

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 669.268.7

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ХРОМ-УГЛЕРОДНЫХ СПЛАВОВ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

© 2012 г. Ф. И. Данилов¹, В. С. Проценко¹, В. О. Гордиенко¹,
А. С. Баскевич¹, В. В. Артемчук²

¹ Государственное высшее учебное заведение

“Украинский государственный химико-технологический университет”

проспект Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина

E-mail: fdanilov@optima.com.ua

² Днепрпетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна
улица академика В. Лазаряна, 2, г. Днепрпетровск, 49010, Украина

Поступила в редакцию 13.09.2011 г.

Исследовано влияние параметров импульсного электролиза на выход по току, размер нанокристаллов, состав, твердость, коэффициент трения и износостойкость нанокристаллических покрытий Cr–C, получаемых из электролита на основе сернокислой соли Cr(III), содержащего карбамид и муравьиную кислоту. Показано, что покрытия содержат ~9% (мас.) углерода; плотность тока и скважность импульсов практически не влияют на их состав. Обнаружено, что на зависимости выхода по току от скважности импульсов возникает максимум при скважности импульсов ~1.05...1.1, при этом выход по току заметно превышает величину, реализуемую в стационарном токовом режиме. Показано, что если микротвердость Cr–C осадков, полученных на постоянном токе, близка к 850–900 HV, то при использовании импульсного электролиза в определенных режимах возможно возрастание микротвердости до ~1200–1300 HV. Установлено, что применение импульсного электролиза позволяет заметно снизить коэффициент трения хром-углеродного покрытия (стальное контртело) как в условиях сухого трения, так и при граничной смазке, а также приводит к повышению износостойкости осадков.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения толстослойных хромовых покрытий из электролитов на основе трехвалентных соединений хрома является одной из ключевых в современной гальванотехнике [1–11]. В последние десятилетия в этом направлении достигнут существенный прогресс, связанный как с разработкой новых эффективных технологий электроосаждения, так и с более глубоким пониманием кинетики и механизма процессов, протекающих при хромировании. Показано, что затруднения при получении толстослойных Cr осадков из растворов солей Cr(III) обусловлены, в первую очередь, процессами гидролиза компонентов электролита в приэлектродном слое и последующим включением в состав осадка малорастворимых гидроксосоединений хрома [12, 13]. Поэтому решающее значение имеет правильный выбор природы и концентрации органических добавок (лигандов, буферов, водорастворимых полимеров), позволяющих обеспечить оптимальное состояние приэлектродного слоя в процессе

хромирования и воспрепятствовать гидроксообразованию [14–18].

Перспективным путем получения толстослойных Cr осадков с удовлетворительными механико-эксплуатационными характеристиками может стать электроосаждение с использованием импульсного тока [19–21]. В работе [21] была показана возможность толстослойного хромирования в формиатно-сульфатном электролите Cr(III) при использовании импульсного режима электролиза. В то же время, недостатком использованного электролита являются сравнительно невысокие значения выхода по току (не более 10–15%) и скорости осаждения (порядка 0.1–0.2 мкм/мин).

В последние годы были предложены электролиты хромирования на основе Cr(III), содержащие в качестве органических добавок карбамид и муравьиную кислоту. Из этих электролитов осаждаются нанокристаллические сплавы хром-углерод с весьма высоким выходом по току, достигающим до 30% и более (при скорости осаждения 1–1.5 мкм/мин и выше) [3, 4, 17, 18, 22–24].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния параметров импульсного электролиза на выход по току процесса электроосаждения сплава Cr–C из карбамидно-формиатного электролита на основе солей трехвалентного хрома, а также на важнейшие механико-эксплуатационные характеристики Cr-осадков — их микротвердость и триботехнические свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осаждения хрома использовали электролит состава (моль/дм³): 0.5 Cr₂(SO₄)₃ · 6H₂O (т. е. 1 М Cr³⁺), 0.5 HCOOH, 0.5 CO(NH₂)₂, 0.15 Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O, 0.3 Na₂SO₄, 0.5 H₃BO₃, а также 0.1 г/дм³ лаурилсульфата натрия [22–24].

Электроосаждение проводили в термостатированной стеклянной ячейке. Для задания импульсного тока использовали импульсный потенциостат ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Осаждение проводили на поверхности медной пластинки ($S = 1 \text{ см}^2$), поверхность которой перед электролизом обезжиривали водной кашицей MgO, активировали в растворе соляной кислоты и тщательно промывали дистиллятом.

Скважность импульсного тока рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{\tau_i + \tau_p}{\tau_i},$$

где τ_i — продолжительности импульса (с); τ_p — продолжительность паузы (с).

В качестве анодов использовали титан-диоксидномарганцевые (ТДМА) [25]. На ТДМА реакция окисления ионов Cr(III) до Cr(VI) протекает с низкой скоростью, что позволяет проводить электролиз без разделения катодного и анодного пространств.

Содержание хрома в покрытии определяли как методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [24], так и спектрофотометрическим анализом. В последнем случае осажденное Cr–C покрытие растворяли в соляной кислоте, а затем, после формирования интенсивно окрашенного комплекса Cr(III) с ЭДТА измеряли оптическую плотность раствора при $\lambda = 540 \text{ нм}$ по стандартной методике [26] и рассчитывали содержание хрома в осадке (Cr %). Содержание углерода в осадке находили по разности $C \% = 100\% - Cr \%$. Результаты определения состава покрытий методом РФЭС и спектрофотометрическим методом удовлетворительно совпадают.

Выход по току (ВТ) хрома рассчитывали по данным гравиметрических измерений в пере-

счете на трехэлектронную брутто-реакцию $\text{Cr(III)} + 3e^- \rightarrow \text{Cr(0)}$. Общее количество электричества, прошедшего через электролизер, определяли с помощью медного кулонометра. Отметим, что вычисления ВТ проводились с учетом экспериментально определенного содержания хрома в покрытии¹.

Структуру образующихся хромовых покрытий изучали с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 в комплекте с малоугловой камерой КРМ-1 в монохроматизованном Cu-K_α излучении) [22].

Микротвердость хромовых покрытий измеряли при помощи микротвердомера ПМТ-3 с нагрузкой 100 г при толщине осадка не менее 20 мкм. При определении микротвердости для каждого конкретного условия электроосаждения получали не менее трех осадков и измерения проводили не менее чем в пяти точках каждого образца, а затем рассчитывали среднее арифметическое значение.

Исследования триботехнических параметров осадков изучали на машине трения СМЦ-2 по схеме “диск–колодочка”. Для испытаний применяли образец в виде колодочки, вырезанной из стального цилиндрического кольца с наружным и внутренним диаметрами 68 и 50 мм, соответственно, и шириной 10 мм. На внутреннюю поверхность колодочки наносили хромовое покрытие толщиной ~20 мкм. Контртело представляло собой диск из стали марки 45, закаленной на глубину 2.5...3 мм, с твердостью HRC 45...60. Испытания проводили при скорости скольжения 0.79 м/с (частота вращения контртела 300 об/мин). Общая длина пути истирания каждого испытываемого образца составила 3140 м. Трение осуществляли без смазки и в условиях граничной смазки М14 (дизельная). Средний износ определяли на основании гравиметрических измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав осадков, выход по току реакции осаждения хрома и внешний вид покрытий

Как показано ранее [22], осадки, получаемые из электролита на основе Cr(III) с добавками карбамида и муравьиной кислоты, содержат довольно большое количество углерода в карбидной форме,

¹ В нашей предыдущей работе [21] поправка на содержание хрома в покрытии не производилась, и при расчетах выхода по току предполагалось, что весь привес электрода обусловлен осаждением металлического хрома. Это было связано с тем, что содержание углерода в хромовых осадках, исследованных в [21], составляло менее 1% и им можно было пренебречь.

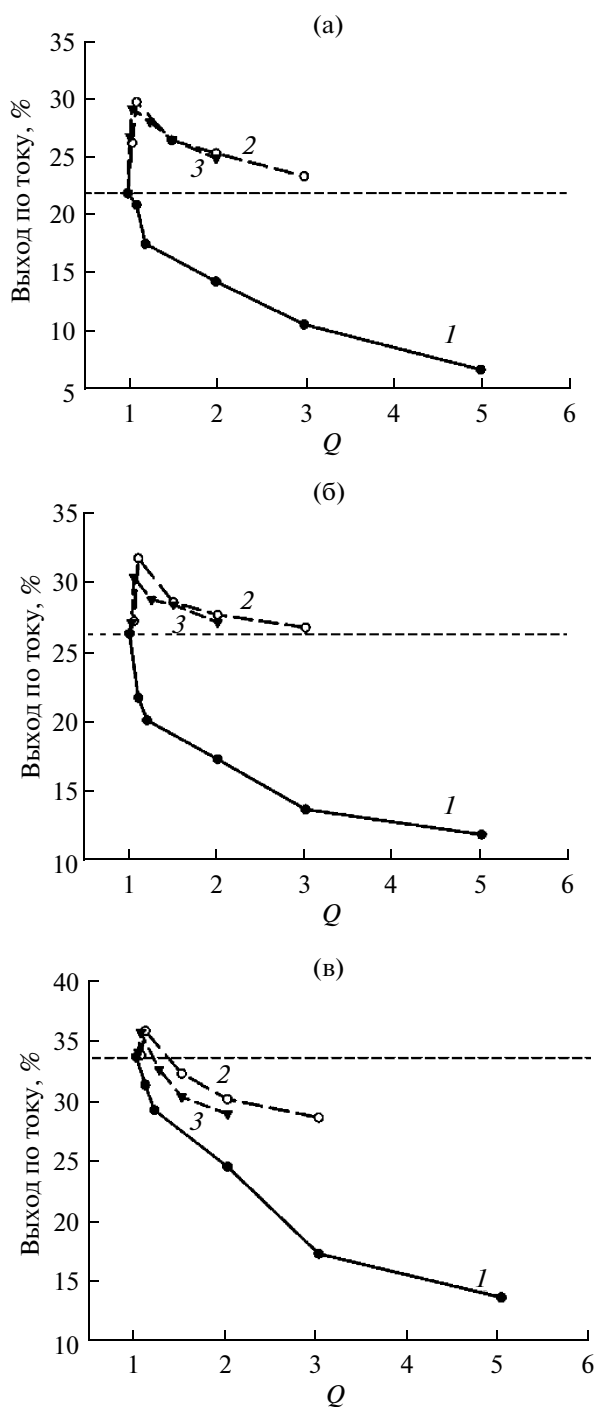


Рис. 1. Зависимость выхода по току от скважности импульсов при различных продолжительностях импульсов тока (с): (1) 0.5; (2) 1; (3) 2. Плотность тока в импульсе (А/дм²): (а) 30; (б) 35; (в) 40.

т.е. фактически осаждается сплав хром–углерод. Исследуемые покрытия содержат ~91% (мас.) Cr и ~9% (мас.) C, что примерно соответствует стехиометрии карбида Cr₇C₃. Из полученных данных следует, что скважность импульсов в интервале ее

варьирования от 1 до 3 практически не влияет на содержание углерода в сплаве. Таким образом, при использованных значениях плотности тока осаждения (30, 35 и 40 А/дм²) переход от стационарного электролиза к импульсному режиму в пределах погрешности эксперимента не влияет на содержание углерода.

Как видно из полученных данных (рис. 1), значение *ВТ* достаточно сложным образом зависит от скважности импульсов тока. Характер этой зависимости в значительной степени определяется продолжительностью импульса тока, а также плотностью тока в импульсе.

При сравнительно небольшой продолжительности импульса тока ($\tau_i = 0.5$ с) увеличение скважности импульсов ведет к снижению значения *ВТ* по сравнению со стационарным режимом.

Характер зависимости *ВТ*, *Q* принципиально меняется, если увеличивать продолжительность импульса. Как видно из рис. 1 (кривые 2 и 3), при $\tau_i = 1$ с и $\tau_i = 2$ с на обсуждаемой зависимости появляется максимум, соответствующий $Q \approx 1.05$ –1.1. При этом, как правило, выход по току, достигаемый при $\tau_i = 1$ с, больше, чем при $\tau_i = 2$ с. Следует отметить также, что при значениях *Q*, соответствующих максимуму на анализируемой зависимости, выход по току заметно превышает величину, реализуемую в стационарном токовом режиме.

Интересно, что аналогичный экстремальный характер зависимости *ВТ*, *Q* был обнаружен ранее [21] при электроосаждении хрома из электролита на основе Cr(III), состав которого существенно отличается от использованного в настоящей работе.

Полученные *ВТ*, *Q* зависимости могут быть истолкованы на основании современных представлений о механизме электроосаждения хрома из электролитов на основе соединений трехвалентного хрома [13, 27–29], согласно которым этот процесс проходит в условиях образования в прикатодном слое электролита малорастворимых гидроксидных соединений Cr(III) (“катодная пленка”). Формирование этой пленки обусловлено возрастанием рН_с в приэлектродном слое вследствие протекания сопутствующей реакции электровыделения водорода. При импульсном электролизе в период паузы величина рН_с, очевидно, уменьшается, приближаясь к своему объемному значению. В результате количество малорастворимых соединений Cr(III) в приэлектродном слое снижается, что должно вести к снижению количества адсорбированных гидроксидных соединений трехвалентного хрома, блокирующих электрохимический процесс осаждения хрома. В конечном итоге, при определенных

значениях Q и τ , выход по току может увеличиться (максимум на экспериментальной кривой BT, Q).

Следует отметить, что разряд комплексных ионов $Cr(III)$ до металлического состояния протекает стадийно с образованием промежуточных соединений $Cr(II)$ [11, 13, 27, 29], причем лимитирующей стадией процесса является электровосстановление ионов двухвалентного хрома. При импульсном электролизе в период паузы тока происходит дополнительный конвективно-диффузионный унос ионов $Cr(II)$ в объем электролита; концентрация этих ионов вблизи поверхности катода уменьшается, и скорость осаждения хрома закономерно снижается (нисходящий участок на BT, Q – зависимости). Особенно заметным этот эффект становится при небольшой продолжительности импульса (см. кривые I на рис. 1а, б, в).

Внешний вид осадков, полученных на импульсном токе, не отличается от внешнего вида покрытий, осажденных в стационарном режиме, при всех прочих одинаковых условиях. Образующиеся покрытия являются гладкими и блестящими.

Структура хром-углеродных осадков

Ранее методом малоуглового рентгеновского рассеяния было показано [22], что покрытия сплавом хром–углерод обладают нанокристаллической структурой. В данном исследовании установлено, что увеличение скважности импульсов приводит к некоторому уменьшению размеров радиусов неоднородности (областей упорядоченного расположения атомов) R_0 (табл. 1). Эти данные аналогичны полученным в работе [21].

Микротвердость осадков

Как следует из данных, представленных на рис. 2, зависимость микротвердости покрытий от скважности импульсов имеет экстремальный характер, при этом значение микротвердости в максимуме кривых несколько возрастает при повышении продолжительности импульса тока. Можно также отметить, что максимум на зависимости “микротвердость, Q ” смещается в сторону меньших скважностей с ростом продолжительности импульса (так, для $\tau_i = 0.5$; 1 и 2 с наибольшая микротвердость наблюдается при $Q = 3$; 2 и 1.5 соответственно).

Известно [30], что микротвердость хромовых осадков существенно зависит от размеров кристаллитов, остаточных напряжений и включений в структуру различных металлических и неметаллических фаз. При использовании импульсного тока в период паузы проявляется эффект частичной пассивации хрома (как известно, металличе-

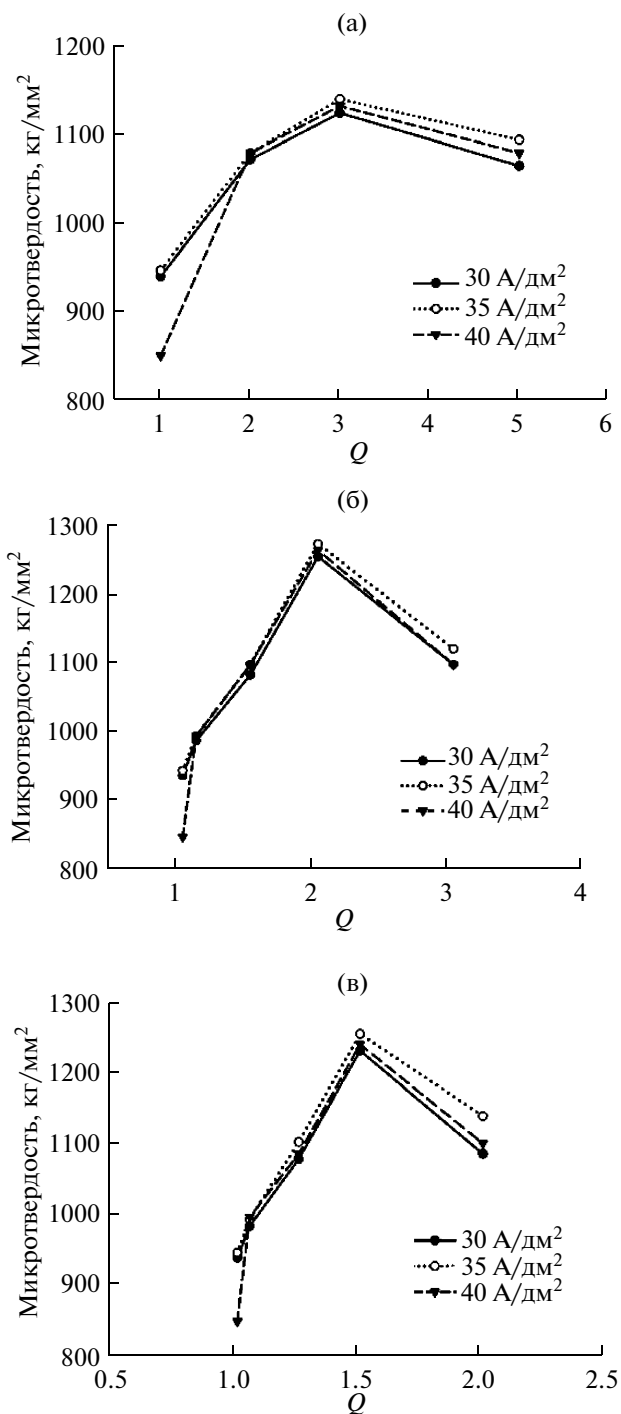


Рис. 2. Зависимость микротвердости покрытий от скважности импульсов при различных продолжительностях импульсов тока (с): (а) 0.5; (б) 1; (в) 2.

ский хром весьма склонен к самопассивации в водных растворах [31]), что способствует образованию в последующем импульсе тока большого числа новых наноразмерных зародышей. С этим связано, очевидно, наблюдаемое с ростом Q уменьшение размеров образующихся нанокри-

Таблица 1. Влияние импульсного тока на радиус неоднородностей (областей упорядоченного расположения атомов) в структуре хром-углеродного осадка

Режим осаждения	R_0 , нм
Стационарный электролиз ($Q = 1$)	3.5
Импульсный электролиз	3.2
$\tau_i = 1$ с, $\tau_p = 0.5$ с ($Q = 1.5$)	
Импульсный электролиз	3.0
$\tau_i = 1$ с, $\tau_p = 1$ с ($Q = 2$)	

Плотность тока в импульсе 35 А/дм², температура 35°C.

сталлов, которое приводит к росту микротвердости покрытий. Дальнейшее увеличение продолжительности паузы тока и, очевидно, сопутствующая ему усиливающаяся пассивация поверхности могут вызвать ухудшение прочности связи между осаждающимися хромовыми слоями, и микротвердость осадков начинает снижаться (см. рис. 2).

Триботехнические характеристики покрытий сплавом хром–углерод

Для триботехнических исследований хром-углеродные осадки осаждали с использованием импульсного тока при продолжительностях импульса и паузы, равных 1 с, (т.е. при $Q = 2$), так как согласно приведенным выше данным в этих режимах образуются весьма твердые осадки. Результаты испытаний представлены в табл. 2 и 3, из которых вытекает, что как в условиях сухого трения, так и при наличии граничной смазки, коэффициенты трения и средние износы покрытий, полученных на импульсном токе, заметно меньше соответствующих величин для покрытий, осажженных в стационарном токовом режиме.

Мы полагаем, что улучшение триботехнических характеристик хром-углеродных покрытий при использовании импульсного режима электроосаждения обусловлено отмеченным выше измельчением нанокристаллов. Это предположение хорошо согласуется с современными представлениями о том, что коэффициент трения и износостойкость (наряду с твердостью) входят в круг свойств нанокристаллических гальванопокрытий, которые сильно зависят от размеров нанокристаллов [32].

Таблица 2. Зависимость коэффициента трения хром-углеродных покрытий от условий электроосаждения (при удельной нагрузке 1 МПа)

Плотность тока, А/дм ²	Коэффициент трения			
	Сухое трение		Граничная смазка	
	Стационарный режим осаждения ($Q = 1$)	Импульсный режим осаждения ($Q = 2$)	Стационарный режим осаждения ($Q = 1$)	Импульсный режим осаждения ($Q = 2$)
30	0.14	0.12	0.10	0.09
35	0.14	0.11	0.09	0.08
40	0.14	0.13	0.10	0.09

Таблица 3. Зависимость среднего износа хром-углеродных покрытий от условий электроосаждения (плотность тока электроосаждения 35 А/дм²)

Условия трения	Скважность импульсов	Средний износ на единицу пути трения, г/км			
		Удельная нагрузка, МПа			
		1	2	3	4
Сухое трение	$Q = 1$ (стационарный режим)	0.00270	0.00495	0.00662	0.00762
	$Q = 2$ (импульсный режим)	0.00230	0.00445	0.00615	0.00708
Граничная смазка	$Q = 1$ (стационарный режим)	0.00160	0.00290	0.00435	0.00592
	$Q = 2$ (импульсный режим)	0.00110	0.00230	0.00380	0.00525

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что при использованных значениях плотности тока осаждения (30, 35 и 40 А/дм²) переход от стационарного электролиза к импульсному режиму в пределах погрешности эксперимента не влияет на содержание углерода. С ростом скважности импульсов наблюдается снижение размеров нанокристаллов.

Показано, что выход по току процесса электроосаждения хрома при скважности импульсов $Q \approx 1.05 \dots 1.1$ заметно превышает величину, характерную для стационарного электролиза. При использовании импульсного электролиза в определенных режимах возможно возрастание микротвердости Cr–C осадков до ~1200–1300 НВ. Установлено, что применение импульсного электролиза позволяет заметно снизить коэффициент трения хром-углеродного покрытия и увеличить износостойкость покрытий.

Следует отметить, что ранее в работе [33] была показана возможность получения электроосажденных нанокристаллических Cr–C покрытий с чрезвычайно высокими антифрикционными характеристиками и повышенной твердостью путем их дополнительной термообработки. В нашей работе впервые установлена возможность существенного улучшения триботехнических параметров и микротвердости хром-углеродных гальваноосадков при использовании импульсного электролиза без применения энергоемкой процедуры их термообработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 2. С. 117. [Edigaryan A.A., Polukarov Yu.M. // Prot. Met. 1998. V. 34. № 2. P. 95.]
2. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 1. С. 5. [Edigaryan A.A., Polukarov Yu.M. // Prot. Met. 1999. V. 35. № 1. P. 1.]
3. Кудрявцев В.Н., Винокуров Е.Г., Кузнецов В.В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. Т. 6. № 1. С. 24.
4. Кузнецов В.В., Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 821. [Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N. // Russ. J. Electrochem. 2001. V. 37. P. 699.]
5. Safonova O.V., Vykhodtseva L.N., Polyakov N.A. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 56. P. 145.
6. Edigaryan A.A., Safonov V.A., Lubnin E.N. et al. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 2775.
7. Li B.S., Lin A. // Key Eng. Mater. 2008. V. 373–374. P. 200.
8. Hall T.D., Taylor E.J., Inman M. // Plat. Surf. Finish. 2010. V. 97. № 9. P. 42.
9. Ching An Huang, Yu Wei Liu, Chun-Chen Yang // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 205. P. 3461.
10. Kwon S.C., Kim M., Park S.U. et al. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 183. P. 151.
11. Phuong N.V., Kwon S.-C., Lee J.-Y. et al. // Microchem. J. 2011. V. 99. P. 7.
12. Drela I., Szynekarczuk J., Kubicki J. // J. Appl. Electrochem. 1989. V. 19. P. 933.
13. Protsenko V., Danilov F. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 5666.
14. Винокуров Е.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 543. [Vinokurov E.G. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2010. V. 46. № 5. P. 615.]
15. Lee J.-Y., Kim M., Kwon S.-C. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. V. 19. P. 819.
16. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Бутырина Т.Е. и др. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 6. С. 603. [Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E. et al. // Prot. Met. 2006. V. 42. P. 560.]
17. Survilene S., Nivinskiene O., Cesuniene A., Selskis A. // J. Appl. Electrochem. 2006. V. 36. P. 649.
18. Survilene S., Jasulaitiene V., Nivinskiene O., Cesuniene A. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 6738.
19. Baral A., Engelken R. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. C504.
20. Saravanan G., Mohan S. // J. Appl. Electrochem. 2009. V. 39. P. 1393.
21. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Бутырина Т.Е. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 494. [Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2011. № 5. V. 47. P. 598.]
22. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordienko V.O. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 8048.
23. Hordienko V.O., Protsenko V.S., Kwon S.C. et al. // Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 647.
24. Protsenko, Gordienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C. // Metal Finishing. 2011. V. 109. 4-5. P. 33.
25. Danilov F.I., Velichenko A.B. // Electrochim. Acta. 1993. V. 38. P. 437.
26. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 220 с.
27. Данилов Ф.И., Проценко В.С. // Защита металлов. 2001. Т. 37. С. 251. [Danilov F.I., Protsenko V.S. // Prot. Met. 2001. V. 37. P. 223.]
28. Коршунов В.Н., Сафонов В.А., Выходцева Л.Н. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 275. [Korshunov V.N., Safonov V.A., Vykhodtseva L.N. // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. P. 255.]
29. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Бутырина Т.Е. // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 826. [Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E. // Russ. J. Electrochem. 2001. V. 37. P. 704.]
30. Choi Y., Kim M., Kwon S.C. // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 169–170. P. 81.
31. Князева В.М., Колотыркин Я.М. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 114. № 6. С. 1265.
32. Erb U. // Key Eng. Mater. 2010. V. 444. P. 163.
33. Zeng Z., Wang L., Liang A. et al. // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4107.