

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-КЭП 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 электро-лита	Плотность тока i_k , А/дм ²	Выход по току хрома η , %	Толщина δ , мкм	Скорость осаждения ν , мкм/с
СЭ без пер-я	30	13,9	19,2	0,32
40	11,4	21	0,35	50
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 получают блестящими, матовыми,

светло-серого цвета, равномерными. Зеркальные покрытия получались при $iK=30$ 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 SiO₂ 20 г/л. Скорость осаждения возрастает с увеличением плотности тока и концентрации частиц. ДФ SiO₂ приводит к увеличению скорости осаждения. Наибольшая скорость осаждения наблюдалась у образцов, полученных при $iK = 50$ А/дм² и в присутствии частиц SiO₂. 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 SiO₂ 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 SiO₂ и температуре 50 °С. Рис. 1 – Поляризационные кривые восстановления хрома из ЭС, содержащих нанопорошок SiO₂ различной концентрации: 1 – ст. эл-т, 2 – ст. эл-т + 20г/л SiO₂, 3 – ст. эл-т + 40г/л SiO₂, 4 – ст. эл-т + 60г/л SiO₂ Как видно из рис.1, добавки аэросила смещают потенциал восстановления Cr(VI)→Cr(III) в область более положительных потенциалов, незначительно увеличивая при этом предельный ток данного процесса, по сравнению с хромовым электролитом без добавок. При восстановлении Cr(III)→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/дм² 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 SiO₂ 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-КЭП к переходу в пассивное состояние и устойчивости их в состоянии пассивности были сняты анодные поляризационные кривые в 3% NaCl. Толщина покрытий 40 мкм, плотность тока 30 А/дм². 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 ($i_k = 30$ А/дм²)

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

6 22 мкм 948,06 890 39877 6 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: $v = \frac{m}{S \cdot t}$; где δ – толщина, мкм; t – 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 0,8·10⁻⁴ дм², электрод сравнения – хлорсеребряный с потенциалом 240 мВ и вспомогательным электродом является платиновый электрод площадью S=5·10⁻³ дм². Полученные результаты выводились на компьютер и обрабатывались с помощью программы EXCEL. Работа проводилась на приборе потенциостат – гальваностат IPC-2000. Относительные величины поверхностей 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 развертки потенциала 1 мВ/с. Испытания полученных образцов на растяжение проводились на универсальной машине для механических испытаний Шимадзу (серия AGS-10kNx).