

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА «ТРЕХВАЛЕНТНЫХ» ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

©2009 Р. К. Салахова, А. Д. Жирнов, В. А. Ильин, В. В. Семёнычев, Е. В. Тюриков

Ульяновский научно-технологический центр филиал федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов»

Исследованы физико-механические свойства хромовых покрытий, полученных в оксалатно-сульфатном электролите в присутствии наноразмерных частиц Al_2O_3 и ZrO_2 . Представлены результаты ускоренных коррозионных испытаний в КСТ-35 кластерных «трёхвалентных» покрытий с дополнительной обработкой. Методом рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии (РФЭС) и рентгенографического анализа определена структура и морфология покрытий Cr(III), осаждённых в электролите с добавками наночастиц Al_2O_3 .

«Трёхвалентное» хромирование, наноразмерные частицы, морфология хромового покрытия, коррозионная стойкость

Замена опасных для окружающей среды стандартных ванн хромирования на безопасные электролиты на основе Cr(III) является одной из приоритетных задач современной гальванотехники. Электролиты на основе соединений трёхвалентного хрома рассматриваются как возможная альтернатива токсичным электролитам, содержащим хромовый ангидрид.

Свойства и структура электролитического хрома, полученного в традиционных ваннах хромирования на основе шестивалентного хрома, к настоящему времени детально и всесторонне исследованы. В многочисленных монографиях и публикациях описана зависимость свойств покрытий Cr(VI) от состава электролита и условий электролиза [1-3].

К сожалению, по свойствам «трёхвалентного» хромового покрытия обобщённые и систематизированные данные отсутствуют, результаты исследований противоречивы и трудновоспроизводимы. Это связано с несовершенством существующих на данный момент технологий трёхвалентного хромирования [4; 5].

С конца 90-х годов в УНТЦ филиал ФГУП «ВИАМ» было сформировано новое научное направление – кластерная гальваника, в рамках которого активно проводятся исследования по разработке технологии трёхвалентного хромирования, позволяющей получать конкурентоспособные покрытия, по своим свойствам не уступающие, а

по отдельным показателям и превосходящие покрытия, получаемые из стандартных ванн хромирования.

Для исследования свойств и структуры «трёхвалентного» хромового покрытия в качестве базового электролита использовали оксалатно-сульфатный электролит с добавками наноразмерных частиц оксидов металлов (Al_2O_3 , ZrO_2). Электролиз вели без разделения анодного и катодного пространств с использованием платинированных титановых анодов. Хромовое покрытие осаждали на образцы из стали 30ХГСА. Характеристики наноразмерных частиц оксида алюминия и двуокиси циркония представлены в табл. 1.

Таблица 1- Характеристики наноразмерных частиц

Состав	Диапазон размеров частиц, нм	Средний размер частиц, нм	Удельная поверхность, m^2/g
Al_2O_3	5-100	40	28
ZrO_2	5-100	40	33

Контроль прочности сцепления хромовых покрытий с основой проводили методом нагрева согласно требованиям ГОСТ 9.302. Введение в электролит наноразмерных частиц и предварительная подготовка поверхности в виде пескоструйной обработки корундом М28-М40 обеспечивают адгезионную прочность с нулевым процентом брака. Следует заметить, что после обезводороживания образцов с хромовым покрытием, полученным в электролите без нанопорошков

оксидов алюминия или циркония, наблюдалось растрескивание хромового покрытия и его отслаивание от стали из-за неудовлетворительной адгезии (рис.1).

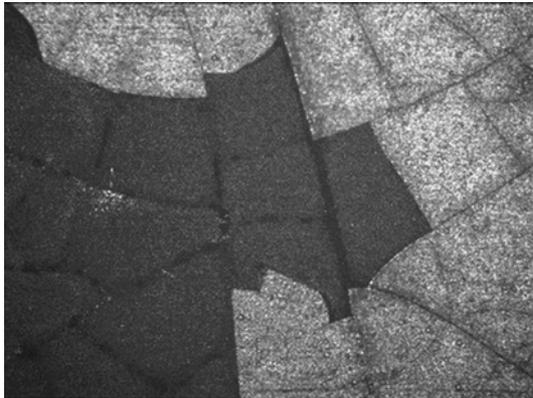
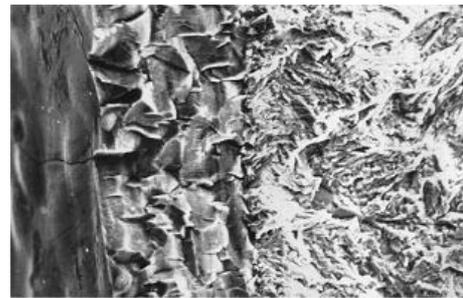


Рис. 1. Внешний вид хромового покрытия Cr(III) толщиной 40-45 мкм, осаждённого в электролите без добавок наноразмерных частиц, увеличение $\times 200$

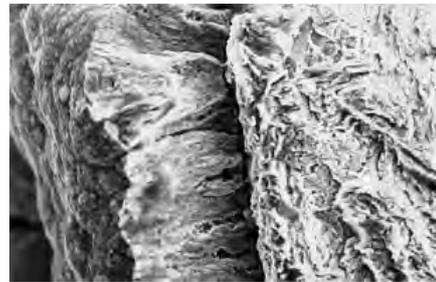
Комплекс проведенных исследований показал, что физико-механические свойства «трёхвалентного» хромового покрытия (микротвёрдость, шероховатость, износостойкость) определяются особенностями структуры и фазового состава покрытия Cr(III) и улучшаются при введении в электролит кластерных добавок оксидов металлов.

Результаты рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии (РФЭС) и рентгенографического анализа показали, что осадки Cr(III) являются полностью аморфными и близкими по составу к карбидам хрома типа Cr_{23}C_6 . Доля карбидной составляющей 60-65 %, общее количество углерода в осадках составляет 5-7 % масс., при этом частично углерод находится в виде органических соединений – продуктов восстановления щавелевой кислоты.

На рис.2 представлены результаты сравнительных фрактографических исследований хромовых покрытий, полученных в «шести-» и «трёхвалентных» электролитах. Данные фотографии являются наглядным доказательством аморфности структуры покрытий Cr(III). Как видно из рисунка, покрытия Cr(VI) имеют ярко выраженную кристаллическую структуру, в то время как осадки Cr(III) пластичны, и их структура при травлении микрошлифов в соответствии с требованиями ГОСТ 9.302 не выявляется.



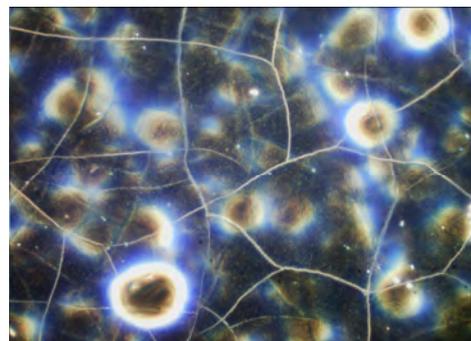
а Cr(VI)



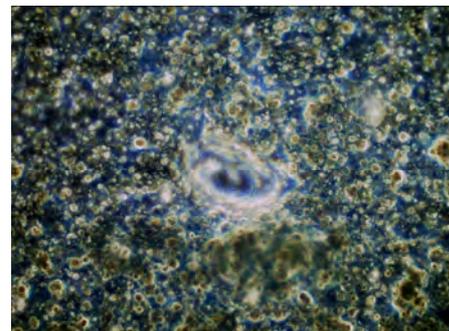
б Cr(III)

Рис. 2. Фрактографическое исследование хромового покрытия 25-30 мкм, увеличение $\times 1000$

С помощью оптического микроскопа фирмы «Leica» и цифровой камеры VEC-335 выполнена планарная съёмка поверхности кластерных покрытий Cr(VI) и Cr(III) с использованием метода послойного сложения изображений, снятых с разным фокусом в темном поле (рис.3).



а Cr(VI) + ZrO_2 (7,5 г/л)



б Cr(III) + ZrO_2 (7,5 г/л)

Рис.3. Планарные снимки поверхности хромовых кластерных покрытий в тёмном поле, увеличение $\times 1000$

Представленные снимки подтверждают данные о кристаллической структуре покрытия Cr(VI) и аморфном строении осадков Cr(III).

Структура покрытия не зависит от режимов осаждения (рН, плотности тока) и длительности процесса электролиза. Введение в раствор нанопорошков оксида алюминия и циркония различной концентрации заметно не сказывается на степени аморфизации покрытий, но влияет на морфологию поверхности. Поверхность образцов с покрытиями, осаждёнными в электролите с наночастицами Al_2O_3 или ZrO_2 , является более гладкой, количество соматоидов сферической формы резко снижается (рис. 4; 5).

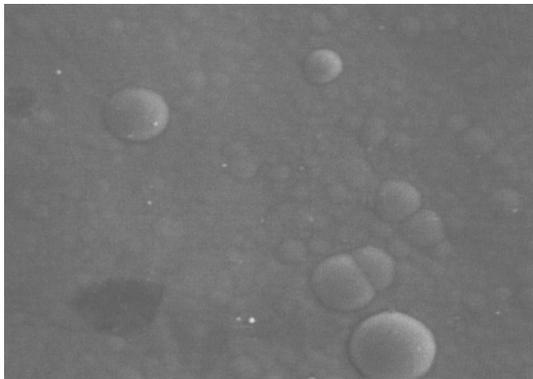


Рис. 4. Хромовое покрытие Cr(III) 15-20 мкм, полученное в электролите без наночастиц, увеличение $\times 500$



Рис. 5. Хромовое покрытие Cr(III) 15-20 мкм, полученное в электролите с наночастицами Al_2O_3 , увеличение $\times 500$

Проведённые исследования атомного состава и фазового строения покрытий на спектрометре VG Scientific Escalab-MK11 показали, что в спектрограммах отсутствуют линии алюминия, превышающие фоновый уровень. Это свидетельствует об отсутствии в покрытиях наночастиц оксида алюминия в количествах, превышающих чувстви-

тельность метода (0,2-0,3 % ат.). Введение в электролит наночастиц оксида алюминия приводит к увеличению размера областей когерентного рассеяния.

Аморфное строение осадков Cr(III), включающих карбидные соединения хрома, определяет повышенную микротвёрдость и износостойкость «трёхвалентных» хромовых покрытий. Микротвёрдость хромовых покрытий, полученных в присутствии наноразмерных частиц, измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3М по ГОСТ 9450 при нагрузке 100 г.

Из данных, представленных на рис.6, видно, что кривые зависимости микротвёрдости осадков от плотности тока при рН=1,5 имеют максимумы, что характерно также для покрытий, полученных в Cr(VI) – электролитах [6]. Плотность тока, при которой микротвёрдость достигает максимального значения, соответствует определённой температуре. Как видно из графиков, чем выше температура электролита, тем при более высокой плотности тока достигается максимальная твёрдость осадка. Дальнейшее повышение плотности тока для каждого случая приводит к уменьшению микротвердости и переходу в область некачественных покрытий (на графике обозначено пунктиром).

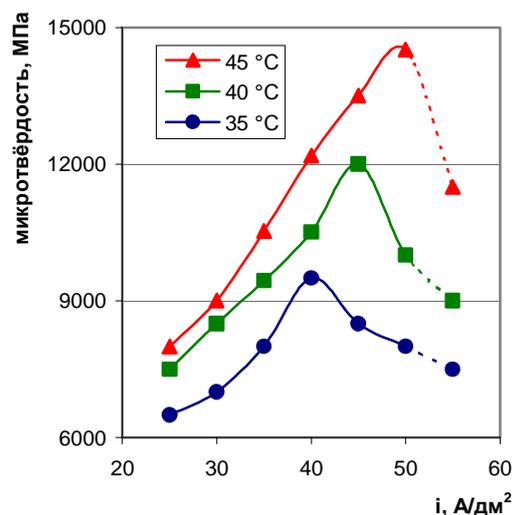


Рис. 6. Зависимость микротвёрдости хромовых покрытий от плотности тока при различных температурах, рН электролита 1,5

Испытания на трение-износ (с покрытием – невращающийся образец, без покрытия – вращающийся образец) проведены на машине трения И-47 при площади кон-

такта $2,5 \text{ см}^2$, $P_{\text{ос.}} = 280 \text{ Н}$, среда – воздух, скорость скольжения 250 м/с , температура испытаний $20 \text{ }^\circ\text{С}$. Определены триботехнические характеристики покрытия Cr(III) при сухом трении: коэффициент трения по стали 30ХГСА 0,3, износ покрытия составляет 17 мкм за 60 мин, что соответствует аналогичным характеристикам образцов с хромовыми покрытиями, полученными в «шестивалентном» электролите.

Оценку пористости покрытий проводили методом наложения фильтровальной бумаги согласно требованиям ГОСТ 9.302.

Установлено, что осаждение хрома в оксалатно-сульфатном электролите с добавками нанопорошков Al_2O_3 и ZrO_2 позволяет получать беспористые покрытия при толщине более 15 мкм . Однако, известно, что хромовые покрытия на основе трёхвалентных соединений характеризуются повышенной трещиноватостью. Эти, на первый взгляд, противоречивые результаты свидетельствуют о том, что образовавшиеся микротрещины не достигают поверхности подложки, что подтверждают результаты металлографических исследований.

Проведены измерения стационарных потенциалов материала подложки (30ХГСА) и хромовых покрытий, полученных в электролите, содержащем соли трёхвалентного хрома и нанопорошок оксида алюминия.

Значения стационарных потенциалов ($E_{\text{ст}}$) хромового покрытия на стали 30ХГСА в исследуемом диапазоне толщин ($25\text{-}50 \text{ мкм}$) составили от -590 до -595 мВ . $E_{\text{ст}}$ для стали 30ХГСА составляет -648 мВ ; т. о., хромовое покрытие по отношению к исследованному материалу подложки (30ХГСА) является катодным (рис.7).

Оценку коррозионной стойкости системы «покрытие-подложка» проводили методом непрерывного распыления 5% -го раствора NaCl в камере солевого тумана КСТ-35.

Как уже отмечалось выше, покрытию Cr(III) свойственны случаи растрескивания после проведения обезводороживающего отпуска, что свидетельствует о высоких внутренних напряжениях в нём. Эксперименты по экспресс-оценке защитной способности кластерного «трёхвалентного» хромового покрытия показали, а последующие металлографические исследования образ-

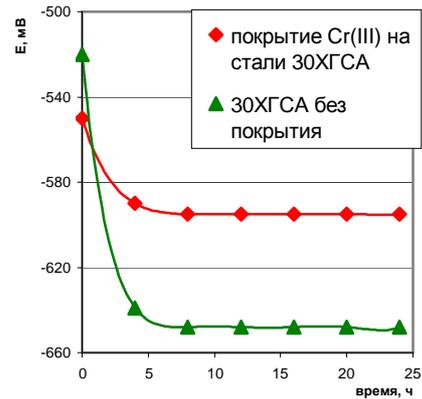


Рис. 7. Стационарные потенциалы системы «покрытие-подложка»

цов после снятия их с испытаний подтвердили, что образовавшиеся в результате операции обезводороживания трещины являются очагами коррозионных поражений стальной подложки. Из чего следует необходимость проведения дополнительной обработки кластерных «трёхвалентных» покрытий в виде оксидного фосфатирования с последующим гидрофобизированием (окс. фос. + ГФЖ). Следует подчеркнуть, что использование в качестве нанопорошка ZrO_2 вместо Al_2O_3 приводит к заметному повышению коррозионной стойкости образцов с хромовыми покрытиями, прошедшими дополнительную обработку. В качестве критериев для оценки коррозионной стойкости кластерных покрытий (Cr(III) + окс. фос.+ ГФЖ) использовали: время до появления первых очагов коррозии стали, площадь поверхности образца с коррозионными поражениями; глубину и характер коррозионных поражений. Первые очаги коррозии стали для трёхвалентных хромовых покрытий, полученных в электролите в присутствии наноразмерных частиц оксида циркония, зафиксированы после 410 часов испытаний в КСТ-35, а коррозия стали на 20 % поверхности хромированных образцов – через 900 часов.

Результаты ускоренных испытаний показали, что коррозионная стойкость кластерных «трёхвалентных» хромовых покрытий с дополнительной обработкой в виде оксидного фосфатирования с последующим гидрофобизированием сопоставима с коррозионной стойкостью стандартных хромовых покрытий с той же обработкой (рис.8).



а Cr(III) + окс. фос. + ГФЖ



б Cr(VI) + окс. фос. + ГФЖ

Рис. 8. Внешний вид хромового покрытия толщиной 40-45 мкм после 550 часов выдержки в КСТ-35

Таким образом, разработанная технология хромирования в оксалатно-сульфатном электролите с добавками наноразмерных частиц оксидов металлов (Al_2O_3 или ZrO_2), обеспечивающая получение беспористых, износо- и коррозионностойких покрытий и снижение класса экологической опасности процесса с 1-го на 2-й, может быть предложена как альтернатива традиционному хромированию в шестивалентных электролитах на основе хромовой кислоты.

Библиографический список

1. Молчанов, В.Ф. Восстановление и упрочнение деталей автомобилей хромированием/ В.Ф. Молчанов. -М.: Транспорт, 1981- С. 174.
2. Ващенко, С.В. О некоторых физико-механических свойствах хромовых покрытий, полученных из хромо-вокислых электролитов с органическими добавками / С.В. Ващенко, Л.Н. Солодкова, В.Н. Кудрявцев// Гальванотехника и обработка поверхности.- 2000.- Т. 8.- №3.- С. 25-28.
3. Молчанов, В.Ф. Эффективность и качество хромирования деталей/ В.Ф. Молчанов. - Киев: Техніка, 1979. - С. 109.

4. Кудрявцев, В.Н. Толстослойное хромирование из электролитов на основе сернокислого хрома/ В.Н. Кудрявцев, Е.Г. Винокуров, В.В. Кузнецов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1998. - Т. 6.- №1. - С. 24-30.

5. Едигарян, А.А. Электроосаждение хрома и его сплавов из сульфатных растворов Cr(III)/ А.А. Едигарян Ю.М. Полукаров //Гальвано-техника и обработка поверхности. – 2001. - Т. 9. - № 3. - С. 17-18.

6. Шлугер, М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин/ М.А. Шлугер. - М.: Машгиз, 1961. - С. 58-62.

References

1. Molchanov V.F. Restoring & Hardening Autoparts by Chromium Plating. M.: Transport, 1981, p. 174.
2. Vashenko S.V., Solodkova L.N., Kudryavtsev V.N. On Certain Physico-chemical Properties of Chromium Coatings Deposited from Chromic Acid Solutions Containing Organic Additives. Electroplating & Surface Treatment, 2000, vol. 8, №3, p. 25-28.
3. Molchanov V.F. Efficiency & Quality of Chromium Plating. Kiev: Technica, 1979, p. 109.
4. Kudryavtsev V.N., Vinokurov E.G., Kuznetsov V.W. Thick Chromium Electroplating from Cr(III) Bath. Electroplating & Surface Treatment. 1998, vol. 6, №1, p. 24-30.
5. Edigaryan A.A., Polukarov Yu.M. Electroplating of Chromium & Its Alloys from Cr(III) Sulfate Solutions. Electroplating & Surface Treatment. 2001, vol. 9, № 3, p. 17-18.
6. Shluger M.A. Acceleration & Improvement of Chromium Plating on Details of Machines. M.: Mashgiz, 1961, p. 58-62.

PROPERTIES AND STRUCTURE OF "TRIVALENT" CHROMIUM COATINGS, DEPOSITED WITH NANOPARTICLES OF METAL OXIDES

©2009 R. K. Salakhova, A. D. Zhirnov, V. A. Ilyin, V. V. Semionychiev, E. V. Tiurikov

USTC branch FSUE «AIAM»

Physical-mechanical properties of chromium coatings, deposited from oxalic-sulphatic solution containing nanoparticles Al_2O_3 & ZrO_2 , are investigated. Results of accelerated corrosion test in the salt spray chamber by the cluster "trivalent" coatings with additional processing are represented. Structure & morphology of Cr(III)-coatings, deposited from solution containing nanoparticles Al_2O_3 , are fixed by the methods of X-ray photoelectron & Auger electron spectroscopies (XPS & AES).

"Trivalent" chromium plating, nanoparticles, morphology of chromium coating, corrosion resistance

Информация об авторах

Салахова Розалия Кабировна, начальник сектора Ульяновского научно-технологического центра филиал федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов». Тел.: (8422) 52-04-98. E-mail: lab2viam@mail.ru. Область научных интересов: физическая химия, материаловедение, авиастроение.

Жирнов Александр Дмитриевич, кандидат технических наук, заместитель генерального директора Всероссийского института авиационных материалов, г. Москва. Тел. (499) 261-93-81. E-mail: admin@viam.ru. Область научных интересов: антикоррозионная защита металлов.

Ильин Вячеслав Александрович, кандидат технических наук, начальник Ульяновского научно-технологического центра филиал федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов». Тел.: (8422) 52-45-22. E-mail: viam@mv.ru. Область научных интересов: технологии осаждения пиролитических покрытий.

Семёнычев Валентин Владимирович, кандидат технических наук, начальник лаборатории Ульяновского научно-технологического центра филиал федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов». Тел.: (8422) 52-04-98. E-mail: lab2viam@mail.ru. Область научных интересов: технологии осаждения защитных и функциональных покрытий.

Тюриков Евгений Владимирович, кандидат технических наук, начальник сектора Ульяновского научно-технологического центра филиал федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов». Тел.: (8422) 52-04-98. E-mail: lab2viam@mail.ru. Область научных интересов: технологии осаждения кластерных хромовых покрытий.

Salakhova Rozalia Kabirovna, chief of sector of USTC branch FSUE «AIAM». Phone: (8422) 52-04-98. E-mail: lab2viam@mail.ru. Area of research: physical chemistry, materiology, aircraft construction.

Zhirnov Alexander Dmitrievich, Candidate of Technical Science, assistant to the general director of FSUE «AIAM», Moscow. Phone: (499) 261-93-81. E-mail: admin@viam.ru. Area of research: corrosion protection of metals.

Iyin Viacheslav Alexandrovich, Candidate of Technical Science, chief of the USTC branch FSUE «AIAM». Phone: (8422) 52-45-22. E-mail: viam@mv.ru. Area of research: technology pyrolytic deposition of coatings.

Semyonychev Valentin Vladimirovich, Candidate of Technical Science, chief of laboratory the USTC branch FSUE «AIAM». Phone: (8422) 52-04-98. E-mail: lab2viam@mail.ru. Area of research: technology deposition of protective and functional coatings.

Tiurikov Eugene Vladimirovich, Candidate of Technical Science, chief of sector the USTC branch FSUE «AIAM». Phone: (8422) 52-04-98. E-mail: lab2viam@mail.ru. Area of research: technology cluster deposition chrome coating.