

С. В. Водопьянова, Г. Г. Мингазова, Р. Е. Фомина,
Р. С. Сайфуллин

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ SiO_2 НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ И ИХ СВОЙСТВА

Ключевые слова: Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) Cr-SiO_2 , выход хрома по току, скорость соосаждения, поляризационные кривые восстановления хрома, шероховатость, ток коррозии, прочность покрытий.

Приведены результаты исследований влияния частиц аэросила на кинетику восстановления хрома и свойства полученных покрытий. Показано, что свойства покрытий зависят от конкретных условий их получения (концентрации частиц в электролите и плотности тока).

Key words: Composite electrochemical coatings (CEC) Cr-SiO_2 , chromium output current, the rate of co-precipitation, the polarization curves of chromium recovery, roughness, corrosion current, the strength of coatings.

Results on the effect of aerosil particles on the kinetics of chromium and recovery properties of the coatings. It is shown that the properties of the coating depends on the specific conditions of their production (the concentration of particles in the electrolyte and the current density).

С целью защиты от вредного химического, механического, теплового воздействия широкое применение получило электролитическое хромирование. Благодаря высокой износостойкости, химической стойкости, твердости хромовые покрытия применяются для деталей, работающих на трение в коррозионно-активных средах [1]. В литературных данных имеются сведения о введении в электролит частиц нанопорядка, в результате чего происходит соосаждение дисперсной фазы (ДФ) с покрытием с образованием КЭП [2]. Известно также, что формирование Cr-KЭП в значительной мере затруднено, по причине некоторых особенностей процесса хромирования: низкого катодного выхода металлического хрома; наличия прикатодной пленки; бурного выделения водорода, вследствие которого частицы включаются в покрытия в сравнительно малом количестве.

В связи с перечисленными трудностями целью работы являлось исследование роли наночастиц SiO_2 в образовании защитных хромовых покрытий.

При смешении частиц SiO_2 с электролитом заметных изменений не обнаружено. Однако, при выдерживании электролит-суспензии (ЭС) в течение суток после введения аэросила, частицы агломерируют, образуя гелеобразную коллоидную структуру в растворе.

С целью определения оптимальных параметров получения КЭП было исследовано влияние плотности тока, концентрации ДФ на свойства получаемых покрытий.

Согласно результатам эксперимента, представленным в табл.1, наблюдается незначительное увеличение толщины контрольных покрытий, что объясняется дендритообразованием по краям образцов в ходе электролиза.

Последующее удаление их при механической обработке сказывается на привесе покрытия и, соответственно, на расчете толщины. Дендритообразование наблюдается в меньшей степени в случае осаждения из электролита в присутствии аэросила. Наличие оксида кремния в

электролите приводит к увеличению скорости осаждения и толщины покрытий, вследствие более равномерного распределения тока по поверхности образца. Наибольшая толщина наблюдается у покрытий, полученных при концентрации SiO_2 20 г/л и при плотности тока 50 А/дм².

Таблица 1 – Результаты эксперимента

Состав электролита	Плотность тока i_k , А/дм ²	Выход по току хрома η , %	Толщина δ , мкм	Скорость осаждения v , мкм/с
СЭ без пер-я	30	13,9	19,2	0,32
	40	11,4	21	0,35
	50	12,6	29,1	0,48
СЭ с пер-ем	30	11,1	15,3	0,26
	40	13,4	24,8	0,41
	50	10,2	17,6	0,39
СЭ+ 20г/л SiO_2	30	13,6	18,8	0,31
	40	13,6	25,2	0,42
	50	14,4	25,8	0,55
СЭ+ 40г/л SiO_2	30	11,7	16,3	0,27
	40	13,7	21,1	0,42
	50	13,8	23,9	0,53
СЭ+ 60г/л SiO_2	30	12,9	17,9	0,30
	40	14,6	22,6	0,45
	50	14,0	24,2	0,54

Можно сделать вывод, что SiO_2 при различных концентрациях способствует повышению выхода хрома по току (ВТ) в сравнении с образцами, полученными из стандартного хромового электролита на 1–4 %.

Было также выявлено, визуально, что повышение концентрации SiO_2 в электролите способствует улучшению внешнего вида покрытий. При $c(\text{SiO}_2) = 60$ г/л качество хромовых покрытий улучшается: покрытия получаются блестящими, матовыми, светло-серого цвета, равномерными. Зеркальные покрытия получались при $i_k=30$ А/дм², дальнейшее увеличение плотности тока

способствует снижению зеркальности у всех образцов, полученных при различных концентрациях ДФ.

Было исследовано влияние условий электроосаждения на толщину получаемых покрытий. Увеличение плотности тока закономерно приводит к увеличению толщины покрытий, что можно объяснить дендритообразованием по краям образцов в ходе электролиза. Последующее удаление их при механической обработке сказывается на привесе покрытия и соответственно, на расчете толщины.

В присутствии наночастиц диоксида кремния при указанных концентрациях в электролите дендритообразования не наблюдаются и происходит увеличение толщины покрытия. Наибольшая толщина наблюдается у покрытий, полученных при концентрации SiO_2 20 г/л.

Скорость осаждения возрастает с увеличением плотности тока и концентрации частиц. ДФ SiO_2 приводит к увеличению скорости осаждения. Наибольшая скорость осаждения наблюдалась у образцов, полученных при $i_k = 50 \text{ А/дм}^2$ и в присутствии частиц SiO_2 . Но можно отметить, что концентрация наночастиц заметного влияния не оказывает. Максимальная скорость осаждения хрома составляет $v=0,553$ и $v=0,539$ мкм/с, что соответствует покрытиям, полученным из электролита с SiO_2 с концентрацией 20 и 60 г/л. Образцы, осажденные при этих условиях, наряду с высокой скоростью осаждения, обладают также наибольшей толщиной, в сравнении с другими.

На рис. 1 показаны поляризационные кривые, снятые в ЭС при различных концентрациях SiO_2 и температуре 50°C .

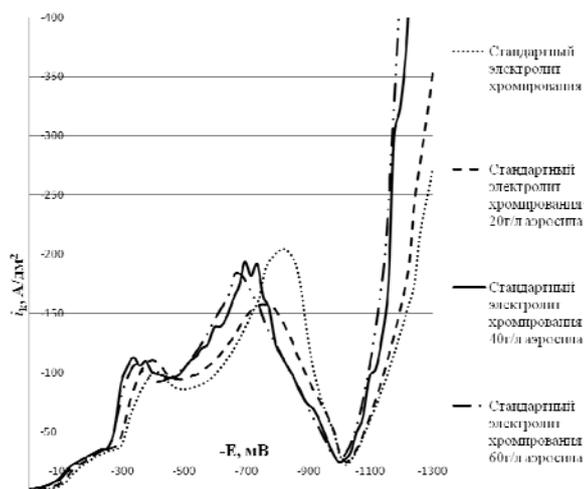


Рис. 1 – Поляризационные кривые восстановления хрома из ЭС, содержащих нанопорошок SiO_2 различной концентрации: 1 – ст. эл-т, 2 – ст. эл-т + 20г/л SiO_2 , 3 – ст. эл-т + 40г/л SiO_2 , 4 – ст. эл-т + 60г/л SiO_2

Как видно из рис.1, добавки аэросила смещают потенциал восстановления $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$ в область более положительных потенциалов, незначительно увеличивая при этом предельный ток

данного процесса, по сравнению с хромовым электролитом без добавок. При восстановлении $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(0)}$ наблюдается снижение предельного тока и смещение потенциала восстановления металлического хрома также в более положительную область, что объясняется положительным влиянием добавок.

Результаты исследований по определению шероховатости покрытий показаны на рис. 2.

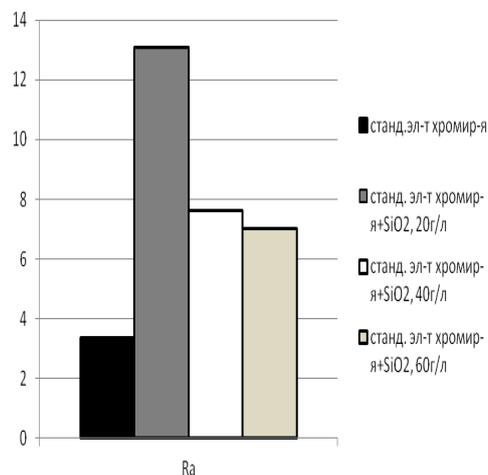


Рис. 2 – Шероховатость покрытий полученных при различных концентрациях ДФ и плотности тока 50 А/дм^2

В сравнении с контрольными образцами, значения шероховатости покрытий, полученных из электролитов суспензий, выше. Но можно отметить, что с увеличением концентрации частиц шероховатость КЭП, полученных из электролитов-суспензий при концентрации ДФ SiO_2 20 и 60 г/л уменьшается с 13 до 7. Необходимо также учитывать то, что металлическая основа, на которую осаждается хром, изначально является шероховатой, что является результатом ее предварительной механической обработки для подготовки к хромированию.

Также были проведены исследования по определению токов коррозии полученных образцов. Согласно результатам исследования наблюдается уменьшение токов коррозии в зависимости от концентрации частиц в электролите.

Ток коррозии КЭП заметно уменьшается при концентрации частиц 20 и 40 г/л, соответственно в 2,3 и 3 раза, а при концентрации 60 г/л в 1,5 раз.

Известно [3], что в аэрированных растворах NaCl хром в коррозионном отношении является более активным, а в растворах сильных окислителей хром находится в пассивном состоянии. При анодной поляризации хрома в растворах, содержащих активирующий хлорид-ион, он легко и устойчиво пассивируется.

Для оценки способности исследуемых Cr-KЭП к переходу в пассивное состояние и устойчивости их в состоянии пассивности были сняты анодные поляризационные кривых в 3% NaCl . Толщина покрытий 40 мкм, плотность тока 30 А/дм^2 .

Как показали результаты исследования (рис. 3), в характере пассивационных явлений изученных покрытий не наблюдается существенного различия. На кривых не наблюдается участка, отвечающего потенциалам активного растворения металла.

Незначительные изменения заметны при концентрации частиц 60 г/л – наблюдается незначительное ухудшение пассивационных свойств покрытия. Это также было заметно в ходе снятия кривых – бурное выделение пузырьков водорода и изменение цвета раствора.

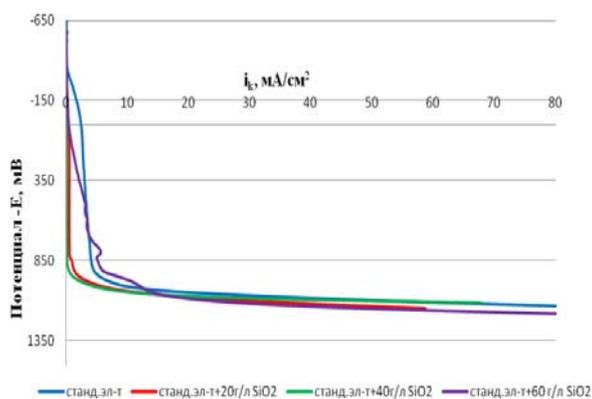


Рис. 3 – Анодные потенциодинамические кривые хромовых покрытий (в 3%-ном растворе NaCl)

Наилучшие результаты получены при концентрации частиц в электролите 20 и 40 г/л; уменьшается ток пассивации, и выход на пассивное состояние происходит при более положительном потенциале.

Облегчение пассивации КЭП связано с влиянием частиц на процесс электровосстановления хрома и незначительным включением частиц в покрытие.

Были проведены испытания образцов на растяжение. Метод позволяет определить прочность (кратковременные и длительные испытания при определенной температуре и нагрузке) покрытия вдоль слоя.

Прочность покрытий характеризуется модулем упругости. Прочность сцепления хромового покрытия с основным металлом выше прочности слоя хрома, поэтому после разрыва хромированного образца происходит осыпание хрома в виде мелких частичек. Результаты испытания приведены в табл. 2.

Максимальная сила, прикладываемая к покрытиям при растяжении, повышается при увеличении толщины хромового слоя. Однако, в случае концентрации частиц SiO₂ 60 г/л эта закономерность нарушается и при повышении толщины покрытия максимальная сила растяжения незначительно понижается и составляет 936,76 Н, что незначительно выше прочностных показателей Ст-3.

Таблица 2 – Прочностные свойства хромовых покрытий в зависимости от толщины слоя ($i_k = 30 \text{ А/дм}^2$)

Образец	Макс. сила, Н	Разрыв. сила, Н	Модуль упругости, МПа
Ст-3	934	880	50319,22
СЭХ			
δ 23 мкм	846	846	34504,9
δ 48 мкм	1017,78	945,8	42680,6
СЭХ + 20 г/л SiO ₂			
δ 22 мкм	972,23	907,5	49558,
δ 48 мкм	1097,58	1000,73	24824,9
СЭХ + 40 г/л SiO ₂			
δ 22 мкм	882	880	32540,1
δ 43 мкм	920,9	850,7	38234,8
СЭХ + 60 г/л SiO ₂			
δ 22 мкм	948,06	890	39877
δ 43 мкм	936,76	932,7	49990,7

При модификации электролита наночастицами SiO₂ наблюдается повышение максимальной силы растяжения: по сравнению с контрольными хромовыми покрытиями сила увеличивается на 4 и 12 %, при толщине покрытий 20 мкм, и уменьшается на 9,5 и 8 %, при толщине покрытия 40 мкм, для концентрации частиц в электролит-суспензии 40 и 60 г/л соответственно.

Максимальное значение силы растяжения составило 1017,78 Н, что на 14,89% выше показателя контрольных покрытий и достигается при концентрации частиц ДФ 20 г/л и толщине покрытия 20 мкм.

Таким образом, резюмируя все вышесказанное, можно сделать вывод о положительном влиянии наночастиц SiO₂ с концентрацией 20 г/л на эксплуатационные характеристики хромовых покрытий.

Экспериментальная часть

С целью получения Cr-КЭП с включениями ДФ SiO₂ использовали электролит состава, г/дм³ – CrO₃ 250, H₂SO₄ 2,5. Физико-химические свойства SiO₂: рыхлый голубовато-белый порошок, насыпная плотность 120-140 г/дм³, частицы имеют сферическую форму, удельная поверхность 150-200 м²/г.

Толщину покрытий (δ) определяли гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 9.302-88.

Выход металла по току (ВТ) рассчитывали по закону Фарадея.

Скорость осаждения определяли по следующей формуле: $V_{ос} = \frac{\delta}{\tau}$, где δ – толщина, мкм; τ – время, сек.

Поляризационные кривые снимались, начиная со стационарных значений потенциалов, в потенциодинамическом режиме. Скорость развертки потенциалов на потенциостате 2 мВ/с. Измерения проводились в электрохимической

ячейке, марки ЯСЭ-1 при температурах 25 и 50 °С. В качестве рабочего электрода использовали платиновый электрод площадью $0,8 \cdot 10^{-4}$ дм², электрод сравнения – хлорсеребряный с потенциалом 240 мВ и вспомогательным электродом является платиновый электрод площадью $S=5 \cdot 10^{-3}$ дм². Полученные результаты выводились на компьютер и обрабатывались с помощью программы EXCEL. Работа проводилась на приборе потенциостат – гальваностат IPC-2000.

Относительные величины поверхностных покрытий определялись методом профилографирования на приборе профилографа-профилометра модели 201.

Определение скорости коррозии проводили методом снятия катодных и анодных кривых. Снимали поляризационные кривые при ступенчатом изменении потенциалов через 5 мВ в анодную и катодную область. Для снятия кривых использовали потенциостат, измерения производились в прижимной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали стальную

подложку с хромовым покрытием, электрод сравнения – точечный платиновый электрод, вспомогательный хлорсеребряный электрод с потенциалом – 240 мВ. Скорость разветрки потенциала 1 мВ/с.

Испытания полученных образцов на растяжение проводились на универсальной машине для механических испытаний Шимадзу (серия AGS-10kNx).

Литература

1. Гурьянов Г. В. Электроосаждение износостойких композиций / Г. В. Гурьянов. – Кишинев : Штиинца, 1985. – 240 с.
2. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы / Р. С. Сайфуллин. –М : Химия, 1983. – 304 с.
3. Шлугер М.А. Получение и свойства электролитических сплавов хрома с молибденом и ванадием / М.А. Шлугер, В.И. Игнатъев, Л.Д.Ток // Борьба с коррозией. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. –1983. Вып. 129. –С.85 – 94.

© С. В. Водопьянова – канд. хим. наук, доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, rsaif@kstu.ru;
Г. Г. Мингазова – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; Р. Е. Фомина – канд. хим. наук, доц. той же кафедры;
Р. С. Сайфуллин – д-р хим. наук, доц. той же кафедры, rsaif@kstu.ru.