическом процессе слои осажденного металла могут сами служить катализаторами. Такой процесс был разработан для золота и палладия.

*Серебро и золото.* Кроме традиционного декоративного использования, серебро и золото находят важное промышленное применение в различных видах химического оборудования. В электрической и электронной промышленности их применяют в виде покрытий для контактов и для отделки волноводов, полых проводников высокочастотного тока и т. д. Серебряное покрытие особенно часто используют в последнем случае, когда в дополнение к защитным свойствам требуются высокие значения электропроводности и теплопроводности. Необходимая толщина покрытия для надежной защиты зависит от условий службы, а также от природы основного металла, на который наносят покрытие. В случае применения для электротехнических целей для защиты алюминия, стали и меди в соответствии с требованиями минимальная толщина покрытия из серебра составляет 0,0003 дюйма (0,0075 мм). Общая толщина, включая подслой (медь или никель), составляет 0,0015 дюйм-

ма (0,038 мм) для алюминия и 0,0008 дюйма (0,020 мм) для стали. В очень жестких условиях (погружение на 6 месяцев в морскую воду) необходима толщина серебряного покрытия минимум 0,025 мм для стали, даже когда само серебряное покрытие защищается тонкими родиевыми слоями. В аналогичных условиях слой серебра толщиной 0,0125 мм полностью обеспечивает защиту латуни. Применение подслоя с потенциалом, занимающим промежуточное значение, в общем случае желательно, когда используется тонкое металлическое покрытие для наиболее активных основных металлов, например, таких как сталь, цинк и его сплавы, а также для алюминия, в противном случае коррозия в несплошностях будет ускоряться за счет действия контактной пары, образованной между покрытием и основным металлом, а также за счет высокой электрохимической активности металлов, используемых в качестве покрытий. При использовании основного металла, который способствует развитию пористости в покрытиях, толщина подслоя должна быть существенно увеличена против обычных значений.

Серебряные покрытия чувствительны к потемнению в присутствии веществ, содержащих сульфидные группы, поэтому их следует дополнительно защищать в случае их применения для декоративных и технических целей. Для этого обычно используют процесс пассивации хроматами, однако вместо серебряного покрытия могут быть использованы другие покрытия, такие как золото, родий или палладий.

Высокая отражательная способность золота в инфракрасной области спектра используется при изготовлении рефлекторов, работающих в инфракрасной области. Применяемое для этих целей покрытие толщиной 0,005 мм на основной металл из сплава бериллий-медь дает превосходные результаты. Такого порядка толщина обычно применяется для защиты электрических контактов в электронике, где используется основная часть всех золотых технических покрытий. Для всех основных металлов, включая медь и ее сплавы, никель-серебро, бериллий-медь и фосфористую бронзу, толщина покрытия определяется не только условиями среды, но и механическим сопротивлением истиранию при скольжении и истирании (мелкое чистое золотое покрытие, полученное из цианидных электролитов, может быть быстро разрушено). Многочисленные соответствующие электролиты разрабатываются для получения более твердых и блестящих покрытий. Эти электролиты вклю-

чают кислые, нейтральные и щелочные растворы, растворы, свободные от цианидов. В тех случаях, где требуется максимальная электропроводность, следует получать очень чистые покрытия, и наоборот, для обеспечения специальных физических характеристик следует получать покрытия, сплавленные с различным количеством благородных или других металлов, таких как серебро, медь, никель, кобальт, индий. Твердость таких покрытий может достигать максимального значения около HV 400 по сравнению с HV 50 для мягкого золотого покрытия. Коррозионные исследования в промышленной и морской атмосферах показали, что защитные свойства твердого покрытия сопоставимы со свойствами покрытий мягкими металлами и что толщина, составляющая только 0,0025 мм, дает высокие защитные свойства для сплавов на медной основе при выдержке их в течение шести месяцев.

Высокая стоимость золота постоянно вынуждает искать пути по снижению толщины покрытия для деталей промышленного применения, но без уменьшения срока службы таких покрытий. Толщина золотого покрытия на скользящем контакте может быть уменьшена благодаря применению подслоя серебра: слой серебра толщиной 0,0075 мм и слой золота толщиной 0,00025 мм. В этом случае возникают свои проблемы, особенно при повышенной температуре из-за диффузии серебра на поверхность через слой золота с образованием пленки тусклого цвета. Диффузия может быть устранена путем помещения тонкого слоя палладия или родия между слоями золота и серебра.

При толщине покрытия менее 0,005 мм наблюдается значительная пористость золотых покрытий. Снижения пористости можно достичь путем применения медного или никелевого подслоя. Покрытие слоем платины толщиной только 10,38 мкм будет существенно понижать пористость и повышать высокую температурную стабильность золотого покрытия толщиной 0,0025 мм на меди. Коррозионное воздействие через поры в тонком золотом покрытии на основной металл типа меди или серебра может быть уменьшено путем применения тонких покрытий палладия или родия, так как сульфидного потускнения на этих металлах не происходит, в то время как потускнение быстро распространяется на большой поверхности золотого покрытия, применяемого без подслоя, вызывая увеличение контактного сопротивления. Золотые покрытия на трущихся поверхностях следует часто смазывать: известно, что при

этом поры в покрытиях могут быть эффективно защищены, а срок службы покрытия заметно увеличен путем введения подходящих ингибиторов коррозии в систему смазки.

*Родий.* Родий является наиболее важным металлом платиновой группы. Главные области применения: защита серебра от потускнения, а также отделка металлических рефлекторов и электрических контактов (особенно трущихся или скользящих контактов), подверженных механическому истиранию и имеющих отношение к преобразованию очень небольших электрических сигналов, например в радарах, телевизионном оборудовании и других областях, где требование к отсутствию окисной пленки на поверхностях, работающих в контакте, является основным. Особенности электроосажденного покрытия, от которых зависит его применение, являются высокая отражательная способность, эффективное сопротивление коррозионному воздействию среды, его низкое и стабильное сопротивление и его предельно высокая твердость (приблизительно HV 900).

Недостатком таких покрытий при нанесении их из обычных кислых солей серной и фосфорной кислот плюс сульфатных электролитов являются высокие внутренние напряжения, которые могут вызывать растрескивание в покрытиях толщиной более 0,0025 мм и которые, как было показано ранее, ограничивают применение таких покрытий для защиты против воздействия очень агрессивных жидких сред. Тем не менее, значение родиевого покрытия в случае его применения для защиты в атмосфере, в условиях помещения, в морской и тропической средах весьма велико и, по-видимому, современные разработки в технологии, проводящиеся в этом направлении, могут позволить еще более широко применять эти покрытия.

Из-за высокой стоимости, когда единственным требованием является сопротивление потускнению поверхности, обычным является использование по возможности тончайших покрытий родия (0,00025–0,0005 мм). Так как родиевые покрытия в пределах этой толщины, подобно тонким покрытиям других металлов, полученным электроосаждением, имеют значительную пористость, основные металлы, подвергающиеся в значительной степени коррозии (сталь, сплавы цинка и т. д.), должны быть обеспечены дополнительным слоем покрытия, обычно типа серебра или никеля, которые имеют достаточную толщину для обеспечения высокого уровня защиты основного металла; этот путь предотвращает электрохимическое ускорение коррозии в порах родиевого покрытия.

Невозможно родий осадить прямо из кислых растворов электролита на поверхность металлов, указанных выше, но на медь и ее сплавы, например латунь, фосфористую бронзу, бериллий-медь, которые имеют особенно важное значение для применения в области электрических контактов, родий может быть осажден непосредственно из кислого электролита. Однако даже в этом случае желателен подслоя из другого металла.

Будут ли никель или серебро выбраны в качестве подслоя, определяется несколькими факторами, однако сопротивление к воздействию коррозионных сред, несомненно, имеет наибольшее значение. В общем случае серебро предпочтительнее, когда оно входит в покрытие, предназначенное для защиты от воздействия морской атмосферы и других атмосфер, содержащих хлориды, так как различие в потенциалах между серебром и родием в морской воде при 25 °С составляет только 0,05 В. Родий-никелевые покрытия являются стойкими в атмосфере, содержащей сульфидные ионы, и при повышенных температурах (до 500 °С). В этой связи следует отметить, что родий сам начинает окисляться при температуре в пределах 550–600 °С.

Серебро в качестве подслоя часто предпочтительней для родиевого покрытия благодаря его высокой электропроводности. Другое преимущество серебра в качестве подслоя для наиболее толстых родиевых покрытий (0,0025 мм), применяемых в электрических контактах для сопротивления истиранию, заключается в том, что использование относительно мягкого подслоя приводит к релаксации внутренних напряжений в родиевом слое в результате пластической деформации нижнего слоя и, следовательно, снижает тенденцию покрытия к растрескиванию с соответствующим улучшением защитных свойств. Никель также может быть использован для того, чтобы обеспечить механическую прочность и, следовательно, повысить сопротивление истиранию родиевого покрытия. Никелевый подслоя иногда наносят на медные соединительные провода, при этом толщина родиевого покрытия, полученного из обычных электролитов, ограничена из-за воздействия электролита на медные адгезионные слои, а также из-за повышения внутренних напряжений в родиевом покрытии.

Для хорошей качественной отделки в декоративном и техническом исполнении, для защиты от потускнения при нормальной температуре требуется толщина покрытия 0,00038 мм. Для оптималь-

ной стойкости к потускнению при температуре до 500 °С рекомендуется толщина родиевого покрытия на никелевом слое около 0,00125 мм. В случае применения покрытия для трущихся (скользящих) контактов, где способность противостоять механическому истиранию является такой же важной характеристикой, как и сопротивление потускнению, толщина покрытия должна составлять 0,0025–0,005 мм, и в особых обстоятельствах она может быть увеличена до 0,0125 мм и более.

*Палладий.* Хотя удовлетворительные процессы нанесения палладиевого покрытия существуют уже много лет, этот металл только недавно получил промышленное значение (так же, как и электроосажденные покрытия из него), и в настоящее время он представляет значительный интерес в смысле замены родия или золота в обработке электрических контактов, особенно медных концов соединителей печатных схем. Помимо его относительно низкой стоимости, палладий имеет особые технические преимущества в этом виде применения. Он может осаждаться из нейтральных или слегка щелочных нецианидных электролитов, которые фактически не воздействуют на медные адгезионные слои печатных схем, при этом покрытие имеет только низкие внутренние напряжения и легко может паяться, в то время как с родиевым покрытием в этом отношении существуют определенные трудности. Палладий имеет хорошие контактные свойства и в электроосажденном состоянии твердость HV 200–300, которая хотя значительно и уступает твердости родиевого покрытия, но намного выше твердости золотого покрытия, поэтому покрытия в состоянии успешно сопротивляться механическому истиранию. Обычно применяют покрытие толщиной 0,0025–0,005 мм, и требования к пористости тонких слоев покрытий и необходимость применения подслоя имеют и в этом случае важное значение.

К применению палладиевого покрытия в скользящих электрических контактах относятся критически из-за его высокой каталитической активности, способствующей образованию на его поверхности токонепроводящих пленок в результате полимеризации паров органических веществ, которые могут выделяться в процессе работы оборудования. Это может иметь важное значение в специальных областях, однако не вызывает опасений при широком использовании в промышленности.



*Платина.* Благодаря хорошей способности к обработке платина обычно наносится на основной металл в виде плакирующего слоя высокого качества толщиной 0,0025 мм. Способ нанесения покрытия на металл электроосаждением обычно для защиты от коррозии применяется относительно редко. Так же, как и для палладия, электролиты для нанесения платинового покрытия существуют уже давно. В настоящее время развитие процесса нанесения платинового покрытия связано главным образом с проблемой нанесения платины на титан для производства инертных анодов для электролиза. Попытки использовать титан без покрытия в качестве анода в водных растворах приводят к образованию на металле окислов с высоким сопротивлением, препятствующих прохождению тока при напряжении ниже 15 В. При достижении такого напряжения окисные слои могут в отдельных местах разрушаться, что вызывает катастрофическую коррозию титанового анода. Присутствие тонких слоев платины на поверхности титана позволяет пропускать токи большой величины при значениях потенциала ниже критического. В этом случае наличие несплошностей в платиновом покрытии, полученном электроосаждением, не влияет на характеристики анода, так как обнаженный основной металл защищается анодной пленкой. Такой композитный материал с платиновым покрытием толщиной до 0,0025 мм предназначен для изготовления различного вида электродов, применяющихся при электролизе солей, при производстве перекиси и персолей, при электродиализе, для катодной защиты и т. д.

В последних исследованиях было показано, что в определенных условиях платиновое покрытие может механически отслаиваться от титанового анода в результате воздействия основного металла в парах покрытия. В настоящее время имеются аноды с платиновыми покрытиями, нанесенными в виде плакировки; в стадии разработки находятся сложные покрытия, состоящие из сплава иридий-платина или рутениевого окисла.

*Рутений, иридий и осмий.* Использование расплавленного цианидного электролита является наиболее эффективным способом для производства плотных, относительно толстых покрытий рутения и иридия, однако этот процесс неудобен и необычен и поэтому не нашел широкого применения для промышленного производства. Однако об этом приходится только сожалеть, так как иридий и рутений обладают наиболее высокими отражательными свойствами из всех металлов платиновой группы и в принципе такое использо-

вание является наиболее удачным и выгодным для рутения и иридия. Правда, в последние годы было сделано несколько очень интересных усовершенствований для водных электролитов. Существуют электролиты, предназначенные для нанесения рутениевого покрытия и состоящие из сульфамина рутения или нитрозилсульфамина, однако наиболее успешно осаждение производится из электролита, содержащего анионный комплекс  $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Ru} \cdot \text{N} \cdot \text{RuCl}_4\text{OH}_2)^{3-}$ . Последний раствор дает относительно высокую катодную эффективность при получении блестящих покрытий толщиной около 0,005 мм, которые по физическим свойствам очень похожи на электроосажденные родиевые покрытия и в перспективе могут заменить эти более дорогие покрытия. Особенно интересна потенциальная возможность применения рутения взамен золотого или родиевого покрытия в элементах специальных переключателей.

Иридиевые покрытия осаждают из хлоридсульфаминовых и бромидных электролитов.

Электроосаждение осмия из сильнощелочных электролитов основано на использовании анионного комплекса, образованного в результате реакции между четырехокисью осмия и сульфаминовой кислотой. Нет информации об отсутствии дефектов в таком покрытии, однако, по-видимому, это покрытие может иметь высокое сопротивление механическому износу, так как сопоставление при специальных абразивных испытаниях показало, что оно уменьшается приблизительно на одну четверть по сравнению с толщиной твердого хромового покрытия. Как иридий, так и осмий имеют очень высокую температуру плавления и высокие рабочие характеристики, которые делают возможным применение таких покрытий для вольфрамовых запирающих устройств (в электронных лампах), чтобы предотвратить вторичную электронную эмиссию. Однако в этом случае применение обоих металлов ограничено из-за высокой стоимости и небольших запасов этих металлов.

#### 4.3.7. Электроосаждение сплавов

Электролитические сплавы находят применение не только в качестве коррозионно-стойких и декоративных покрытий, но все шире используются как материалы, обладающие ценными для современной техники свойствами: магнитными, полупроводниковыми, сверхпроводящими, жаростойкими и многими другими. Особенно

важно то, что свойства электролитических сплавов зачастую существенно отличаются от свойств тех же сплавов, полученных обычными термическими методами. Это вызвано тем, что, как правило, формирование электролитических осадков происходит в условиях, далеких от равновесия, в результате чего на катоде образуются метастабильные кристаллические или даже аморфные фазы. Результаты всестороннего изучения структуры и свойств сплавов, полученных в различных условиях электровосстановления из растворов солей, свидетельствуют о том, что возможности вариации свойств покрытий значительно превышают те, которые определяются данными диаграмм равновесия. В настоящее время известны более 1000 режимов осаждения только двойных сплавов и большое количество условий электроосаждения многокомпонентных сплавов. Из более чем 250 электролитических сплавов промышленное применение находят не все, но непрерывно растущие требования науки и производства приводят к разработкам новых перспективных технологий электроосаждения новых сплавов.

Значительный интерес представляют покрытия сплавами меди с цинком (латуни), меди с оловом (бронзы), хрома с металлами группы железа, а также хром-вольфрам, хром-молибден, хром-рений, хром-ванадий, хром-ниобий, сплавы драгоценных металлов. Очень устойчивы в агрессивных средах покрытия сплавами цирконий-цинк, цирконий-кадмий, никель-хром. Электролитически осажденная латунь применяется как защитно-декоративное покрытие, а также для специальных целей, например для покрытия стальных изделий, подлежащих оклейке резиной для улучшения адгезионных свойств поверхности. Высокая коррозионная стойкость против соляных растворов характерна для покрытий из так называемой морской латуни: сплава меди, цинка и олова. Широко известны покрытия сплавом томпак-латуни с содержанием меди от 88 до 97 %. Латунирование изделий производят из растворов, содержащих цианистые соли меди и цинка. При этом постоянно ведутся поиски равноценных нетоксичных электролитов латунирования.

Широко применяются в машиностроении покрытия из бронзы. Бронзовые покрытия получают соосаждением меди и олова, причем коррозионные свойства зависят от соотношения компонентов в сплаве. Практическое значение имеют защитно-декоративные покрытия золотисто-желтого цвета, содержащие до 85 % меди. Коррозионно-стойкая во многих органических средах и не тускнею-

щая в атмосферных условиях белая бронза содержит 40 % олова и 60 % меди. По внешнему виду покрытия напоминают серебряные, но имеют более высокую твердость.

#### **4.4. Электролитическое осаждение комбинированных покрытий**

Под комбинированными электролитическими покрытиями (КЭП) подразумеваются многослойные осадки, состоящие из двух или нескольких различных по химическому составу электроосажденных металлов. Иногда их называют слоистыми полиметаллическими покрытиями. По своей структуре и свойствам они являются комбинированными электролитическими осадками. Под комбинированными покрытиями понимают также биметаллические, состоящие из двух электроосажденных металлов, обладающих различным коэффициентом расширения, твердостью, износостойкостью, поверхностной электропроводностью, коррозионной стойкостью и т. д.

Такие покрытия также относят к комбинированным слоистым осадкам, как и покрытия, полученные из одного осажденного металла, например хрома, но имеющих различную структуру: блестящий осадок по молочному хрому или медный осадок из сернокислого поверх осадка, полученного из цианистого электролита и т. д. К комбинированным электролитическим покрытиям относятся также так называемые граничные осадки, используемые для декоративной отделки поверхностей деталей различных изделий.

Комбинированные электролитические покрытия по характеру формируемой структуры осадка в процессе электролиза разделяются на слоистые КЭП и композиционные КЭП (рис. 4.4). Слоистые комбинированные покрытия делятся на полиметаллические, образующиеся путем последовательного осаждения осадков, отличающихся по химическому составу – ПСКЭП, и монометаллические покрытия, полученные путем последовательного осаждения осадков, имеющих один и тот же или незначительно отличающийся химический состав – МСКЭП.

Композиционные комбинированные электролитические покрытия (ККЭП), содержащие в своем составе различные включения из природных и искусственных химических соединений и простых веществ, разделяются на однослойные – ОККЭП и многослойные – МККЭП. В свою очередь, многослойные композиционные комбинированные электролитические покрытия (МККЭП) делятся на полиметаллические – ПМККЭП и монометаллические – ММККЭП.

Классификация КЭП по характеру внутренней структуры осадка затруднена тем, что зачастую при электрокристаллизации получают осадки со смешанной структурой. Так, при электроосаждении хрома формируются осадки, имеющие кубическую, гексагональную решетки и типа  $\alpha$ -Mn. Однако комбинированные покрытия можно разделить на покрытия, образующиеся в микро- и макрообъемах (эпитаксиальные структуры), а также дифференцировать по толщине осадка. По эстетическим свойствам осадки можно разделить на сплошные, граничные и смешанные.



Рис. 4.4. Классификация КЭП по характеру формируемой структуры осадка

Слоистые комбинированные электролитические покрытия используются, в первую очередь, для придания поверхности деталей машин высокой износостойкости и устойчивости против коррозии при воздействии высоких температур и климатических условий. Слоистым комбинированным хромовым покрытиям подвергают гидроцилиндры, поршни и штоки рабочих органов грузоподъемных машин и механизмов, стволы артиллерийских орудий и стрелкового оружия и т. д. Предприятия по ремонту автомобилей зачастую заменяют меднение и никелирование при получении защитно-декоративных покрытий на МСКЭП на основе хрома.

Свойства ККЭП и их преимущества перед другими способами нанесения покрытий определили широкую область их применения. ККЭП используют для упрочнения поверхностей трения роликов и валов прокатных станов, буров, режущего и измерительного инстру-

мента, штампов, цилиндров, поршневых колея, клапанов и т. д., а также в качестве скрепляющих материалов при производстве алмазных инструментов, электрических контактов и т. д.

Известно, что наиболее стойкими против абразивного изнашивания являются плазменные покрытия и керметы, получаемые методом порошковой металлургии. ККЭП имеют неоспоримые преимущества перед ними, а именно:

- возможность более широкого использования керамических, металлокерамических и других естественных и искусственных химических соединений и простых веществ в процессе электролиза;
- возможность использования природных пылевидных кварцев: маршалита, речного песка, слюды, каолина и др.;
- применение для получения ККЭП низких температур, что исключает воздействие высоких температур на физико-механические свойства материала покрываемой детали;
- возможность послеоперационного контроля покрытия, что повышает качество;
- простота технологических приемов;
- невысокая стоимость и доступность используемого оборудования.

Под монометаллическим слоистым комбинированным электролитическим покрытием понимают покрытие, состоящее из двух и более осадков, одинаковых (или незначительно различающихся) по химическому составу, но отличающихся друг от друга характером формирующейся структуры (хром молочный + хром блестящий, медный осадок из цианистого электролита – мелкокристаллический + медный осадок из сернокислого – крупнокристаллический и т. д.). Обычно такие покрытия получают при разных режимах электролиза, изменяя один или несколько параметров одновременно в одной или нескольких ваннах.

Композиционные комбинированные электролитические покрытия (ККЭП) имеют в своем составе инородные включения, которые дают возможность сочетать в себе свойства электролитически осажденного металла (электро- и теплопроводность, износостойкость, пластичность и т. д.), а также металлов и неметаллов, которые внедряются в осадок при наложении поляризующего тока (жаростойкость, химическая стойкость, твердость, износостойкость и др.) Технологии получения ККЭП весьма перспективны и интенсивно

развиваются и совершенствуются в последние годы. Совместное осаждение металлов и мелкодисперсных твердых частиц используется для получения алмазного инструмента. Износостойкость хромовых покрытий повышают введением в электролит сульфида цинка. При введении в электролит хромирования 250 г/л хромового ангидрида, 6 г/л сернокислого стронция, 5–50 г/л мелкодисперсных частиц значительно повышается микротвердость покрытия, выход по току. При введении в электролит хромирования алмаза и слюды получают покрытие с низким коэффициентом трения. Добавление в электролит железнения карбида бора снижает наводороживание осадка в 1,4–1,6 раз, а дисульфида молибдена – в 1,2–2,4 раза. Износостойкость железных композиционных осадков в 20 раз выше, чем чистого железа. Свойства электролитических осадков никеля с включением карбидов и оксидов – износостойкость, микротвердость и коррозионная стойкость – значительно превосходят свойства осадков без включений.

Принципиальное отличие структуры ККЭП от структуры «чистых» покрытий состоит в наличии нескольких эпитаксиальных слоев и в том, что дисперсность осадка-матрицы существенно выше.

На основе существующих в настоящее время технологий получения композиционных покрытий возможна реализация самых разнообразных свойств поверхности металла.

#### **4.5. Электрохимические полимерные покрытия**

Среди новых видов покрытий все большее внимание исследователей привлекают электрохимические полимерные покрытия. К таким покрытиям относятся высокомолекулярные продукты (со)полимеризации или (со)поликонденсации, которые образуются в результате электрохимического инициирования или катализирования жидкого или растворенного мономера; причем окрашиваемое изделие является одним из электродов.

Электрохимические полимерные покрытия – одно из направлений современного развития лакокрасочной технологии получения покрытий непосредственно из мономеров на подложке. В последнее время лакокрасочные покрытия из мономеров наносят под действием ионизирующего излучения или тлеющего разряда, путем адсорбции и полимеризации мономеров на слое порошкового полимера, в результате вторичной полимеризации мономеров, выделяющихся при термодеструкции фтор-полимеров и т. д.

Методы формирования покрытий непосредственно из мономеров, в отличие от традиционных, позволяют исключить такие стадии технологического процесса, как синтез олигомеров или (со)полимеров в реакторе и их переработку в вязкотекучее состояние (расплав, дисперсию, раствор), нанесение полученных продуктов на поверхность подложки и превращение в кристаллическое или аморфное состояние при сушке.

При образовании электрохимических полимерных покрытий все вышеперечисленные стадии совмещаются в одной операции. Кроме того, происходит формирование покрытий на активированной электрохимическим процессом подложке, в частности на поверхности цветных металлов и их сплавов. На современном этапе электрохимические полимерные покрытия легко получают как на аноде, так и на катоде. Это особенно важно для формирования покрытий на анодно-растворимых металлах.

Основными преимуществами электрохимических полимерных покрытий являются:

- регулирование толщины слоя с помощью плотности тока или потенциала;
- получение особо тонких пленок, отличающихся своеобразным химическим составом и физико-техническими характеристиками;
- быстрота роста покрытий (в некоторых случаях процесс протекает за несколько секунд);
- автоматизация технологического процесса и проведение его при обычных условиях (комнатной температуре и нормальном давлении);
- невысокие энергетические затраты.

Однако для получения электрохимических полимерных покрытий в некоторых случаях необходима тщательная очистка от примесей исходных продуктов (мономера, растворителя, электролита и добавок).

Принцип получения электрохимических полимерных покрытий на токопроводящей подложке состоит в том, что изделие, являющееся одним из электродов (катодом или анодом), опускают в ванну, содержащую раствор или расплав мономера и электролит. При прохождении постоянного электрического тока происходит электрохимически инициированная (со)полимеризация или поликонденсация с образованием на поверхности электрода осадка высокомолекулярного соединения.



В некоторых случаях в раствор или расплав мономера вводят дополнительно инициаторы, красители, модификаторы, пластификаторы, наполнители и другие добавки. Мономеры содержат ненасыщенные связи или реакционноспособные группы. Растворители, используемые в этих процессах, должны хорошо растворять мономер и электролит.

Выбор электролита для получения полимерных осадков определяется его растворимостью и диссоциацией в данном растворителе с образованием электропроводящего раствора. Электролиты, как правило, представляют собой соли щелочных металлов или органических соединений.

Процесс образования макромолекул (со)полимера на поверхности электрода является гетерогенным и происходит в результате электрохимических реакций и химических реакций (со)полимеризации или поликонденсации.

При электролизе на поверхности электродов возможно образование реакционных частиц – радикалов, ионов и ион-радикалов, способных инициировать свободнорадикальную или ионную (со)полимеризацию. При поликонденсации происходит катодное восстановление и анодное окисление мономера. Активные частицы, образующиеся в этих процессах, реагируют далее с аналогичными продуктами электрохимической реакции или с другими компонентами раствора.

Электрохимические процессы, протекающие на электродах, чрезвычайно разнообразны и зависят от условий проведения электролиза (плотности тока и потенциала), природы электродного материала, растворителя, мономера, электролита и других веществ, присутствующих в системе. Большое влияние на электрохимические процессы оказывают макро- и микрорельеф поверхности электрода и методы подготовки его поверхности, а также присутствие на поверхности жировой пленки, загрязнений и окислов.

Процесс получения электрохимических полимерных покрытий включает ряд последовательных стадий. Вначале происходит массоперенос реагирующих веществ к поверхности электрода. Затем протекает электрохимическая реакция, в результате которой образуются активные центры (радикалы или ион-радикалы). Появление активных центров на поверхности электрода, а также в приэлектродном слое вызывает (со)полимеризацию со свойственными для нее реакциями инициирования, роста, передачи и обрыва

цепи. В результате (со)полимеризации образуется полимерный осадок на поверхности электрода.

Реакции инициирования, роста, передачи и обрыва цепи подобны соответствующим стадиям в гомогенных и гетерогенных реакциях химической (со)полимеризации. На эти реакции оказывает влияние электрическое поле электрода, которое изменяет скорость и степень (со)полимеризации. Это явление особенно проявляется в случае ионного механизма (со)полимеризации. Приложенное электрическое поле влияет на число передач цепи, например при образовании полиакрилонитрилового покрытия. Часто электродные процессы сопровождаются явлениями адсорбции и десорбции различных веществ на поверхности электрода, включая молекулы мономера и активные центры. Этим реакции электрохимической (со)полимеризации отличаются от классических (со)полимеризационных реакций.

При росте толщины полимерного осадка стадия массопереноса включает диффузию реагирующего вещества через пленку к поверхности электрода. Если реакции (со)полимеризации протекают на границе раздела «полимерный осадок – раствор», то необходимо также учитывать стадию массопереноса активных центров через осадок в объем раствора. Рост полимерного осадка на поверхности электрода может быть причиной возникновения дополнительного электрического сопротивления в цепи.

Скорость процесса образования полимерного осадка, состоящего из ряда последовательных стадий массопереноса реагентов, электрохимической реакции и химических реакций (со)полимеризации, определяется скоростью самой медленной стадии. Влияние параметров процесса на скорость образования электрохимических полимерных покрытий является комплексным. Температура оказывает существенное влияние на все стадии процесса. Точное определение параметров и пределов их изменения позволяет правильно разработать технологический процесс и выбрать приборы и оборудование для проведения процесса.

В настоящее время разработаны и нашли промышленное применение технологии нанесения следующих покрытий: полиакрилатных, полиакрилоамидных, полиакрилонитрильных, полистирольных, поливинилацетатных, полисилоновых, полифениленоксидных и других. Полимерные слои наносят толщиной от 0,1 до 100 мкм. Основные функции полимерных покрытий – защитно-декоративные,

электроизоляционные, медико-биологические; химическая стойкость и некоторые другие характеристики делают их необходимыми во многих областях, а преимущества способов нанесения перед традиционными лакокрасочными приводят к необходимости дальнейших разработок электрохимических технологий их получения.

#### **4.6. Основы процесса химического восстановления металлов**

Помимо процессов получения покрытий за счет прохождения внешнего электрического тока через покрываемый металл существуют способы нанесения покрытий в отсутствие внешнего источника тока.

К таким методам относятся:

- химическая металлизация;
- иммерсионные покрытия;
- внутренний электролиз.

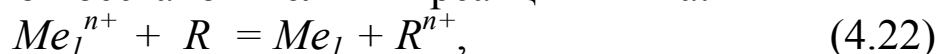
Химическая металлизация дает возможность получить металлическое покрытие практически на любые материалы. Внутренний электролиз позволяет покрывать только металлы, при этом потенциал восстановления ионов электроположительного (осаждаемого) металла из раствора задается электроотрицательным металлом, соединенным проводником с покрываемым электродом. Таким металлом может быть цинк, алюминий, магний и др. Иммерсионные покрытия также наносят только на металлы. Суть метода заключается в контактном вытеснении ионов электроположительного металла из раствора, находящегося в контакте с электроотрицательным металлом.

##### **4.6.1. Химическая металлизация**

Нанесение металлических покрытий химическим способом, т. е. без пропускания внешнего электрического тока, применяют в технологии производства печатных плат, при металлизации пластмасс и неорганических материалов (например, керамики), а также для нанесения функциональных покрытий на металлы.

Способ основан на восстановлении ионов металла на каталитически активной поверхности металлического или неметаллического электрода восстановителем, находящимся в растворе.

Химическим способом могут быть восстановлены ионы никеля, кобальта, железа, хрома, кадмия, олова, палладия, платины, меди, серебра, золота, родия, рутения. Химическим осаждением можно получить помимо чистых металлов и сплавы металлов с неметаллическими компонентами, входящими в состав восстановителей: углеродом, фосфором, бором, а также сплавы двух металлов с этими элементами. Химическое восстановление часто основано на простых окислительно-восстановительных реакциях типа:



где  $R$  – специально подобранный восстановитель.

В качестве восстановителей могут быть использованы формальдегид, гидразин, гипофосфит натрия, боран натрия, гидразинборан, диметиламин- и диэтиламинбораны. Потенциалы восстановления этих соединений в щелочной среде отрицательнее  $-1$  В, что позволяет восстанавливать ионы металлов с достаточно высокими отрицательными значениями стандартных потенциалов.

Преимуществами метода химической металлизации являются следующие: возможность осаждения металлов на любые материалы, химическую металлизацию можно проводить локально на любые участки поверхности, а также во внутренних полостях, к которым затруднен подвод электрического тока, в отличие от контактного способа нанесения покрытий с помощью химической металлизации могут быть нанесены слои металла значительной толщины и с высокой прочностью сцепления. По сравнению с покрытиями, нанесенными с использованием внешнего источника тока, химической металлизацией могут быть получены равномерные покрытия на сложнопрофилированных изделиях, так как скорость химического осаждения равномерна на всех участках поверхности. Осадки, полученные методом химической металлизации, могут обладать также рядом функциональных свойств: повышенной микротвердостью, коррозионной устойчивостью, магнитными характеристиками, которые не могут быть достигнуты способом электроосаждения.

К недостаткам метода относят:

- частую замену растворов для химической металлизации;
- сравнительно дорогие реактивы и достаточно сложное оборудование для проведения процесса;
- снижение скорости процесса осаждения металла по мере эксплуатации раствора;

- высокую температуру проведения процесса;
- большие затраты на нейтрализацию и регенерацию отработанных растворов.

Технологический процесс химической металлизации является более сложным, чем электроосаждение металла, он состоит из большего числа операций, требует более строгого регулирования параметров: температуры, рН растворов, времени выдержки при промывке; растворы для химической металлизации недостаточно стабильны в работе, а процесс протекает при повышенной температуре и с невысокой скоростью.

Несмотря на недостатки метода и его высокую себестоимость, зачастую он является единственно возможным для нанесения равномерных покрытий на металлы и диэлектрики, сложнопрофилированные изделия.

В электрохимическом отношении процессы коррозии, контактного обмена и химического восстановления ионов металлов являются идентичными. Они связаны с протеканием сопряженных электрохимических реакций на поверхности электрода. В таких процессах всегда можно выделить две основные сопряженные реакции: окисление и восстановление, протекающие с переносом электронов.

В процессах коррозии основными реакциями являются: окисление атомов металла электрода с переходом его ионов в раствор и восстановление окислителя, находящегося в растворе.

Для процессов контактного обмена также характерно протекание реакции окисления атомов металла электрода и восстановление окислителя, находящегося в растворе, только окислителем являются ионы более электроположительного металла. Как указано выше, возможно также восстановление ионов более электроотрицательного металла, чем металл электрода, если в результате контактного обмена образуется сплав или интерметаллическое соединение.

Процесс химической металлизации, в отличие от процессов коррозии и контактного обмена, характеризуется основными реакциями восстановления ионов металла, находящихся в растворе, и окислением восстановителя, также присутствующего в растворе, на каталитически активной поверхности электрода. Здесь окислитель и восстановитель находятся в растворе, не взаимодействуя друг с другом, и для протекания реакции необходим катализатор. Например,

по отношению к реакции химического никелирования каталитически активными металлами являются палладий, никель, железо, кобальт.

Помимо основных реакций, приводящих к образованию конечных продуктов, т. е. металла и продуктов окисления восстановителя, протекают обратные реакции: ионизация осажденного металла с переходом его ионов в раствор и восстановление окисленных продуктов. Скорость этих реакций значительно ниже основных, что и позволяет, в конечном счете, проводить процесс металлизации. Кроме этого, на электроде возможно протекание параллельной реакции разряда-ионизации водорода. Процесс осложняется еще и тем, что окисление восстановителя происходит с образованием продуктов различного химического состава и их химическим взаимодействием с водой, гидроксильными и гидроксониевыми ионами.

При металлизации металлов (медь, латунь, бронза, платина, серебро, золото), имеющих более положительные потенциалы по сравнению с никелем, поверхность которых не обладает каталитической активностью, необходимо сместить их потенциал в отрицательную сторону для начала процесса. Последнее достигается приведением их в контакт при погружении в раствор с более отрицательным металлом (никель, железо, алюминий) или кратковременной катодной поляризацией в растворе металлизации. Потенциал электроположительного металла также можно сместить в отрицательную сторону, вводя в раствор металлизации лиганды. Например, для химического никелирования меди может быть использован раствор, содержащий хлорид аммония.

На поверхности металлов перед металлизацией также можно сформировать фосфорсодержащую пленку при их катодной поляризации в гипофосфитнофосфитном растворе. Подобная пленка, содержащая фосфор, при внесении в раствор химического никелирования окисляется, в результате чего происходит восстановление никеля и поверхность приобретает каталитическую активность. Таким методом можно активировать медь, платину, вольфрам, молибден, марганец, свинец, олово.

Электроотрицательные металлы, такие как алюминий, титан и их сплавы, должны были бы активироваться при погружении в раствор металлизации за счет протекания реакции контактного обмена с ионами электроположительного металла, находящимися в растворе металлизации. Однако этому препятствуют оксидные

пленки на поверхности подлежащих покрытию металлов. Они могут быть удалены непосредственно в растворе металлизации введением в него фторид-ионов в виде, например, фторида аммония. Другой способ – цинкатная обработка электроотрицательных металлов, также представляющая собой процесс контактного обмена. На металлах, прошедших цинкатную обработку, процесс металлизации начинается с контактного обмена, в результате чего их поверхность приобретает каталитическую активность.

Следует также отметить, что реакции химической металлизации обычно проводят при высоких температурах, близких к температуре кипения раствора. При комнатных температурах реакция практически не протекает. Это указывает на то, что скорость металлизации лимитируется скоростью гетерогенных химических реакций, протекающих на каталитически активной поверхности.

Основные закономерности, рассмотренные для химической металлизации в растворах, содержащих в качестве восстановителя гипофосфит, справедливы и для других восстановителей, таких как бораны и диалкиламинобораны, а также гидразин, гидразинборан, формальдегид и др. При использовании в качестве восстановителей борсодержащих соединений в осадках присутствует бор, придающий им особые физико-химические свойства. Помимо отдельных металлов, по существу являющихся сплавами с фосфором или бором, методом химической металлизации может быть получено и большое число двойных и тройных сплавов.

#### 4.6.2. Иммерсионные покрытия

Иммерсионный метод получения покрытий называют также методом замещения, поскольку суть его заключается в том, что покрытие образуется в результате протекания реакции замещения между покрываемым металлом  $Me_2$  (подложкой) и более благородным  $Me_1^{n+}$  (более электроположительным) металлом покрытия, находящимся в растворе. Например, железо можно покрыть медью из раствора медного купороса. Замещение ионов металла, находящихся в растворе, металлом подложки происходит по реакции:



где  $xn = \gamma m$ .

Такая реакция может протекать до тех пор, пока раствор имеет доступ к менее благородному металлу подложки, и поэтому по мере

осаждения покрытия количество осаждающегося металла из раствора ( $Me_1$ ) и растворяющегося металла ( $Me_2$ ) снижается. Растворения  $Me_2$  можно избежать за счет связывания его с менее электроположительным металлом  $Me_3$ , так что растворяться будет только  $Me_3$ . Тогда этот процесс будет называться внутренним электролизом. С помощью метода меченых атомов было показано, что реакцию замещения можно существенно регулировать введением в электролит определенных ингибиторов или комплексообразующих добавок. Чтобы реакция замещения протекала равномерно, исходная поверхность металла основы должна быть химически чистой и специально подготовленной для покрытия, кроме того, в раствор вводятся специальные смачивающие добавки.

Некоторые трудности в получении равномерных покрытий возникают в том случае, когда деталь изготовлена из различных металлов, двух и более. Толщина осадка ограничивается величиной порядка 0,001–0,002 мм, поскольку рост покрытия заканчивается после того, как последний находящийся в контакте с раствором атом металла основы  $Me_2$  будет замещен атомами восстановленных ионов металла  $Me_1$  из раствора.

Преимуществом метода является простота растворов и операций, которые можно проводить в обычных ваннах или барабанах. Добавки ограничивают высокую начальную скорость осаждения, в противном случае возможно образование рыхлых, плохо сцепленных с основным металлом покрытий, с плохой адгезией, содержащих включения электролита. Однако, например, хороший осадок меди на алюминии с высокой адгезией может быть получен в спиртовом растворе  $CuCl_2$  и без добавок.

В связи с тем, что осадки очень тонкие, они неизбежно имеют большое число дефектов (пор), которые снижают их защитные свойства. Коррозионную стойкость можно повысить путем пассивации покрытия в хроматном растворе или «уплотнением», аналогичным анодному оксидированию. Большое значение имеет специальная подготовка поверхности металла-основы, так как вследствие малой толщины покрытия шероховатость, отражательная способность и другие свойства осадка повторяют свойства подложки. Добавки в электролит специальных ингредиентов могут изменить некоторые характеристики покрытий в лучшую сторону.

Очевидно, что иммерсионный метод может быть применен только для тех систем, в которых реализуется реакция замещения. Для расширения пределов применимости метода можно предвари-



тельно на металл-основу  $Me_2$  нанести тонкий слой другого, менее благородного металла с помощью другого метода. Замещением можно наносить и некоторые сплавы. Детали с покрытиями, полученными иммерсионным методом, часто подвергают дальнейшим отделочным операциям, связанным с нанесением на них других металлических покрытий.

Иммерсионные покрытия применяют для декапирования никелем материалов на железной основе перед нанесением на них стеклоэмали с целью повышения адгезии эмали с основой, для медного лакирования железного прутка перед вытяжкой проволоки для облегчения нанесения смазки и улучшения внешнего вида и коррозионной стойкости вытянутой проволоки, для осаждения благородных металлов и сплавов на медь и ее сплавы в технических целях и медных сплавов для улучшения паяемости, для покрытия алюминия цинком в растворе цинката натрия для улучшения последующего электроосаждения сплавов системы Cu-Ni-Cr, для амальгамирования медных сплавов ртутью с целью повышения адгезии и способности к последующему покрытию электроосаждением, для осаждения золота на стальные перья для авторучек, для осаждения меди на пластиковые подложки, содержащие порошок неблагородного металла с целью повышения электропроводности поверхности.

## **4.7. Неметаллические неорганические покрытия**

К способам получения неметаллических неорганических покрытий относятся следующие:

- фосфатирование;
- химическое и электрохимическое оксидирование (анодирование);
- хроматирование;
- пассивирование.

В результате протекания вышеперечисленных процессов на поверхности металлов образуются фосфатные, оксидные, хроматные и другие покрытия.

### **4.7.1. Фосфатирование**

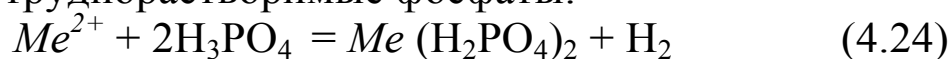
Сущность химического фосфатирования состоит в обработке поверхности металлов и сплавов в подкисленных растворах однозамещенных фосфатов или монофосфатов Fe, Mn, Zn, Ba, Ca и др.

Фосфатные покрытия представляют собой пленку нерастворимых в воде фосфорнокислых соединений, образовавшихся в результате взаимодействия металла с фосфорной кислотой и ее кислыми солями. Такие покрытия наносят для улучшения коррозионной стойкости поверхности. Защитная способность их по отношению к стали выше, чем оксидных покрытий, полученных химическим путем. Фосфатные покрытия обладают хорошими адгезионными свойствами, а в сочетании с лакокрасочными покрытиями или после дополнительной пропитки маслами или другими полимерными материалами защитные свойства становятся сопоставимыми с защитой, достигаемой с помощью гальванических покрытий. Фосфатные покрытия устойчивы в обычных атмосферных условиях, нейтральной водной среде, ряде органических растворителей, смазочных маслах, но разрушаются под действием неорганических кислот и щелочей. Фосфатные пленки обладают хорошими электроизоляционными свойствами, их пробивное напряжение в зависимости от толщины и условий формирования осадка достигает 250–500 В, а после пропитки электроизоляционными лаками – до 1000 В. Антикоррозионные и электроизоляционные свойства не ухудшаются до 200 °С.

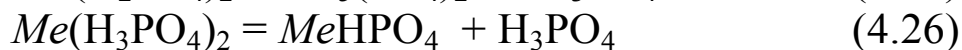
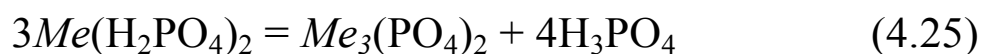
Формирующаяся на поверхности металла солевая пленка состоит из двух слоев: тонкого барьерного, пластичного, весьма пористого, непосредственно прилегающего к металлу, сложенного с ним, и внешнего, имеющего кристаллическую структуру, хрупкого, состоящего из вторичных и третичных фосфатов, определяющего основные качества покрытия. По мере роста внешнего слоя поверхность металла все больше изолируется от рабочего раствора, скорость формирования покрытия уменьшается, и, когда она станет скоростью ее растворения, рост осадка прекратится.

Фосфатирование осуществляется методом погружения детали в раствор кислых фосфорнокислых солей.

Формирование фосфатной пленки можно рассматривать как электрохимический процесс, при котором анодной реакцией является переход металла в раствор, а катодной – выделение водорода. Ионы металла при взаимодействии с фосфорной кислотой образуют на его поверхности труднорастворимые фосфаты:



Вследствие уменьшения содержания в растворе фосфорной кислоты и соответственно увеличения рН раствора возрастает гидролиз первичных фосфатов с образованием вторичных и третичных фосфатов:



Растворимость фосфатов в воде резко падает с увеличением числа замещенных металлом атомов водорода. Трехзамещенные фосфаты практически не растворяются и поэтому служат основой защитной пленки. Ионы обрабатываемого металла являются составной частью формирующегося фосфатного слоя, что обеспечивает прочную кристаллохимическую связь покрытия с основой. Образующаяся в результате реакций (4.25) и (4.26) фосфорная кислота повышает концентрацию в растворе ионов водорода, благодаря чему становится возможным дальнейший ход процесса. Образование однозамещенных фосфатов затрудняет образование защитного покрытия и даже может препятствовать его образованию. Поэтому для смещения реакции в сторону образования труднорастворимых третичных и вторичных солей необходимо поддерживать некоторый избыток кислоты в растворе на требуемом уровне. Выделяющийся в ходе реакции (4.24) водород частично диффундирует в металл, что ухудшает его пластичность и указывает на ограничение применения фосфатирования для обработки тонкостенных деталей и пружин, а также для деталей, работающих в режиме знакопеременных нагрузок.

Применяемые в ряде фосфатирующих растворов добавки нитратов и нитритов способствуют интенсификации процесса формирования пленки. Важно поддержание в электролите оптимальной концентрации нитратов, так же как и концентрации фосфорной кислоты.

Толщина и структура фосфатных покрытий во многом зависит от природы обрабатываемого металла или сплава и состояния его поверхности. На полированной углеродистой стали за 30 минут формируется мелкокристаллическая пленка толщиной 1–4 мкм. Гидроабразивная обработка способствует образованию мелкокристаллических осадков, а предварительное травление стали – крупнокристаллических. При формировании крупнокристаллической пленки за 60–90 минут толщина покрытия достигает 10–15 мкм.

Химическому фосфатированию могут подвергаться углеродистые, низколегированные, среднелегированные стали, чугун, алюминиевые и магниевые сплавы, цинковые и кадмиевые покрытия и др.

Благодаря хорошей адгезии фосфатирование широко применяют для грунтования под лакокрасочные покрытия в различных областях машиностроения: автомобильной, сельскохозяйственной, судостроительной и др. Фосфатированию подвергают различные крепежные детали с последующим пропитыванием смазочными веществами, поскольку фосфатирование не приводит к изменению размеров детали. Фосфатные покрытия не смачиваются расплавленными металлами. Это свойство используется в металлургической промышленности и в машиностроении. Покрытия обладают электроизоляционными свойствами, которые широко используются в приборостроении и электронной промышленности. Фосфатирование используется для обработки таких сплавов, как АМг, АЛ4, на которых защитная пленка не уступает по свойствам анодированным покрытиям, однако нанесение оксидных пленок является более трудоемким и дорогим. Широко применяют фосфатирование для повышения надежности лакокрасочных покрытий на деталях из медных сплавов за счет лучшей адгезии их к лакокрасочной поверхности. Способность фосфатных покрытий хорошо пропитываться маслами, смолами, красками – одно из наиболее ценных их свойств.

Защитная способность фосфатных пленок на магнии и его сплавах в ряде случаев выше, чем пленок, полученных химическим оксидированием. Фосфатирование цинка и кадмия, при котором исключаются операции осветления и пассивирования покрытий, значительно улучшает их антикоррозионные свойства в жестких климатических условиях.

Достоинством процесса фосфатирования является дешевизна: его осуществление не связано с трудо- и энергозатратами, дорогостоящим сложным оборудованием и материалами. При определенных условиях процесс фосфатирования сочетается с одновременным обезжириванием или травлением металла. Совмещение в одной операции подготовки поверхности и нанесения покрытия снижает трудоемкость работ.

Процесс фосфатирования нашел широкое применение для повышения коррозионной стойкости изделий из стали. Фосфатные покрытия представляют собой пленки из труднорастворимых солей железа и цинка. Физические свойства покрытия, толщина, кристаллическая структура, глубина проникновения его в основной металл зависят от подготовки поверхности перед обработкой, способа нанесения покрытия, времени обработки и состава раствора.

Фосфатирование углеродистых, низко- и среднелегированных сталей и чугуна проводится в растворе препарата «мажеф», представляющего собой смесь солей марганца  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $MnHPO_4$  и железа  $Fe(H_2PO_4)_2$ , концентрация которого составляет 40 г/л. Введение в раствор нитратов цинка позволяет ускорить процесс. Фосфатирование протекает особенно эффективно при температуре 90–100 °С. Холодное фосфатирование можно осуществлять при большой концентрации свободной фосфорной кислоты и введении солей азотной, азотистой и плавиковой кислот. При обычном фосфатировании за 30–60 минут обработки получается довольно толстое коррозионно-стойкое покрытие.

Непрерывно растущие требования к качеству и долговечности конструкционных материалов ведут к поискам новых видов материалов и покрытий.

#### **4.7.2. Химическое и электрохимическое оксидирование**

Коррозионную стойкость металлов и сплавов можно повысить путем создания на их поверхности оксидных пленок. В технике широко применяется оксидирование стальных изделий, алюминия и его сплавов, магния и его сплавов, титана и его сплавов. Образующиеся на металлах оксидные пленки металлов весьма прочно с ними связаны, часто беспористы и заметно повышают их коррозионную стойкость.

Искусственным путем на алюминии и его сплавах можно получить пленки относительно большой толщины. Путем химической обработки толщина оксидной пленки может быть доведена до 3–5 мкм. Наибольшее применение получил метод электрохимического окисления (анодирование), так как коррозионная стойкость таких пленок выше, чем полученных химическим путем. При электрохимическом окислении можно получить пленки толщиной 20–30 мкм, а в специальных условиях и более. Качество и коррозионная стойкость оксидных пленок зависят от состава применяемого для анодирования электролита и режима электролиза, в большей мере – от температуры электролита. Установлено, что из сернокислых электролитов формируются более коррозионно-стойкие пленки, чем из хромовокислых.

Коррозия анодированного алюминия чаще происходит в местах механического повреждения пленки. Для повышения коррозионной

стойкости анодированных изделий их пропитывают пленкообразующими и жировыми веществами, хроматами, а также различными красителями.

Магниевые сплавы, применяемые в качестве конструкционного материала, характеризуются низкой коррозионной стойкостью, которая определяется весьма отрицательной величиной электродного потенциала магния. Эффективным способом повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов является оксидирование.

Оксидные пленки на магниевых сплавах могут быть получены как химическим, так и электрохимическим путем. Химический метод оксидирования проще, но при этом изменяются размеры деталей. При электрохимическом оксидировании размеры деталей не изменяются, оксидные пленки более тверды и износостойки.

Электрохимическое оксидирование магниевых сплавов проводят в бихроматно-азотнокислых растворах состава (г/л):

$K_2Cr_2O_7$ .....	40–55
$HNO_3$ (плотность 1,4).....	65–80
$NH_4Cl$ .....	0,75–25
Температура оксидирования.....	70–80 °С
Продолжительность.....	от 15 с до 2 мин

В отличие от алюминиевых окисных пленок на магнии получаются пленки очень мягкие.

Детали из титановых сплавов с целью повышения их коррозионной стойкости также подвергают анодному оксидированию. На титане и его сплавах могут быть получены оксидные пленки большой толщины, порядка 20–40 мкм. Анодирование производится в растворах серной кислоты. Для получения оксидных пленок наибольшей толщины в раствор серной кислоты вводят часто соляную кислоту.

### 4.7.3. Хроматирование

Хроматные, так же как и фосфатные покрытия служат в основном в качестве хорошей сцепляющей основы под лаковые и подобные им покрытия. Хроматные покрытия очень тонки, но более плотные и менее пористые, чем фосфатные. Хроматные пленки наносят на кадмий, алюминий, цинк, магний, медь, бронзу.

Наиболее распространено хромирование цинка, магния, алюминия. Хромирование осуществляют при погружении детали в раствор хромовой кислоты или смеси кислоты с бихроматом. При этом на поверхности образуется слой основного хромата толщиной 0,5–5,0 мкм, имеющий окраску от светло-желтого на алюминии до белого, бронзового, красного, оливкового, голубого, зеленого, черного на цинке и кадмии. Для цинка, например, зеленовато-желтый слой имеет состав  $K_2O \cdot 4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ ,  $3ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$ . Такой слой оказывает определенное защитное действие. Например, на оцинкованном железе с хроматной пленкой при коррозии в горячей и холодной воде коррозионная стойкость повышается в 10 раз. Добавляя к раствору хромирования специальные вещества, можно получить блестящий слой, не нуждающийся в полировании. Хроматные покрытия повышают электроизоляционные свойства поверхности, износостойкость, могут служить для декоративного окрашивания, при этом пленка не препятствует сварке.

После хромирования и промывки деталей необходимо оберегать их от механических повреждений в течение 24 ч (период упрочнения пленки).

Цвет хромированного покрытия может изменяться в зависимости от условий хромирования от бесцветного до золотисто-желтого с радужным оттенком. Для декоративных и специальных целей применяют хромирование 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.

#### 4.7.4. Пассивирование

Пассивированию подвергаются: коррозионно-стойкие стали, медь, оловянные, серебряные и медные покрытия.

После удаления окалина детали из хромоникелевых сталей типа 12X18H9T подвергаются пассивированию в растворе  $HNO_3$  (250–500 г/л) при 45–55 °С в течение 15–20 мин, а детали из высокохромистых сталей типа 20X13 – в растворе  $HNO_3$  (180–220 г/л) с добавкой  $Na_2Cr_2O_7$  или  $K_2Cr_2O_7$  (20–25 г/л) при 45–55 °С в течение

20–30 мин или в растворе  $H_8PO_4$  (50–100 г/л) с  $CrO_3$  (150–200 г/л) при температуре 70–80 °С в течение 20–30 мин.

При термообработке деталей из хромистых и хромоникелевых сталей в воздушной печи могут образоваться слои с пониженным содержанием хрома в твердом растворе и, следовательно, с низким сопротивлением коррозии. При пассивировании таких деталей происходит их травление. Для повышения коррозионной стойкости таких деталей следует удалить механическим или химическим путем слой толщиной 0,15 мм.

Контроль качества поверхности после пассивирования производится путем обработки раствором  $CuSO_4$  (16 г/л) с  $H_2SO_4$  (10 г/л). После натирания поверхности этим раствором деталь выдерживают в течение 5–6 мин, а затем протирают насухо. Появление контактной меди на поверхности детали свидетельствует о низкой коррозионной стойкости.

Медь и ее сплавы пассивируют в растворе следующего состава (г/л):

$K_2Cr_2O_7$ или $Na_2Cr_2O_7$ .....	90–130
$H_2SO_4$ .....	15–25

Условия обработки:

Температура.....	15–30 °С
Время обработки.....	25–60 мин

Оловянные покрытия пассивируют в растворе  $K_2Cr_2O_7$  или  $Na_2Cr_2O_7$  (80–100 г/л) при температуре 80 – 95 °С в течение 10–20 мин.

Серебряные покрытия для сохранения паяемости кислотными флюсами пассивируют в растворе следующего состава (г/л):

$K_2CrO_4$ .....	30–50
КОН.....	30–50
Температура.....	15–30 °С
Время обработки.....	5–10 мин

Для химического пассивирования 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  $\text{CrO}_3$ . Одним из оптимальных составов, предусматривающих одновременное осветление, является следующий раствор (г/л):  $\text{CrO}_3$  – 100,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1...3,  $\text{HNO}_3$  – 70, температура – 20...25 °С, продолжительность – 2...3 с.

После пассивирования детали промывают в воде и сушат. Свойства поверхности металла даже в случае очень тонкой пленки приобретают требуемые характеристики. При этом повышается коррозионная стойкость изделия.

## **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ**

1. Дать определение равновесному, стандартному и стационарному потенциалам.
2. Как, исходя из законов Фарадея, определить время электролиза и толщину покрытия?
3. Определить, анодными или катодными по отношению к углеродистой стали являются покрытия медью, никелем, хромом, кадмием, цинком в 3%-м растворе  $\text{NaCl}$ .
4. Перечислить преимущества электролитического нанесения покрытий сплавами по сравнению с другими способами получения таких покрытий.
5. С какой целью хромируют стальные изделия?
6. Какими свойствами обладают композиционные покрытия?
7. Какие функции выполняет фосфатирование и хроматирование поверхности?
8. В чем отличие химического и электрохимического способов получения осадков?
9. С какой целью наносят покрытия из драгоценных металлов и их сплавов ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Os}$ )?
10. Какие свойства придают поверхности покрытия никелем?

## **5. ДРУГИЕ ВИДЫ ПОКРЫТИЙ**

### **5.1. Покрытия полимерами**

Весьма эффективным методом защиты от воздействия окружающей среды деталей, изделий, конструкций являются пленки из полимерных смол. Применяемые для этой цели полимеры весьма разнообразны: полиэтилен, полиизобутилен, полистирол, фторопла-

сты, эпоксидные смолы и др. Полимерные пленки могут иметь толщину в несколько миллиметров. Их наносят из расплава или суспензии кистью, окунанием или газопламенным напылением.

В химической промышленности покрытие резиной (гуммирование) или эбонитом широко используется как средство защиты от коррозии различных аппаратов, трубопроводов, различных емкостей. Эти покрытия химически стойки к соляной, плавиковой, уксусной кислотам любой концентрации до 65 °С, к 50%-й серной кислоте, 75%-й фосфорной, растворам щелочей, солей. Концентрированные кислоты (азотная, серная), перекиси разрушают резину и эбонит. Гуммированию могут быть подвергнуты различная химическая аппаратура, цистерны, центрифуги, детали (вентили, трубы, колена и др.).

## 5.2. Эмалевые покрытия

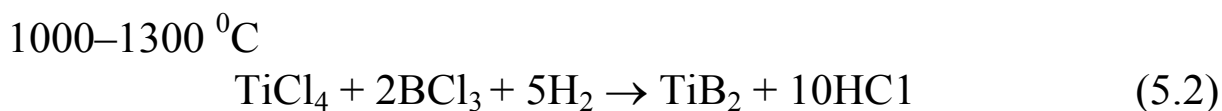
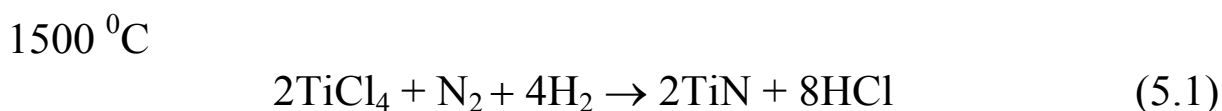
В современной технике наряду с жаростойкими материалами большое внимание уделяется покрытиям, которые эффективно защищают металлы и сплавы от высокотемпературной коррозии в агрессивных средах (горячие газы, расплавы). В качестве таких покрытий используются как металлы, так и неметаллы (кремний, бор), оксиды, композиции на основе оксидов, силикаты, эмали, ситаллы, керметы (керамико-металлические композиции).

Наиболее распространены эмалевые покрытия, применяемые для защиты черных металлов, алюминия и его сплавов. Это обусловлено простотой их получения, высокой химической стойкостью и относительно невысокой стоимостью. Другие защитные покрытия не конкурируют по объемам производства с эмалевыми покрытиями, однако они определяют уровень технического прогресса в той или иной отрасли промышленности, техники.

Широкое применение в последние годы нашли ситалловые покрытия, которые отличаются от эмалей большей прочностью, повышенной твердостью, устойчивостью к истиранию, температурным перепадам. Ситалловые покрытия представляют собой композиции, содержащие оксиды лития, титана, циркония, фосфора, сульфид железа и др. Процесс получения таких покрытий заключается в обжиге наносимых композиций при температуре 800–900 °С и затем выдержке при более низких температурах 550–750 °С (для формирования структуры ситалла). Ведущая роль в получении жаростойких и тугоплавких защитных покрытий отводится кремнию и

алюминию. Получают разнообразные по свойствам покрытия из композиций: Si-Cr, Si-B, Si-Al, Si-Al-Cr, Si-Ti-Cr, Si-Cr-Ni, Si-B-Cr, Al-Ni, Al-Cr и др. Покрытия такого типа получают методом диффузионного насыщения при высоких температурах в металлических расплавах, расплавах солей, порошковых смесях, газовых средах.

В современной технике в качестве жаростойких защитных покрытий широко применяются керметы: Ni-MgO, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-TiO<sub>2</sub>, Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr-ZrO<sub>2</sub>, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-SiO<sub>2</sub> и др. Они очень устойчивы к окислению при высоких температурах. Покрытия керметами наносят плазменным методом. Перспективно использование в качестве покрытий соединений некоторых металлов (Ti, Zr, Cr, Ni и др.) с азотом, бором, кремнием, алюминием и др. Для этих соединений характерны высокие температуры плавления; так, например, нитриды титана (TiN), циркония (ZrN), бориды (TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>) имеют температуры плавления выше 2700 °С. Такие покрытия получают из газовой фазы в соответствии с реакциями:



Создание этих покрытий в ряде случаев наиболее эффективное, а иногда и единственно возможное средство решения сложных технических проблем.

### 5.3. Лакокрасочные покрытия

Из неметаллических покрытий наибольшее применение находят лакокрасочные. Ассортимент лаков и красок в настоящее время насчитывает более 1000 наименований. К лакокрасочным материалам относятся олифы, краски, эмали, грунты, шпаклевки. Лаки представляют собой растворы пленкообразующих веществ (синтетических или природных) в легколетучих органических растворителях. Масляные краски получают введением в олифы красящих пигментов. Эмали или эмалевые краски готовят введением в состав лаков красящих пигментов. Наиболее распространенными лакокрасочными материалами для покровных слоев являются алкидные,

алкидно-мочевинная, перхлорвиниловые эмали и другие. Эластичность пленок достигается путем введения специальных веществ – пластификаторов, например касторового масла, дибутилфталата, трикрезилфосфата. Для ускорения высыхания используют сиккативы (соли жирных кислот кобальта, марганца и др.).

Для получения химически стойких лакокрасочных покрытий применяют эпоксидные, полихлорвиниловые, фенолформальдегидные, фуриловые и другие смолы.

Для защиты металлических поверхностей от воздействия кислот, щелочей при температуре до 100 °С используются эпоксидные эмали. В зависимости от характера среды по эпоксидному грунту наносят многослойные покрытия (двух-, трехслойные и более), толщина которых может достигать 200 мкм. Лакокрасочные покрытия на основе фуриловых смол устойчивы в растворах кислот, щелочей, во многих органических растворителях (ацетон, толуол и др.) и обладают повышенной теплостойкостью. В качестве термостойких применяют лакокрасочные покрытия на основе кремний-органических смол, которые выдерживают нагрев до 250–300 °С. Важное значение в последнее время приобретают лакокрасочные материалы на основе поливинилбутираля.

Процесс нанесения покрытий состоит из нескольких стадий:

- 1) подготовка поверхности к покрытию;
- 2) нанесение грунта, который необходим для создания прочного сцепления с основой и придания покрытию антикоррозионных свойств;
- 3) нанесение промежуточного слоя с целью выравнивания поверхности;
- 4) нанесение лакокрасочного покрытия (одного слоя или нескольких).

Современные методы нанесения лакокрасочных покрытий разнообразны: с помощью кисти, вальцеванием, распылением, окутанием, электростатическими и электрофоретическими методами. Последние два метода наиболее широко используются в автомобильной промышленности, велосипедной, швейных машин и др. После нанесения покрытия на изделия проводят холодную или горячую сушку.

В настоящее время широко применяют лакокрасочные покрытия и полимерные покрытия с внедренными в них металлическими частицами, при этом не только изолируется поверхность металла от агрессивной среды, но и реализуется электрохимический механизм защиты.

Холодное цинкование – метод долговременной защиты стали от коррозии, заключающийся в использовании лакокрасочных композиций, содержащих в качестве пигмента высокодисперсный порошок цинка. Композиции наносят на поверхность изделий традиционным лакокрасочным методом, но в отличие от обычной краски покрытие с высоким (83–97 %) содержанием цинка осуществляет не только механическую защиту от агрессивной окружающей среды, но и эффективную протекторную (катодную) защиту стали от коррозии. В отличие от гальванических цинковых покрытий, горячеоцинкованных и металлизированных при холодном цинковании образующиеся при эксплуатации продукты коррозии металлического порошка цинка создают дополнительную барьерную защиту, что увеличивает сроки службы цинкнаполненных покрытий.

В настоящее время этим способом защищают от коррозии автомобильные и железнодорожные мосты (композиция ЦВЭС), дорожные ограждения (система ЦИНОЛ + АЛПОЛ), опоры линий электропередач (покрытиями ЦВЭС и ЦИНОЛ защищены опоры ЛЭП в районах Урала, Крайнего Севера и в тропиках), металлические конструкции промышленных зданий и сооружений (композицией ЦВЭС защищены металлические конструкции цеха холодной прокатки «СТАН 2000» Магнитогорского металлургического комбината).

#### **5.4. Наплавка**

Наплавку защитных поверхностных слоев производят в основном методами сварки или газопламенной наплавки для повышения износостойкости и жаропрочности деталей, работающих в условиях больших нагрузок, высоких температур и в агрессивных средах.

Наплавку производят сплошными проволочными, ленточными электродами или прутками, покрытыми обмазкой, либо в сварочную ванну дополнительно вводят специальные флюсы. Обмазки и флюсы содержат в себе легирующие элементы, необходимые для получения заданных свойств наплавленного слоя.

Процесс наплавки представляет собой плавление и дальнейшую кристаллизацию на поверхности обрабатываемого изделия присадочного материала. При этом происходит частичное оплавление поверхности детали, образование ванн, в которых и протекает кристаллизация. После наплавки на поверхности изделия можно выделить две зоны: зону сплавления (зона сварочной ванны) и зону терми-

ческого влияния. В зоне сплавления происходит перемешивание присадочного материала и металла основы. Зона термического влияния представляет собой участок, примыкающий к сварочной ванне, в пределах которого в результате разогрева произошли фазовые и (или) структурные превращения.

Наплавка позволяет экономить дорогостоящие материалы для изготовления деталей. Наплавку в зависимости от технологической задачи производят различными металлами и сплавами (стали, чугуны, цветные сплавы и др.).

*Углеродистые стали* с содержанием углерода до 0,3–0,4 мас. % применяют для наплавки деталей, подвергающихся незначительным абразивным воздействиям и усталостному износу в условиях трения скольжения и качения при работе в неагрессивных средах (валы, цапфы, ходовые колеса, опорные катки, ножи и т. п.).

*Углеродистые и низколегированные стали* с содержанием углерода более 0,4 мас. %, а также стали, дополнительно легированные никелем, хромом, ниобием, вольфрамом и другие, используются для наплавки деталей, работающих в условиях интенсивных абразивных и абразивно-ударных воздействий в малоактивных коррозионных средах (ножи рубительных машин, гарнитуры размольных мельниц, бронзовые муфты и т. п.).

*Хромистые стали*, характеризующиеся высокой прочностью и коррозионной стойкостью в ряде агрессивных сред, применяются для наплавки деталей, подвергающихся коррозионно-металлическому, коррозионно-абразивному, газо- и гидроабразивному, а также кавитационному изнашиванию.

*Хромоникелевые аустенитные стали* с высокой стойкостью против коррозии и низкой твердостью применяются при наплавке деталей, работающих в агрессивных средах при небольших механических воздействиях (плунжеры, корпуса и крыльчатки насосов для перекачки жидкостей, не содержащих абразивных частиц, детали запорной и регулирующей аппаратуры и т. п.).

*Дисперсионно-твердеющие стали* наплавляют на поверхность вырубных, прошивных и разделительных штампов со сложной гравюрой рабочей поверхности, что приводит к увеличению стойкости в 3–6 раз по сравнению с термически упрочненным ненаплавленным инструментом.

*Высокохромистые чугуны* применяются для защиты от кавитационного и абразивного изнашивания в агрессивных средах.

*Никелевые и кобальтовые сплавы* используются для защиты от абразивного воздействия в агрессивных средах.

*Медь и медные сплавы* применяются для наплавки деталей, работающих в условиях интенсивного абразивного изнашивания, ударных нагрузок, повышенных температур и в агрессивных средах (электрические контакты, детали судов, работающих в условиях морской воды и кавитации и т. п.).

*Твердые сплавы на основе вольфрама (релит, вокар, воломит)* используются для создания особо износостойких наплавочных покрытий, работающих в условиях абразивного износа с ударными нагрузками.

*Порошковые угольно-металлические смеси (C-Cr-Fe, C-B-Cr-Fe, C-Cr-W-Fe)* применяют для восстановления изношенных поверхностей деталей, работающих в условиях умеренных ударных нагрузок.

## **5.5. Вакуумно-плазменные покрытия**

Для нанесения покрытий вакуумно-плазменным способом используются две группы методов: CVD – химическое осаждение покрытия из пара и PVD – физическое осаждение из пара. Эти методы позволяют наносить покрытия из чистых металлов, сплавов, и/или соединений (например, Ti, Ni, Si, C и др.). Методы CVD основаны на осаждении покрытия в результате химической реакции на поверхности подложки. Реакция активируется температурой, плазмой, фотонами или каталитическим действием поверхности подложки. Методы PVD основаны на переводе материала мишени в паровую и/или плазменную фазу с последующим осаждением его на подложку. Наиболее часто используют распыление по диодной или триодной схемам, магнетронное распыление и электродуговое испарение. В случае ионизации паровой фазы на подложку обычно подают отрицательный потенциал смещения для улучшения условий формирования покрытия и увеличения адгезии. Для получения покрытий из чистых материалов или сплавов в технологические камеры обычно подают инертный газ, а для получения соединений используют реактивное распыление с подачей в камеру газа, реагирующего с распыляемым материалом.

Основным методом нанесения покрытий на инструменты, оснащенные твердым сплавом, является метод CVD. Существуют два способа получения покрытий по нему:

1) газофазный – конденсация газообразных соединений из газовой среды с образованием твердой пленки на поверхности режущего инструмента;

2) термодиффузионный.

Вакуумно-плазменные методы CVD проводятся при 1000...1100 °С, что исключает их применение для быстрорежущего инструмента, у которого термостойкость составляет 620...645 °С. Современные технологии CVD-метода широко используются для нанесения коррозионно-стойких покрытий на поверхности медицинских протезов и имплантантов, для металлизации тканей.

Иногда для инструмента, оснащенного твердым сплавом, используется метод КИБ – метод конденсации покрытий из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхностей инструмента (одна из разновидностей PVD). Температура подложки относительно низкая (450 °С), что позволяет применять его для нанесения износостойких покрытий на инструмент, оснащенный твердым сплавом, и на инструмент из быстрорежущей стали.

Вакуумно-плазменный метод позволяет получать широкую гамму монослойных, многослойных и композиционных покрытий, предупреждающих образование геометрических, кристаллохимических и физико-механических дефектов на поверхностных слоях инструментального материала.

Наиболее эффективным способом упрочнения быстрорежущего инструмента является способ КИБ, а наиболее эффективным и технологичным покрытием является покрытие TiN.

Процесс упрочнения способом КИБ состоит из двух основных этапов: ионной очистки и нанесения покрытия. Ионная очистка проводится для получения атомно-чистой поверхности непосредственно перед осаждением покрытия путем бомбардировки поверхности ускоренными ионами испаряемого металла. Одновременно ионы внедряются в поверхностный слой, насыщают его и тем самым обеспечивают высокую прочность сцепления покрытия и основы.

В промышленности обычно применяют нанесение на инструменты покрытий из карбида титана, нитрида титана, карбонитрида титана, карбида хрома и окиси алюминия. Областью применения быстрорежущего инструмента с износостойкими покрытиями TiN является обработка углеродистых и низколегированных конструкционных сталей. В этих условиях покрытие TiN позволяет увеличить стойкость инструмента в 2...3 раза по сравнению с неупрочненным



инструментом или повысить скорость резания в 1,2...1,3 раза. Нанесение покрытия на инструмент из маловольфрамовой быстрорежущей стали 11P3AM3Ф2 повышает стойкость в 2 раза по сравнению с инструментом без покрытия и тем самым позволяет повысить свойства этой стали до уровня свойств стали P6M5. Сверла из быстрорежущей стали без покрытия могут быть использованы для изготовления отверстий, с покрытием TiN – 186 отверстий, с (TiAl)N – 422 отверстия, (Ti,Zr)N – 210 отверстий.

Применение быстрорежущего инструмента с износостойким покрытием TiN при обработке жаропрочных сплавов неэффективно. Твердосплавный инструмент с износостойким покрытием целесообразно применять на операциях чистового и получистового точения торцевого фрезирования углеродистой и малоуглеродистой сталей (типа 45 и 40X).

Применение износостойких покрытий из TiC или TiC + TiN (МС 2210, МС 1460, ВП 1255) обеспечивает повышение стойкости по сравнению со сплавом Т15К6 в 3...4 раза или повышение производительности в 1,4...1,8 раза по сравнению со сплавом Т15К6, Т5К10.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В настоящее время в мире разработаны тысячи видов и способов нанесения покрытий, обладающих различными комплексами свойств. В зависимости от требований, предъявляемых к материалам, эти покрытия могут в значительной степени изменить свойства поверхности конструкционного материала, придав ему необходимые качества. Задачей конструктора является грамотный выбор вида покрытия и способа его нанесения из многочисленных рекомендаций, существующих в нормативных материалах и технической научной литературе.

В представленном пособии упомянуты лишь наиболее часто встречающиеся на практике покрытия. Существует большое количество специфических, не очень широко распространенных, но имеющих огромное значение видов покрытий, не нашедших отражение в данном руководстве. Для более глубокого знакомства и выбора оптимальных вариантов покрытий следует ознакомиться с рекомендуемой литературой и некоторыми периодическими изданиями, отечественными и зарубежными, в которых отражаются современные достижения данной области исследований.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гамбург Ю. Д. Гальванопокрытия: справочник по применению / Ю. Д. Гамбург. М. : Техносфера, 2006. 216 с.
2. Солнцев С. С. Защитные покрытия металлов при нагреве : справочное пособие / С. С. Солнцев. Изд. 2-е, доп. Либроком, 2009. 248 с.
3. Пузряков А. Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления / А. Ф. Пузряков. М. : Издательство: МГТУ им. Баумана, 2008. 360 с.
4. Туманов Ю. Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах / Ю. Н. Туманов. ФИЗМАТЛИТ, 2010. 968 с.
5. Тюрин Ю. Н. Плазменные упрочняющие технологии / Ю. Н. Тюрин, М. Л. Жадкевич. Киев : Наукова думка, 2008. 216 с.
6. Кондратов Л. П. Технология материалов и покрытий / Л. П. Кондратов, Н. Н. Божко. М. : МГУП, 2008. 226 с.
7. Лахтин Ю. М. Химико-термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзмасов. М. : Metallurgia, 1985. 256 с.
8. Попов А. А. Теоретические основы химико-термической обработки стали / А. А. Попов. М. : Metallurgizdat, 1962. 120 с.
9. Химико-термическая обработка металлов и сплавов : справочник / Г. В. Борисенок, Л. А. Васильев, Л. Г. Ворошнин [и др.]. М. : Metallurgia, 1981. 424 с.
10. Шатинский В. Ф. Защитные диффузионные покрытия / В. Ф. Шатинский, А. И. Нестеренко. Киев : Наукова думка, 1988. 272 с.
11. Сонин В. И. Газотермическое напыление материалов в машиностроении / В. И. Сонин. М. : Машиностроение, 1973. 152 с.
12. Хасун А. Наплавка и напыление / А. Хасун, О. Маригаки ; пер. с яп. В. Н. Попова ; под ред. В. С. Степина, Н. Г. Шестеркина. М. : Машиностроение, 1985. 240 с.
13. Восстановление деталей машин : справочник / Ф. И. Пантелеенко, В. П. Лялякин [и др.] ; под. ред. В. П. Иванова. М. : Машиностроение, 2003. 672 с.
14. Кришталл М. А. Механизм диффузии в железных сплавах / М. А. Кришталл. М. : Metallurgia, 1972. 400 с.
15. Кришталл М. А. Многокомпонентная диффузия в металлах / М. А. Кришталл, А.И. Волков. М. : Metallurgia, 1985. 176 с.

16. Гольдштейн М. И. Растворимость фаз внедрения при термической обработке стали / М. И. Гольдштейн, В. В. Попов. М. : Металлургия, 1989. 200 с.

17. Гуров К. П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угасте. М. : Наука, 1981. 352 с.

18. Газотермические покрытия из порошковых материалов : справочник / Ю. С. Борисов, Ю. А. Харламов, С. Л. Сидоренко [и др.]. Киев : Наукова думка, 1987. 544 с.

19. Теория и технология азотирования / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган, Г. И. Шпис, З. Бемер. М. : Металлургия, 1991. 320 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОКРЫТИЙ.....	3
2. ДИФФУЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ .....	9
2.1. Получение диффузионных покрытий .....	9
2.2. Термодинамическое описание реакций при ХТО .....	12
2.3. Формирование диффузионных слоев.....	16
2.4. Основные виды ХТО .....	20
2.4.1. Цементация сталей.....	20
2.4.2. Хромирование .....	34
2.4.3. Азотирование.....	49
2.4.4. Применение диффузионных покрытий.....	58
3. ГАЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ .....	73
3.1. Основные технологии газотермического напыления покрытий.....	73
3.1.1. Газопламенное напыление .....	75
3.1.2. Плазменное напыление.....	77
3.1.3. Электродуговая металлизация .....	79
3.1.4. Детонационный способ напыления .....	80
3.2. Основные технологические этапы нанесения газотермических покрытий .....	82
3.2.1. Подготовка поверхности изделия к нанесению газотермического покрытия.....	83
3.2.2. Обработка газотермических покрытий .....	86
3.2.3. Контроль качества газотермических покрытий .....	87
3.3. Структура и свойства газотермических покрытий .....	91
3.3.1. Структура газотермических покрытий .....	91
3.3.2. Факторы, влияющие на структуру и свойства газотермических покрытий .....	93
3.4. Применение газотермических покрытий.....	94

3.4.1. Материалы для газотермического напыления.....	94
3.4.2. Газотермические покрытия из порошковых материалов ....	97
4. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ.....	113
4.1. Физико-химические свойства и функциональное назначение гальванических покрытий.....	113
4.2. Теоретические сведения об электроосаждении металлов.....	117
4.2.1. Электродные потенциалы .....	117
4.2.2. Параметры процесса электроосаждения.....	123
4.3. Электролитическое осаждение металлов и сплавов.....	133
4.3.1. Осаждение металлов группы железа.....	133
4.3.2. Кобальтирование.....	143
4.3.3. Хромирование .....	143
4.3.4. Электролитическое меднение .....	146
4.3.5. Электролитическое цинкование .....	148
4.3.6. Осаждение благородных и редких металлов.....	151
4.4. Электролитическое осаждение комбинированных покрытий.....	163
4.5. Электрохимические полимерные покрытия.....	166
4.6. Основы процесса химического восстановления металлов ....	170
4.6.1. Химическая металлизация .....	170
4.6.2. Иммерсионные покрытия.....	174
4.7. Неметаллические неорганические покрытия .....	176
4.7.1. Фосфатирование .....	176
4.7.2. Химическое и электрохимическое оксидирование.....	180
5. ДРУГИЕ ВИДЫ ПОКРЫТИЙ .....	184
5.1. Покрытия полимерами .....	184
5.2. Эмалевые покрытия .....	185
5.4. Наплавка .....	188
5.5. Вакуумно-плазменные покрытия .....	190
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	192
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	193

*Учебное издание*

**Лобанов** Михаил Львович  
**Кардонина** Наталья Игоревна  
**Россина** Наталья Георгиевна  
**Юровских** Артем Сергеевич

## **ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

Редактор *Т. Е. Мерц*  
Компьютерная верстка *Т. С. Кринициной*

Подписано в печать 17.02.2014. Формат 60×90/16.  
Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 12,5.  
Уч.-изд. л. 10,8. Тираж 100 экз. Заказ № 76.

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5  
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41  
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13  
Факс.: 8 (343) 358-93-06  
E-mail: press-urfu@mail.ru

*Для заметок*



*Для заметок*



**ЛОБАНОВ**  
Михаил Львович

Кандидат физико-математических наук, доктор технических наук профессор кафедры термообработки и физики металлов, ИММт, УрФУ. Автор более 100 печатных работ в российских и зарубежных изданиях. Автор и соавтор более двадцати патентов на изобретение. Основные направления научной работы: феноменологическая теория диффузии в твердых телах; структурные превращения в металлах и сплавах; текстуры в материалах и др.



**ЮРОВСКИХ**  
Артем Сергеевич

Кандидат технических наук доцент кафедры термообработки и физики металлов, ИММт, УрФУ. Автор более тридцати печатных работ в российских и зарубежных изданиях. Основные направления научной работы: методы исследования структуры и состава материалов, порошковые материалы.



**КАРДОНИНА**  
Наталья Игоревна

Кандидат технических наук доцент кафедры термообработки и физики металлов, ИММт, УрФУ. Автор более пятидесяти печатных работ в российских и зарубежных изданиях. Основные направления научной работы: порошковые композиционные материалы и покрытия.



**РОССИНА**  
Наталья Георгиевна

Кандидат химических наук доцент кафедры термообработки и физики металлов, ИММт, УрФУ. Автор более ста печатных работ в российских и зарубежных изданиях и нескольких патентов. Основные направления научной работы: коррозионная стойкость сталей и сплавов, анализ фазовых превращений электрохимическими методами.