

Об особенностях получения и преимуществах использования электрохимических покрытий сплавами цинка с оловом и молибденом

Исследованы особенности нанесения покрытий олово-цинковыми сплавами и сплавами на основе каждого из этих металлов. Выявлено, что такие покрытия обладают преимуществами по сравнению с покрытиями, образованными только одним из металлов, и по сравнению с кадмиевыми покрытиями. Их целесообразно использовать взамен кадмирования, оловянирования, покрытий сплавами олово-свинец, олово-висмут, особенно в радиоэлектронной аппаратуре и оборудовании (РЭА, РЭО), например, для предотвращения такого опасного явления, как внезапные и перемежающиеся отказы¹ [1–6], а также снизить объем использования цинковых покрытий для защиты стали от атмосферной и микробной коррозии.

Изучены физико-химические и физико-механические эксплуатационные свойства таких покрытий. Показана эффективность их использования в атмосферных условиях повышенной жесткости (морские среды, приморские зоны, тропики, микроорганизмы и другие факторы внешней среды).

**Анатолий Герасименко,
д. т. н., профессор**

mar@ipc.rssi.ru

Методика исследования

Объектами исследования служили пластины из стали 3, на которые осаждали требуемые покрытия в ячейке емкостью 250 мл.

Растворы готовили на дистиллированной воде с использованием реактивов «ХЧ», рН измеряли рН-метром типа рН-121. Содержание цинка и олова в растворах и сплавах определяли комплексометрическим, молибдена — фотоколориметрическим методами. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26. Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме потенциостатом П-5827М и двухкоординатным регистрирующим прибором Servocor XY с использованием электродов и вращающегося дискового электрода (ВДЭ) при скорости развертки потенциала 5 и 20 мВ/с. В качестве катода — торец наконечника цилиндрической формы, из цинка, олова и платины, запаянных в стекло. Потенциал электрода измеряли по отношению к насыщенному хлорсеребряному электроду. Парциальные плотности тока выделения компонентов сплава и водорода рассчитывали на основании данных выхода по току и химического анализа осадков сплавов, полученных в потенциостатическом режиме. Выход по току определяли с помощью медного кулонометра.

Определение рационального состава электролитов и режимов электролиза для осаждения сплавов требуемого состава проводили с использованием метода ма-

тематического планирования эксперимента (ММПЭ). Рассеивающую способность электролитов (РСЭ) измеряли в ячейке Филда с использованием ранее разработанных нами математических моделей [5].

Коррозионную стойкость сплавов оценивали в 3%-ном растворе хлорида натрия, методами ускоренных испытаний в камере «соляного тумана» и повышенной влажности, а также при проведении натурно-климатических испытаний в тропических условиях Республики Куба. Одновременно были проведены испытания стойкости покрытий к воздействию микроорганизмов, выявленных в данном регионе.

В экспериментальных исследованиях принимали участие В. В. Атрашкова — НИИ-13 МО (разработка электролитов), В. К. Атрашков — НИИ-13 МО (исследование свойств покрытий), Т. А. Андрущенко — ИФХЭ РАН (лабораторные коррозионные испытания), Г. В. Матюша — НИИ-13 МО (испытания стойкости к микроорганизмам), Э. Р. Брикует — МКУ, Куба (натурно-климатические испытания в тропиках).

Цель исследования

Усилить коррозионную стойкость металлических покрытий и улучшить их физико-механические и электротехнические свойства, например цинковых и оловянных, заменой на покрытия сплавами цинк-олово или двухслойными покрытиями с различным содержанием олова в слоях.

Уменьшить способность олова к фазовым переходам в определенных условиях, например при пониженных температурах, ранее осуществляемой заменой на сплав олово-висмут, а для условий тропиков —

¹ Внезапный — отказ, характеризующийся скачкообразным изменением значений одного или нескольких параметров объекта; перемежающийся — отказ, многократно возникающий и самоустраняющийся на объекте одного и того же характера.

цинк-молибденовых покрытий по разработанной технологии нанесения [7–13].

Повысить сохраняемость конструкций, эксплуатируемых в жестких условиях морских и тропических регионов, с учетом воздействия микроорганизмов.

Обосновать исключение из производств кадмия, дорогого и крайне опасного для здоровья, обеспечив полноценную замену кадмиевых покрытий разрабатываемыми сплавами, содержащими цинк, олово, молибден.

Результаты исследования

Цинк

Цинк наиболее часто используется в электрохимических производствах металлопокрытий. До 40% от мировых запасов цинка расходуется для защиты металлоконструкций от коррозии. Цинковые покрытия (ЦП) относятся к анодным и защищают стальные поверхности электрохимически. В атмосферных условиях поверхность цинка тускнеет вследствие образования тонкого слоя окиси, защищающего металл от дальнейшего окисления. Скорость разрушения ЦП на открытом воздухе составляет 1–1,5 мкм/год — для сельской атмосферы; 6–8 мкм/год — для промышленной и 4–20 мкм/год — для приморской зоны. Защитная способность ЦП резко снижается в замкнутых воздушных средах, содержащих загрязнения органического происхождения: синтетические смолы, растворители, особенно хлорированные углеводороды, а также при контакте с некоторыми полимерными материалами, например лакотканью и свеженанесенными лакокрасочными покрытиями (ЛКП) на другие детали [5, 14, 15].

В настоящее время получают блестящие ЦП, которые имитируют декоративные свойства хромовых или никелевых покрытий, и заменяют последние в случаях, когда не требуется специальных свойств (износостойкости, твердости и т.п.). ЦП в качестве основных применяют при нанесении комбинированных покрытий, например цинк-фосфат-гидрофобных. Повышают защитные свойства ЦП хромированием или пассивированием поверхности при анодной или химической обработке в специальных растворах или в том же электролите.

Цинкование осуществляют в электролитах, которые по содержанию ионов гидроксония делятся на кислые и щелочные. В кислых электролитах цинк находится в виде простых гидратированных ионов, образующихся в результате электролитической диссоциации сульфатов или иных солей цинка. В щелочных — цинк содержится в виде комплексных цинкатных ионов. В аммиакатных, алкиленаминовых и смешанных аммиакатно-алкиленаминовых электролитах образуются соответствующие комплексные ионы цинка. Их форма влияет на катодный процесс.

Наибольшая катодная поляризация наблюдается в цианистом электролите. В нем получают наиболее мелкозернистые и равномерные по толщине покрытия. На катодную поляризацию, свойства электролитов и качество осадков влияют и другие факторы.

Для понимания процессов цинкования и предотвращения наводороживания сталей много сделали В. Н. Кудрявцев, Ю. М. Лошкарев и С. М. Белоглазов с сотрудниками. Ими разработаны эффективные технологии для нанесения такого вида покрытий [16–22].

Пути совершенствования процесса цинкования и условия перевода цианидных растворов в нетоксичные без использования средств нейтрализации при сохранении качеств получаемых покрытий были разработаны школой, которой руководил А. В. Рябченков [23–26].

Кадмий

Кадмий — дорогой и дефицитный металл. Его стоимость примерно в пять раз выше стоимости меди и на порядок выше стоимости цинка. Мировое производство кадмия превышает 10 000 т в год. До 60% кадмия, выпускаемого в мире, расходуется на нанесение покрытий. Кадмиевые покрытия (КП) применяют в электро- и радиотехнике, измерительной аппаратуре, авиационной и ракетной технике, в конструкциях сооружений, эксплуатирующихся в морской атмосфере, оборудовании кораблей и т.п.

Однако анализ сохраняемости различных машин, оборудования и сооружений в условиях эксплуатации показал, что применение КП, особенно с целью защиты металлов от коррозии, недостаточно обосновано. Часто для одних и тех же деталей машин используются ЦП и КП. Многие считают, что КП во всех случаях по эффективности защиты превосходит ЦП. Продолжаются исследования по оценке сравнительной стойкости этих покрытий в различных средах, включая атмосферные условия. Скорость коррозии в чистом воздухе в зависимости от особенностей эксплуатации может меняться в пределах одного порядка от 1–3 г/м² в год в сухой атмосфере до 5–10 г/м² в год во влажной атмосфере. В присутствии же диоксида серы и хлоридов в воздухе коррозия покрытий может возрасти еще на порядок.

Скорость коррозионного разрушения ЦП и КП примерно постоянна в течение первых пяти-шести лет независимо от способа нанесения при отсутствии сквозных пор в покрытиях, то есть при достаточной их толщине и равномерности. Соотношение скоростей коррозии ЦП и КП, а также продуктов коррозии, сохранившихся на поверхности в условиях воздействия атмосферы различных климатических зон (по усредненным данным трех лет испытаний), приведено в таблице 1.

Таблица 1. Данные по коррозии КП и ЦП в атмосферных условиях

Районы	Соотношение		
	скоростей коррозии КП и ЦП		масс продуктов коррозии
	Нехромированных	Хромированных	
Промышленный	1,6	1,8	1,7
Сельский	1,2	2	1,6
Приморский северный	1	1	0,9
Приморский южный	1,2	1,3	2,1

Только в приморских северных районах с высокой концентрацией хлоридов в воздухе КП по коррозионной стойкости не уступают цинковым. В других случаях ЦП имеют преимущества. Растворимость продуктов коррозии кадмия в водных пленках всех районов, кроме приморского северного, больше растворимости продуктов коррозии цинка. Хромирование неэффективно в условиях влажной атмосферной коррозии.

Соединения кадмия ядовиты, не выводятся из организма и, накапливаясь в нем, вызывают тяжелые заболевания. Они влияют также на наследственность. Особую опасность кадмий представляет для молодых женщин, так как возможно рождение умственно неполноценных детей. Поэтому использование кадмия в электрохимических производствах должно быть исключено.

Олово

Олово — мягкий ковкий металл серебристо-белого цвета. При изгибе оловянных пластин слышен характерный «хруст», который возникает от перемещения кристаллов и образования сдвигов по плоскостям скольжения. Олово имеет три модификации: α , β , γ . Обычное металлическое олово существует как модификация β , устойчивая при температуре 13...160 °С. При снижении температуры олово переходит в α -форму с увеличением объема и уменьшением плотности до 5,85 г/см³. Скорость превращения возрастает с повышением чистоты металла и достигает максимальной при +50 °С. Компактный слой металла превращается в серый порошок («оловянная чума»). При росте температуры от 160 до 232 °С олово переходит в γ -форму, при этом металл становится хрупким и легко истирается в порошок.

В условиях эксплуатации конструкций иногда наблюдается изменение оловянных покрытий (ОП). Поверхностные кристаллы олова перестраиваются в тонкие нити («усы») длиной до 5 мм. Этот эффект весьма опасен в РЭА. Рост кристаллов зависит от природы металла или сплава, на которые покрытие нанесено, и от технологических особенностей процесса осаждения, а также от заключительной обработки поверхности осадка и условий эксплуатации конструкций. Более подробно это явление описано в [27].

Цинк-оловянные покрытия (ЦО)

Обнаружено, что сплавы цинк-олово, содержащие от 20 до 80% олова, проявляли высокие противокоррозионные свойства в жестких климатических условиях по сравнению с чистыми металлами и сплавами, содержащими олово в меньших или больших количествах, чем указанные пределы. Покрытия на основе таких сплавов по защитной способности превосходят не только цинковые, но и кадмиевые покрытия. Они обладают также лучшей способностью к пайке, чем оловянные и покрытия сплавами олово-свинец, и более высокой устойчивостью к фазовым переходам, что весьма важно для повышения стойкости металлических поверхностей к коррозии внешним током (КВТ).

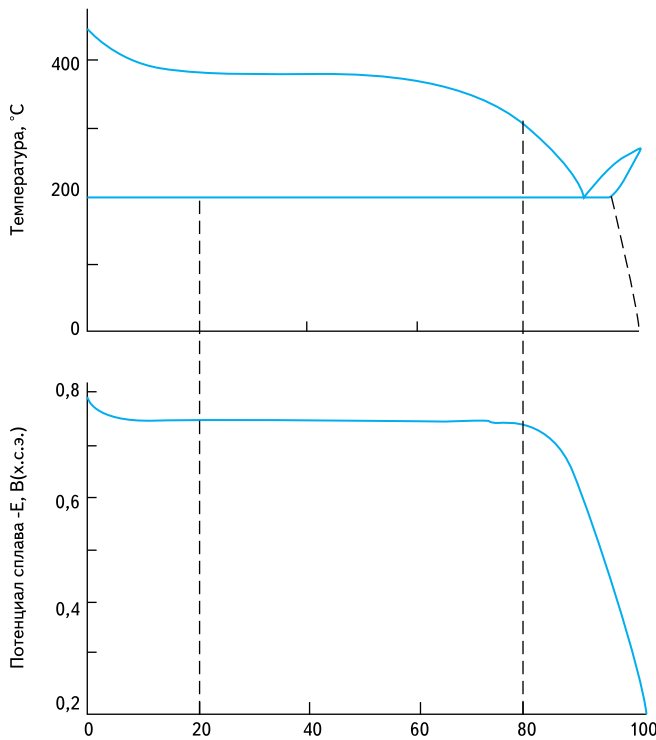


Рис. 1. Диаграмма состояния олово-цинк и изменения потенциала сплава в зависимости от его фазового состава

Из диаграммы состояния цинк-олово и изменения стационарного потенциала сплава от его фазового состава следует, что по фазовой структуре сплавы, полученные электрохимическим методом, находятся в соответствии с металлургическими (рис. 1). Растворимость олова в равновесных сплавах цинк-олова практически отсутствует. ЦО с небольшим содержанием цинка в олове образуют, по видимому, твердые растворы и не защищают основной металл от коррозии, являясь катодными по отношению к нему. Низкая коррозионная стойкость таких покрытий может быть обусловлена также отрицательным влиянием цинка, который, внедряясь в кристаллическую структуру олова, повышает энергетический уровень тетрагональной решетки и меняет ее параметры. Это ведет к снижению активации перехода $\text{Sn}(\beta) - \text{Sn}(\alpha)$. Скорость последнего процесса возрастает, образуемая α -форма олова, имея меньшую плотность, приводит к известному явлению «оловянной чумы», описанному выше, что представляет особую опасность в условиях наложения постоянного тока. Возникновение КВТ может происходить в таком случае в очень короткие интервалы времени.

Стационарный потенциал сплава по мере возрастания концентрации цинка от 0,5 до 22% массы быстро изменяется от -210 до -760 мВ, то есть от стационарного потенциала чистого олова до близкого к чистому цинку.

Таким образом, покрытия ЦО в указанных соотношениях металлов целесообразно как можно шире использовать в РЭО. Это позволит сократить расход олова и исключить из практики КП, которые крайне опасны для здоровья человека, а также снизить объем применения ЦП, имеющих недостатки и склонность к КВТ в сравнении с упомянутыми сплавами.

Дальнейшее изучение свойств систем цинк-олово показало, что стационарные потенциалы в 3%-ном водном растворе хлорида натрия, электрохимически осажденных сплавов, близки к цинковым покрытиям, то есть сохраняется анодный механизм защиты стали. Установлено также, что двухслойное цинк-оловянное покрытие (1-й слой: 40–60% олова — 15 мкм; 2-й слой: 85–95% олова — 5 мкм) и покрытие сплавом цинк-молибден (0,6–0,8% молибдена) значительно снижает токи коррозии (табл. 2).

Таблица 2. Токи коррозии (A/m^2) покрытий в водных средах

Покрытие	Вода	Среда 0,2% HCl	Среда 3% HCl
Цинк-оловянное	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
Цинк-молибденовое	3×10^{-4}	6×10^{-4}	$4,8 \times 10^{-3}$
Цинковое	$5,4 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-3}$	1×10^{-2}
Кадмиевое	$7,5 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$

Определены математические модели рациональных составов электролитов и режимов электролиза, позволяющие получать электрохимические покрытия цинк-олово и цинк-молибден заданного состава. Для первых был выбран фторидный электролит с добавками, для вторых — щелочной на основе нитрилотриуксусной кислоты [12, 28–30].

В качестве независимых переменных при определении состава первого электролита были выбраны: X_1 — катодная плотность тока, A/dm^2 ; X_2 — концентрация хлорида олова, г/л; X_3 — концентрация оксида цинка, г/л. Выходным параметром являлось Y_1 — содержание олова в покрытии, %. Катодный выход металла по току во всех опытах составлял 100%. Получена математическая модель процесса:

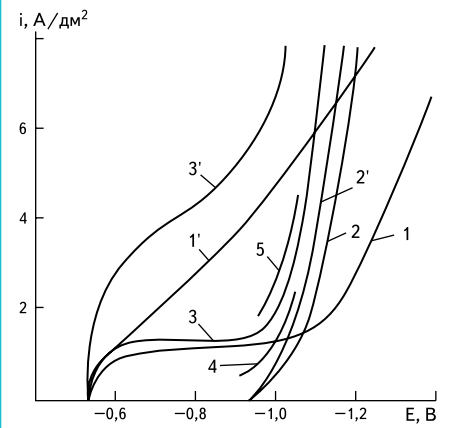


Рис. 2. Поляризационные кривые (5 мВ/с) раздельного и совместного осаждения олова и цинка в растворах, содержащих 45 г/л фторид аммония, 1 г/л клея; 2 г/л добавки Ф: 1, 1' — олово 12,6; 2, 2' — цинк 48,4; 3, 3' — олово 12,6, цинк 48,4; 4 и 5 — олово и цинк соответственно (парциальные кривые); 1–5 — без перемешивания; 1'–3' — 200 об/мин

$$Y_1 = 211,7 - 44,4X_1 - 9,56X_2 + 0,203X_3 - 0,374X_1X_2 - 0,073X_1X_3 + 0,019X_2X_3 + 9,78X_1^2 + 0,22X_2^2 - 0,049X_3^2 \quad (1)$$

Графическая интерпретация модели (1) при наложении ограничений по составу сплава (40–60% Sn) позволила определить рациональный состав электролита и условия электролиза. Введение столярного клея и добавки Ф предотвращает окисление олова, повышая стабильность раствора. Добавки снижают скорость разряда ионов цинка слабее, чем ионов олова (рис. 2), что определяет возможность их соосаждения в сплав. Изменение процесса, наблюдаемое при переходе от стационарного к ВДЭ, свидетельствует о наличии диффузионных ограничений осаждения олова.

Для получения двухслойных цинк-оловянных покрытий с различным содержанием олова в слоях рекомендуют электроосаждение проводить при изменении режима механического перемешивания в электролите, г/л: оксид цинка — 50–80, хлорид олова двухводный — 15–30, фторид аммония — 40–50, клей — 0,5–1,5, добавка Ф — 2–3, рН 3,8–4,5 при температуре 15...25 °С и плотности тока 1,5–3 A/dm^2 . Перемешивание покачиванием катодной штанги, частотой 15–20 раз в минуту, позволяет увеличить содержание олова в покрытии с 40–60 до 85–95%.

Цинк-молибденовые покрытия (ЦМо)

Введение небольшого количества молибдена в состав цинкового покрытия в процессе электролиза дает возможность получать покрытия цинк-молибденовыми сплавами, которые отличаются более высокой защитной способностью, чем цинковые и кадмиевые покрытия. Изучение кинетических закономерностей соосаждения цинка с молибденом позволило обосновать условия совместного разряда их ионов, прогнозировать состав сплава и возможности повышения защит-

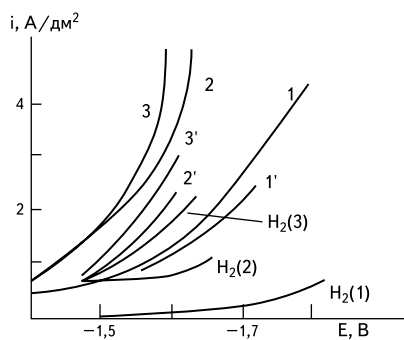


Рис. 3. Поляризационные кривые (5 мВ/с) осаждения цинка и сплава цинк-молибден в растворах с pH 11,2, содержащих НТА и КОН по 150 г/л:
 1, 1' — цинка сульфат семиводный 40;
 2, 2' — то же и молибдат натрия двуводный 5;
 3, 3' — то же, но молибдата натрия двуводного 10;
 1'-3' — парциальные кривые осаждения цинка

ных и эксплуатационных свойств покрытий. В щелочном электролите на основе нитрило-триуксусной кислоты (НТА) возможно получение покрытий с содержанием до 1,5% Мо. Предварительные эксперименты показали, что блестящие ЦМо можно осадить в интервале pH 11–12 при плотности тока 2–6 А/дм² и температуре 20...30 °С. При этом повышение температуры и содержания НТА в малых концентрациях молибдена в растворе позволяет расширить интервалы допустимой плотности тока. Рост же содержания Мо в сплаве наблюдали при уменьшении плотности тока и повышении температуры раствора. Однако при этом снижался выход сплава по току.

Поляризационные исследования (рис. 3) показали, что восстановление цинка из электролитов с НТА происходит при значительной катодной поляризации: 0,4–0,6 В при плотности тока 2–6 А/дм². Одновременно наблюдали восстановление ионов водорода. Выход цинка по току — 85–98%. При введении в раствор соли молибдена и соосаждении его с цинком перенапряжение водорода снижается, а парциальная скорость его разряда растет. К такому же эффекту ведет снижение pH раствора. При pH 9 на катоде выделяется только водород. При соосаждении молибдена деполаризуется и разряд ионов цинка, однако в сравнении с повышением скорости разряда водорода этот эффект мал. Концентрация ионов цинка в растворе практически не влияет на скорость разряда ионов водорода. В интервале 1,5–1,6 В наблюдается снижение скорости разряда ионов цинка.

Для определения рациональных условий осаждения цинк-молибденовых покрытий в качестве независимых переменных были взяты: X_1 — катодная плотность тока, А/дм²; X_2 — температура, °С; X_3 — концентрация молибдата натрия двуводного, г/л; X_4 — концентрация сульфата цинка, г/л. Выходными параметрами являлись: Y_1 — содержание Мо в покрытии, %; Y_2 — катодный выход сплава по току, %.

В полученных уравнениях регрессий переменные представлены в натуральных величинах:

$$Y_1 = 0,102 + 0,149X_1 + 0,013X_2 + 0,061X_3 - 0,007X_4 - 0,008X_1X_2 - 0,008X_1X_3 + 0,001X_1X_4 + 0,002X_2X_3 + 0,0002X_2X_4 - 0,0006X_3X_4, \quad (2)$$

$$Y_2 = 13,1 - 6,96X_1 + 2,85X_2 - 1,94X_3 + 1,43X_4 + 0,376X_1X_2 + 0,198X_1X_3 - 0,061X_1X_4 - 0,875X_2X_3 - 0,044X_2X_4 + 0,034X_3X_4. \quad (3)$$

Как видно из (2) и (3), исследуемые факторы в основном противоположно влияют на выходные параметры. Поэтому рациональный состав электролита и режим осаждения сплава цинк-молибден были определены при ограничениях содержания молибдена в покрытии 0,3–1,2% и выхода сплава по току не менее 50%. Содержание ингредиентов в растворе, г/л: сульфат цинка семиводный — 40–80, молибдат натрия двуводный — 20–30, НТА — 100–120 и КОН — 120–150. Для повышения стабильности работы электролита необходимо сочетать цинковые аноды с графитовыми, при соотношении их площади к катоду 1:1:1. Водород из катода удалять при термообработке, при этом существенного изменения в механических свойствах стали 30ХГСА не происходит.

Потенциал свободной коррозии образцов с покрытием сплавом в 3%-ном растворе хлорида натрия близок к потенциалу свежоцинкованной стали, то есть анодная функция в защитном действии покрытия сохраняется. Соосаждение молибдена с цинком снижает токи коррозии (табл. 2) и смещает кривую анодной поляризации к более высоким потенциалам, что свидетельствует о торможении анодного процесса растворения металла. С полученными данными согласуются и результаты ускоренных коррозионных испытаний, а также длительных натурно-климатических испытаний в тропическом районе.

Сведения о коррозионной устойчивости покрытий в зависимости от условий испытаний приведены в таблице 3.

Коррозионная стойкость покрытий возрастает при испытаниях в камерах, имитирующих:

- промышленную атмосферу: КП < ЦП < ЦО < ЦМо;
- морскую атмосферу: ЦП < КП < ЦМо < ЦО;
- тропическую атмосферу: КП < ЦП < ЦО < ЦМо.

Улучшения структуры поверхности металлических покрытий можно достигнуть ме-

тодами электрохимического и химического полирования [31] после или в процессе их осаждения. Покрытия после такой обработки имеют тонкие пассивные пленки, особенно после электрополирования, и меньшую склонность к явлениям КВТ.

Химическое полирование цинка и сплавов на его основе возможно в растворе, г/л: ангидрида хромовой кислоты — 100–300, нитрата аммония — 10–30, сульфата аммония — 1–10 и α -аминоэтилсерной кислоты — 0,1–1. Полирование цинковых покрытий происходит в течение 15–20 с при 18...25 °С [32]. Обработанные таким образом поверхности при испытаниях в 3%-ном растворе хлорида натрия (метод периодического погружения) имеют коррозионную стойкость, сравнимую с хромированными. В условиях атмосферной коррозии стойкость цинковых покрытий после химического полирования возрастает примерно в два раза.

Достижение более длительной эксплуатации конструкций сложных технических систем (СТС), защищенных разработанными сплавами, возможно воздействием на воздушные среды в условиях их ограниченного обмена.

При осуществлении статической осушки воздуха целесообразно использовать силикагель, несущий соответствующий летучий ингибитор коррозии (ЛИК) комплексного действия, который способен снижать эффекты атмосферной и микробной коррозии. К таким ингибиторам относятся ЛИК, разработанные ИФХРАН в последнее время (ИФХАН-61 и -118), на носителях — бумаге и силикагеле, соответственно «а» и «б» [33–36].

Выявлено, что некоторые из ранее применяемых эффективных ингибиторов атмосферной коррозии, например 1-окси-2-нафтойная кислота или оксисмы аминокетонов, обладают высокими фунгицидными свойствами и могут быть использованы для той же цели, что и выше описанные [37, 38].

Применение устройств для снижения коррозионной активности атмосферы вокруг изделия позволяет повысить сохранность металлоконструкций в целом, что весьма важно в жестких условиях эксплуатации [39].

На элементах конструкций, предназначенных к эксплуатации в тропических условиях, возможно использование веществ, способных подавлять развитие микроорганизмов. Это алкилфенокситриметилстаннат (Афотас), три-

Таблица 3. Степень коррозионного поражения покрытий в различных атмосферах, баллы

Покрытие	Промышленная атмосфера			Атмосфера соляного тумана			Атмосфера повышенной влажности		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ЦП Хр	3	3	3	3	3	4	2	2	2
КП Хр	3	3	5	2	2	4	2	2	1
ЦО	2	2	2	1	1	1	1	1	1
ЦМо	1	1	1	1	1	2	1	1	1

Примечание. Образцы выдерживали в камере промышленной атмосферы 240 ч, в камере соляного тумана — 360 ч, в камере повышенной влажности (98–100%) — 9000 ч. Особенности размещения пластин: 1 — вертикальное свободное; 2 — контакт с АМГ-6; 3 — контакт с 10Х18Н10Т. Баллы: 1 — слабое потемнение поверхности или обесцвечивание хроматной пленки при полном отсутствии продуктов коррозии; 2 — наличие продуктов коррозии в виде точек или пятен на 10–15% площади поверхности образца; 3 — то же на 20–40% поверхности образца; 4 — то же более чем 40% поверхности; 5 — то же с захватом металла основы в виде точек и пятен.

бутиловоксид (ТБОО) и алкиламиноборат (ААБ) [40–44].

Целесообразно также применение дополнительной защиты водоотталкивающими составами, включающими кремнийорганические вещества, например алкилсиликонами натрия типа ГКЖ-10, -11, -94, АМС или микровосковыми композициями, например ИФХАН-29, -29А [45–52]. Первые наносили из раствора в бензине Б-70, вторые — из водных растворов или уайт-спирита методами окунания или напыления.

Рекомендуемые средства дополнительной защиты показали высокую эффективность при натурно-климатических испытаниях в тропиках [53–56].

Экологические аспекты

Экологические аспекты технологии нанесения электрохимических покрытий в нашей стране, как и во всем мире, требуют пристального внимания. Объем производств покрытий давно превысил 1 млрд м². Коэффициент полезного использования по ионам тяжелых металлов до сих пор оставляет желать лучшего. Он составляет 50–80%, а по воде — значение, которое поражает воображение: 2–5% полезного использования. По условиям труда технология электрохимических производств (ЭХП) является наиболее вредной [57, 58]. Ежегодно сбрасывается на землю порядка 1,5 млрд м³ токсичных сточных вод, содержащих более 50 000 т цветных металлов. Экономический ущерб исчисляется в несколько десятков миллиардов рублей. Схематично воздействие ЭХП на природу показано на рис. 4. Очистные сооружения, в основе которых реагентный метод, — малоэффективны. Утилизация шламовых отходов тяжелых металлов после очистки сточных вод, как правило, не проводится. На свалках

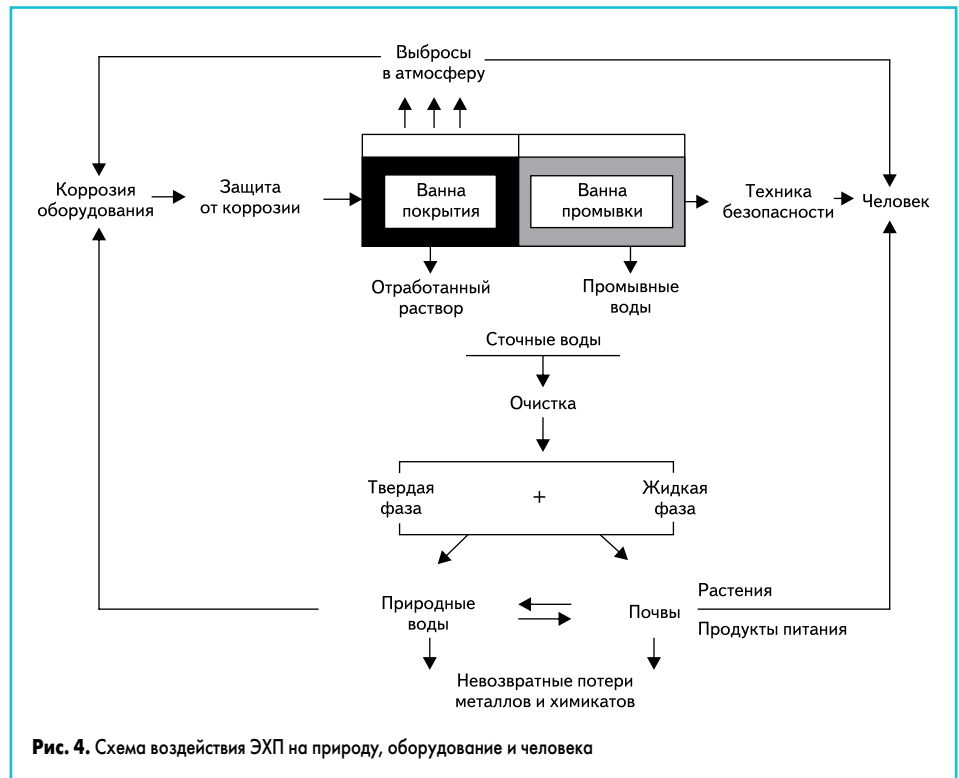


Рис. 4. Схема воздействия ЭХП на природу, оборудование и человека

они являются опасными источниками загрязнения окружающей среды.

Ионы тяжелых металлов несут реальную угрозу здоровью и жизни человека. Попадая в организм, они нарушают работу кальмодулина — основного регулятора его жизнедеятельности. Токсикологическое действие выражается в том, что, проникая в клетки, они стимулируют наследственные болезни, сердечно-сосудистые расстройства, умственную неполноценность, раковые образования (канцерогенные) [59], параличи, эпилепсию и другие болезни. Схематично их воздействие показано на рис. 5. Особую опасность представляют ионы кадмия, что отмечалось выше.

Негативная роль фактора загрязнения природы в связи с перспективами развития ЭХП — очевидна. Ее можно примерно представить графиком (рис. 6) [60–62].

Проблемы, сопутствующие эксплуатации рассмотренных электролитов, как и любых электрохимических производств, рекомендуем разрешать путем применения ванн улавливания и каскадной очистки [15]. Для очистки сточных вод можно использовать биохимические методы [52, 63] или модули безреагентного электрохимического извлечения ионов металлов, разработанные в Российском технологическом университете им. Д.И. Менделеева [64].

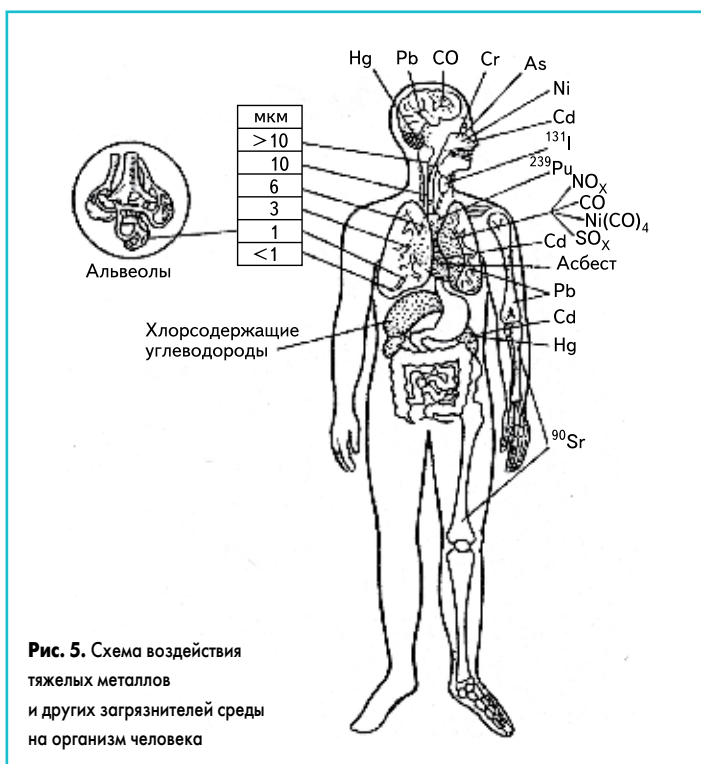


Рис. 5. Схема воздействия тяжелых металлов и других загрязнителей среды на организм человека

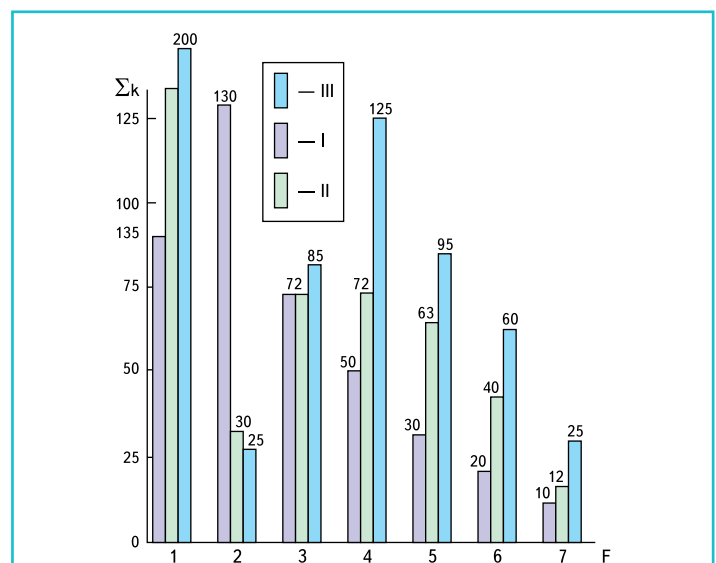


Рис. 6. Динамика влияния факторов загрязнений природы в период 1975–2025 гг. Загрязнители: 1 — тяжелые металлы; 2 — пестициды; 3 — кислые дожди; 4 — потери нефти; 5 — химические удобрения; 6 — радиоактивные отходы; 7 — диоксид углерода. По состоянию: I — в 1975 году; II — в 2000; III — прогноз на 2025 год

Литература

1. Груев И. Д., Матвеев Н. И., Сергеева Н. Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь, 1988.
2. Надежность и эффективность в технике. Справочник в 10 томах. М.: Машиностроение, 1986. Т. 1.
3. Михайлов А. Н., Успенский С. И. Электрохимическая коррозия токонесущих деталей // Техника и вооружение. 1983. № 4.
4. Михайлов А. Н., Свитич А. А., Успенский С. И. Влияние влаги на надежность работы электрических разрывных контактов // Сб. Электрические контакты. Пути повышения качества и надежности. Киев: КРДНТП, 1987.
5. Защита от коррозии, старения, биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Справочник в 2 томах / Под ред. А. А. Герасименко. М.: Машиностроение, 1987. Т. 1.
6. Герасименко А. А., Михайлов А. Н., Атрашкова В. В. О предотвращении дендритообразования цинка и повышении коррозионной стойкости цинковых покрытий // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5.
7. Рябченков А. В., Герасименко А. А., Криворучко М. П. Способ электролитического осаждения сплава олово-висмут / А. с. СССР 312894 // Б. И. 1971. № 26.
8. Головина Е. С. Исследование катодного процесса при осаждении оловянно-цинковых сплавов // Автореф. дис. к. т. н. М.: Институт цветных металлов, 1955.
9. Меркулова Ж. А., Лошкарёв М. А., Лавриненко В. И., Петренко А. И. Коррозионностойкие паяющиеся гальванопокрытия // Сб. статей по проблемам защиты металлов от коррозии. Киев: Наукова Думка, 1984.
10. Атрашкова В. В., Стефанюк С. Л., Курилович Г. И. // Сб. научн. конф. «Совершенствование технологий гальванических покрытий». Киров: ОДНТП, 1986.
11. Атрашкова В. В., Герасименко А. А. Электроосаждение цинк-оловянных покрытий // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 6.
12. Атрашкова В. В. Электрохимическое осаждение цинка с оловом и молибденом для повышения защитной способности покрытий // Автореф. дис. к. х. н. Казань: КХТИ, 1989.
13. Атрашкова В. В., Атрашков В. К., Герасименко А. А. Осаждение цинк-молибденовых покрытий // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 3.
14. Емелин М. И., Герасименко А. А. Защита от коррозии машин в условиях эксплуатации. М.: Машиностроение, 1980.
15. Герасименко А. А., Микитюк В. И. Определение параметров электрохимических процессов осаждения покрытий. М.: Металлургия, 1980.
16. Кудрявцев В. Н. Об особенностях электрохимического цинкования // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. Т. 2. № 1–2.
17. Кудрявцев В. Н., Педан К. С., Багаев С. Н. Адсорбционно-диффузионный механизм наводороживания стальной основы при электроосаждении цинка // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 6.
18. Лошкарёв Ю. М., Лившиц А. Б., Гарбузов Н. В. В кн.: Интенсификация электролитических процессов нанесения металлопокрытий. М.: МДНТП, 1970.
19. Лошкарёв Ю. М., Блинов В. М. Щелочной электролит с добавкой ЛВ // Экономика и технология гальванических производств: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1986.
20. Лошкарёв Ю. М. Электроосаждение металлов в присутствии ПАВ // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. Т. 1. № 5–6.
21. Лошкарёв Ю. М., Коробов В. И., Трофименко В. В., Чмиленко Ф. А. Повышение коррозионной стойкости цинковых покрытий в щелочных электролитах // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 1.
22. Белоглазов С. М. Наводороживание стали при электрохимическом процессе. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975.
23. Криворучко М. П., Рябченков А. В., Коржавина В. В., Кудрина А. В. Экологические перспективные технологии цинкования, кадмирования и меднения // Технология машиностроения. 2000. № 1.
24. Герасименко А. А., Криворучко М. П. Электрохимические покрытия цинком, кадмием и сплавами цинк-кадмий // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 7.
25. Герасименко А. А. Электрохимические покрытия. (На японском яз.). Вакаяма: Ниссоцусинся, 1994.
26. Герасименко А. А. // Сб. мат. семинара «Защитные покрытия металлов». М.: ЦРДЗ, 2001.
27. Герасименко А. А., Михайлов А. Н. Защита элементов РЭО от коррозии, обусловленной внешним током // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 4.
28. Атрашкова В. В., Ажогин Ф. Ф., Успенский С. И. и др. Способ получения покрытий сплавом цинк-олово / А. с. СССР 1202257 // БИ 1985. № 13.
29. Атрашкова В. В., Ажогин Ф. Ф., Успенский С. И. Электролит для осаждения покрытий сплавом цинк-молибден / А. с. СССР 1233541 // БИ 1986. № 19.
30. Атрашкова В. В., Герасименко А. А. Коррозионная стойкость и защитные свойства электроосажденных сплавов на основе цинка // Сб. научно-технических материалов. М.: МО, 1986. Вып. 65.
31. Щеголев П. В. Электролитическое и химическое полирование металлов. М.: АН СССР, 1969.
32. Герасименко А. А. Раствор для химического полирования цветных металлов и сплавов / А. с. СССР 433255 // БИ 1974. № 23.
33. Кузнецов Ю. И., Андреев Н. Н., Андреева Н. П. и др. Об ингибирующем действии и адсорбции аминокетонов на металлах // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 5.
34. Кузнецов Ю. И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов // Защита металлов. 2002. Т. 37. № 2.
35. Кузнецов Ю. И., Андреев Н. Н., Федотова Т. В. и др. Летучие ингибиторы атмосферной коррозии ИФХАН // Прикладные работы ИФХРАН. М.: Наука, 2002.
36. Андреев Н. Н. Разработка научных принципов защиты металлов органическими ЛИК коррозии летучими ингибиторами // Автореф. дис. д. х. н. М.: ИФХРАН, 2003.
37. Арнаутова В. А., Герасименко А. А., Кузнецов Ю. И. и др. Фунгистатик / А. с. СССР 1389022 // БИ 1986. № 2.
38. Арнаутова В. А., Герасименко А. А., Персианцева В. П. и др. Фунгистатик / А. с. СССР 1399913 // БИ 1988. № 23.
39. Герасименко А. А., Заблоцкий А. Н., Белоус Л. Л. и др. Упаковка для хранения изделий / А. с. СССР 1562241 // БИ 1990. № 17.
40. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. М.: Машиностроение, 1984.
41. Герасименко А. А., Палагин В. Н., Матюша Г. В. и др. Микробная коррозия и защита от нее. Ч. 3. Защита металлов в условиях контакта с нефтепродуктами // Коррозия: материалы, защита. 2003. № 4.
42. Герасименко А. А. Микромицетная коррозия металлов. Ч. 1 // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 2.
43. Герасименко А. А. Микромицетная коррозия металлов. Ч. 3 // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 1.
44. Герасименко А. А., Матюша Г. В. Бактериальная коррозия металлов. Ч. 1 // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 4.
45. Светлаков А. П. Повышение защитной способности покрытий модификацией элементоорганическими соединениями // Автореф. дис. к. т. н. М.: Вечерний металлургический институт, 1984.
46. Герасименко А. А. Гидрофобизирование медных покрытий. М.: ГОСИНТИ. 1967. № 3-67-754/19.
47. Герасименко А. А. Перспективные методы защиты металлоконструкций от воздействию факторов среды. М.: ГОСИНТИ, 1977. Вып. 7/2.
48. Герасименко А. А. Перспективные методы защиты техники и сооружений от биокоррозии. М.: ГОСИНТИ, 1979. Вып. 5/2.
49. Кузнецов Ю. И., Андреев Н. Н., Олейник С. В. Автоконсервант ИФХАН-29А / Прикладные работы ИФХРАН. М.: Наука, 2002.
50. Виноградов П. А. Консервация изделий машиностроения. Л.: Машиностроение, 1986.
51. Фомин Г. С. Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов. М.: Изд-во стандартов, 1994.
52. Герасименко А. А. Технология электрохимических покрытий. В 2 томах. Т. 1. М.: МО, 1990.
53. Назаренко И. Ф. О результатах натурных испытаний материалов техники при эксплуатации и хранении в тропических условиях Республики Куба. Гавана: МКУ, 1985.
54. Брикует Э. М. Р. Отечественные производственные материалы для длительной консервации. Куба. Гавана: ЦНТИ ВиТ, 1990.

55. Герасименко А. А., Матюша Г. В. О результатах натурных испытаний в республике Куба. Гавана – Москва: МКУ – МО, 1990.
56. Костина Т. Н., Атрашкова В. В. Антикор: Сб. научных материалов. М.: ВМНИИК, 1987.
57. Защита от коррозии, старения, биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник в 2 томах. Т. 2 / Под ред. А. А. Герасименко. М.: Машиностроение, 1987.
58. Коммонер Б. Замыкающий круг. Л.: Мир, 1974.
59. Дубинин Н. П., Пашин Ю. В. Мутагенез и окружающая среда. М.: Наука, 1978.
60. Руссель С. Микроорганизмы и жизнь почвы. М.: Колос, 1977.
61. Вопросы охраны окружающей среды. Пермь: Наука, 1979.
62. Зайцев В. А., Макаров С. В., Будрейко Е. Н. Основы создания малоотходных производств // Решение экологических проблем электрохимической обработки. Уфа: НТО, 1985.
63. Герасименко А. А. Способ биохимической очистки сточных вод / А. с. 895930 СССР // БИ 1982. № 1.
64. Колесников В. А., Шалыт Е. А. Комплекс технологий электрохимической водоочистки с регенерацией ценных компонентов в гальваническом производстве // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. Т. 1. № 1–2.