

Износостойкие хромовые покрытия, осажденные в тетрахроматном электролите с подключением индуктивно-емкостного устройства

В. Ф. Гологан^а, Ж. И. Бобанова^а, М. А. Енаки^б, С. Х. Ивашку^а, Д. М. Кроитору^а

^аИнститут прикладной физики АНМ,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: vgologan@mail.ru

^бТехнический университет Молдовы,
бул. Штефана чел Маре, 168, г. Кишинев, MD-2004, Республика Молдова

Установлено, что параметры индуктивно-емкостного устройства оказывают существенное влияние на процесс осаждения покрытий хрома из тетрахроматного электролита и физико-механические свойства последних. При установленных параметрах (индуктивности и емкости) микротвердость увеличилась в 1,6–1,7 раза, износостойкость в 2 раза, что позволяет их применять в узлах трения.

Ключевые слова: индуктивно-емкостное устройство, хромовое гальваническое покрытие, структура, микротвердость, износ.

УДК 621/35÷621.9.047

Хромовые покрытия, полученные из стандартного электролита, нашли широкое применение в промышленности для повышения износостойкости и восстановления деталей машин, работающих в различных условиях эксплуатации. Несмотря на преимущества этих покрытий по сравнению с другими материалами, сдерживающим фактором их использования являются агрессивность электролита, необходимость его нагрева до 50–60°C и низкий выход по току (12–13%).

Тетрахроматные электролиты отличаются от стандартного тем, что часть хромовой кислоты нейтрализуется щелочью, и поэтому агрессивность раствора резко снижается, и в нем можно непосредственно хромировать без промежуточного меднения и никелирования изделия из латуни цинкового сплава и стали. Наиболее простой тетрахроматный электролит (CrO_3 – 350–400 кг/м³, NaOH – 40–60 кг/м³, H_2SO_4 – 2,5–2,7 кг/м³, сахар – 1–2 кг/м³) обладает высокой рассеивающей способностью, выход по току – более 30%, процесс хромирования проводится при комнатной температуре (18–24°C) и плотностях тока до 8,0 кА/м². Однако из-за низкой твердости осадков он применяется только для получения защитно-декоративных покрытий [1].

Увеличения твердости можно достигнуть введением добавок в электролит (катионов кобальта, цинка, кадмия и др.), но в этом случае усложняется контроль состава раствора и подготовки поверхности основы для обеспечения необходимой прочности сцепления покрытия.

На процесс осаждения можно влиять не только изменениями условий электролиза и состава

электролита, но и варьированием параметров индуктивно-емкостного устройства (индуктивности L и емкости C), подключенного в гальваническую цепь, в результате которого было установлено существенное изменение как потенциала электрода, так и структуры и износостойкости хромовых покрытий, полученных из стандартного электролита [2, 3].

Цель настоящих исследований – определение влияния параметров индуктивно-емкостного устройства (ИЕУ) на процесс осаждения и износостойкость хромовых покрытий, полученных из тетрахроматного электролита.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Источник питания (ИП) состоял из трансформатора мощностью 60 Вт, блока выпрямления и последовательного подключения ИЕУ с параллельным соединением L и C . Индуктивность формировалась при помощи дросселей с $L = 5$ Гн, а необходимая емкость обеспечивалась соединением электролитических конденсаторов с $C = 2200$ мкФ. Покрытие осаждения из тетрахроматного электролита, кг/м³: CrO_3 – 400, NaOH – 60, H_2SO_4 – 2,5, сахар – 1; температура раствора t_s – 20–22°C, плотность тока i_k – 2,0, 4,0 кА/м².

Поляризационные кривые снимали компенсационным методом в гальваностатическом режиме с выдержкой при каждой установке (30 сек) в стационарной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 по свежесоаженному хрому, на платиновом катоде с поверхностью 0,01 дм² [4]. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1.

Величину тока устанавливали с помощью магазина сопротивлений и измеряли вольтамперметром модели М209, потенциал катода – вольтметром модели В7-27А/1.

Оценку влияния ИЕУ на процесс осаждения хрома делали на основе изучения спектра переменных составляющих тока (ПС) в цепи источник питания – ванна с использованием частотного анализатора СК4-56 при осаждении покрытия на полированную поверхность стали Ст3 диаметром 20 мм при плотности тока $i_k = 2,0 \text{ кА/м}^2$. Выход хрома по току определяли гравиметрическим методом [4].

Морфологию покрытий и поверхности трения изучали посредством сканирующего электронного микроскопа TESCAN. Твердость покрытий определяли на микротвердомере ПМТ-3.

Условия для трибологических испытаний выбирались с учетом предыдущих исследований [3, 5]. Опыты проводились при трении без смазки на машине возвратно-поступательного движения при скорости скольжения 180 дв.ходов/мин при нагрузке 2 кг. Температуру вблизи зоны трения устанавливали при помощи термопары, а силу трения рассчитывали по сигналу тензодатчика, и данные фиксировались в компьютере. Испытывали покрытия, осажденные из тетрахроматного электролита, при плотности тока $2,0 \text{ кА/м}^2$ и $L = 5 \text{ Гн}$; $C = 17600 \text{ мкФ}$, а в качестве эталона были выбраны покрытия из стандартного электролита ($\text{CrO}_3 - 250 \text{ кг/м}^3$, $i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$ и $t_{эл} = 55^\circ\text{C}$) на пластинки площадью $50 \times 10 \text{ мм}^2$. Толщина покрытий составляла $0,15 \text{ мм}$ после шлифования ($R_z = 0,32 \text{ мкм}$). Контрателом служили образцы из чугуна (СЧ15-32) с размерами трущейся поверхности $1,5 \times 10 \text{ мм}^2$. Длина перемещения образца составляла 40 мм . Величину износа выясняли, взвешивая образцы на аналитических весах с точностью $0,1 \text{ мг}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С учетом ранее выполненных исследований [6] поляризационные кривые при осаждении хромового покрытия из тетрахроматного электролита снимались с изменением индуктивности до 10 Гн и емкости 17600 мкФ . Установлено, что при $L = 10 \text{ Гн}$ и $C = 17660 \text{ мкФ}$ потенциал катода значительно смещался в положительную область по сравнению с его значениями в опытах без подключения ИЕУ (рис. 1). При других значениях L и C поляризационные кривые размещались в промежутке между поляризационной кривой, снятой без включения ИЕУ и при $L = 10 \text{ Гн}$ и $C = 17600 \text{ мкФ}$. Такое смещение потенциалов катода в положительную область свидетельствует о существенном влиянии параметров ИЕУ на

кинетику суммарной электродной реакции осаждения хрома из тетрахроматного электролита. Аналогичные закономерности были получены и при осаждении других покрытий [7, 8].

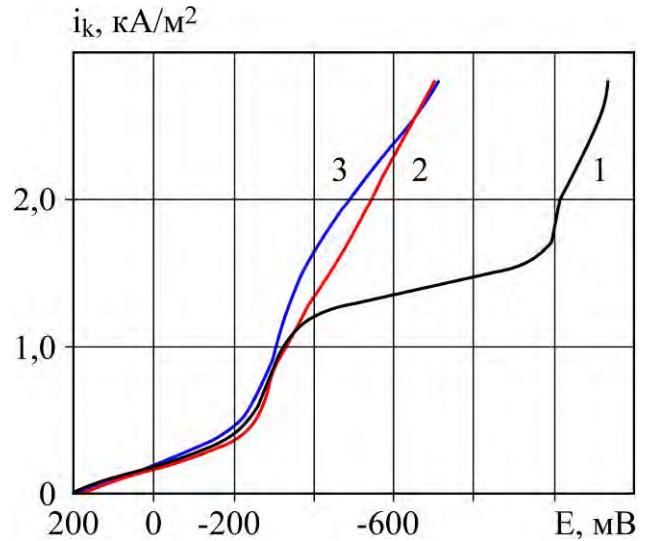


Рис. 1. Влияние параметров индуктивно-емкостного устройства (L , C) на поляризационные кривые покрытия хрома из тетрахроматного электролита: 1 – без ИЕУ; 2 – с ИЕУ ($L = 5 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$); 3 – с ИЕУ ($L = 10 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$).

Такое же влияние оказывают параметры ИЕУ и на спектры переменных составляющих (ПС). При рассмотрении спектров ПС было замечено, что пульсации, инициированные в самом ИП (рис. 2а,г), практически не изменяются при подключении ванны (рис. 2б,д) и значительно усиливаются в присутствии ИЕУ (рис. 2в,е), что свидетельствует об активизации процесса под влиянием устройства [9].

В этих опытах не установлено заметного увеличения количества осажденного хрома из тетрахроматного электролита при подключении ИЕУ (выход по току при $i_k = 2,0 \text{ кА/м}^2 - 32-34\%$), что, по-видимому, может быть связано с затратой электрического тока на параллельный процесс выделения водорода, на реакции неполного восстановления H_2CrO_4 [1, 10].

Изучение морфологии покрытий из тетрахроматного электролита показало (рис. 3), что, как и у осадков из стандартного раствора [3], наблюдается сфероидальный рост агрегатов (рис. 3а). Агрегаты заметно отличаются по своим размерам, которые колеблются в пределах $1-5 \text{ мкм}$. Они состоят из более мелких компонентов, средняя величина которых $\sim 0,2 \text{ мкм}$ (рис. 3б). Более четко замечен сфероидальный рост у покрытий толщиной 50 мкм , полученных при $i_k = 4,0 \text{ кА/м}^2$ (рис. 3в). Вокруг них возникают дефекты срастания, которые приводят к образованию микротрещин. С увеличением толщины покрытия (130 мкм) сфероиды увеличиваются в размерах и

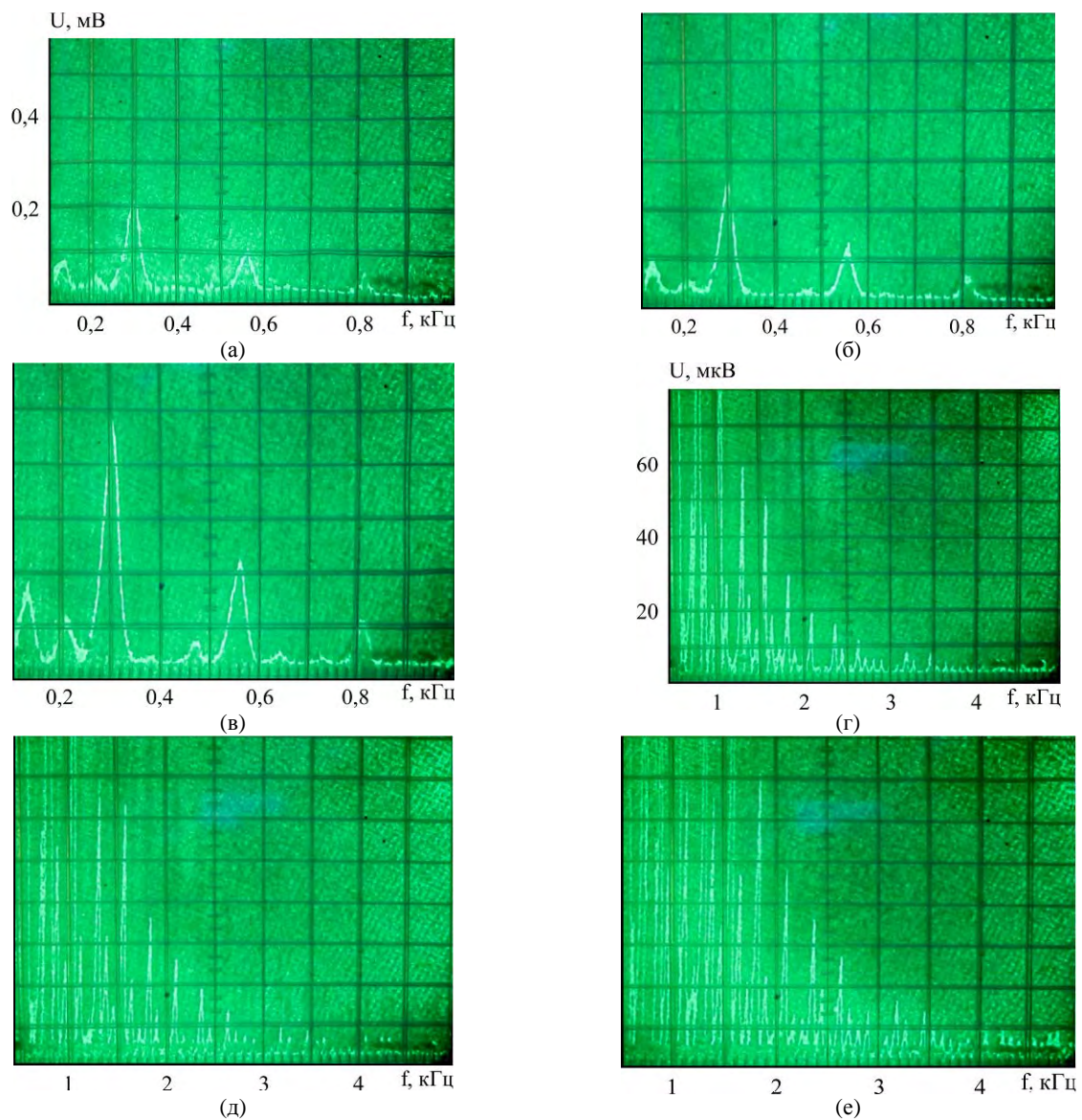


Рис. 2. Спектры переменных составляющих из тетрахроматного электролита ($i_k = 2,0 \text{ кА/м}^2$): (а), (г) – источник; (б), (д) – при подключении ванны; (в), (е) – при подключении ИЕУ с $L = 5 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$.

поверхность становится более однородной (рис. 3г).

При подключении ИЕУ характер роста осадка не изменился, но в отличие от покрытий, полученных при $i_k = 2,0 \text{ кА/м}^2$ без его применения, на поверхности наблюдается большее количество мелких центров кристаллизации, агрегаты становятся более близкими по своим размерам, и уменьшается количество дефектов роста (рис. 3д). При увеличении плотности тока ($4,0 \text{ кА/м}^2$) на поверхности стали заметными участки, границы которых напоминают разросшиеся сфероиды с незначительно отличающимися по своим размерам агрегатами (рис. 3е).

В отличие от этих покрытий осадки, полученные из стандартного электролита, состоят из более мелких агрегатов с менее четкими границами ($\sim 0,5\text{--}1 \text{ мкм}$), которые образуют плоскостную поверхность (блестящую) (рис. 3ж,з). У составляющих агрегатов (рис. 3ж,з) размеры также

уменьшались ($\sim 0,05 \text{ мкм}$), что свидетельствует об отличии морфологии покрытий, полученных из тетрахроматного электролита, от морфологии осадков из стандартного раствора.

Установлено, что микротвердость покрытий, полученных из тетрахроматного электролита, без ИЕУ при плотностях тока $2,0$ ($H_m = 4,90 \text{ ГПа}$) и $4,0 \text{ кА/м}^2$ ($H_m = 5,11 \text{ ГПа}$) изменяется незначительно. У покрытий, осажденных при этих же условиях осаждения с ИЕУ, H_m возросла соответственно до $7,76$ и $7,86 \text{ ГПа}$. Это значит, что ИЕУ оказывает большое влияние на формирование рассматриваемых покрытий. Вместе с тем у покрытий, полученных из тетрахроматного электролита без ИЕУ и с его подключением, наблюдалось неравномерное распределение микротвердости на поверхности образца, что, видимо, связано с его неоднородной структурой.

Исследования показали, что наименьший износ осадков в процессе приработки наблюдается

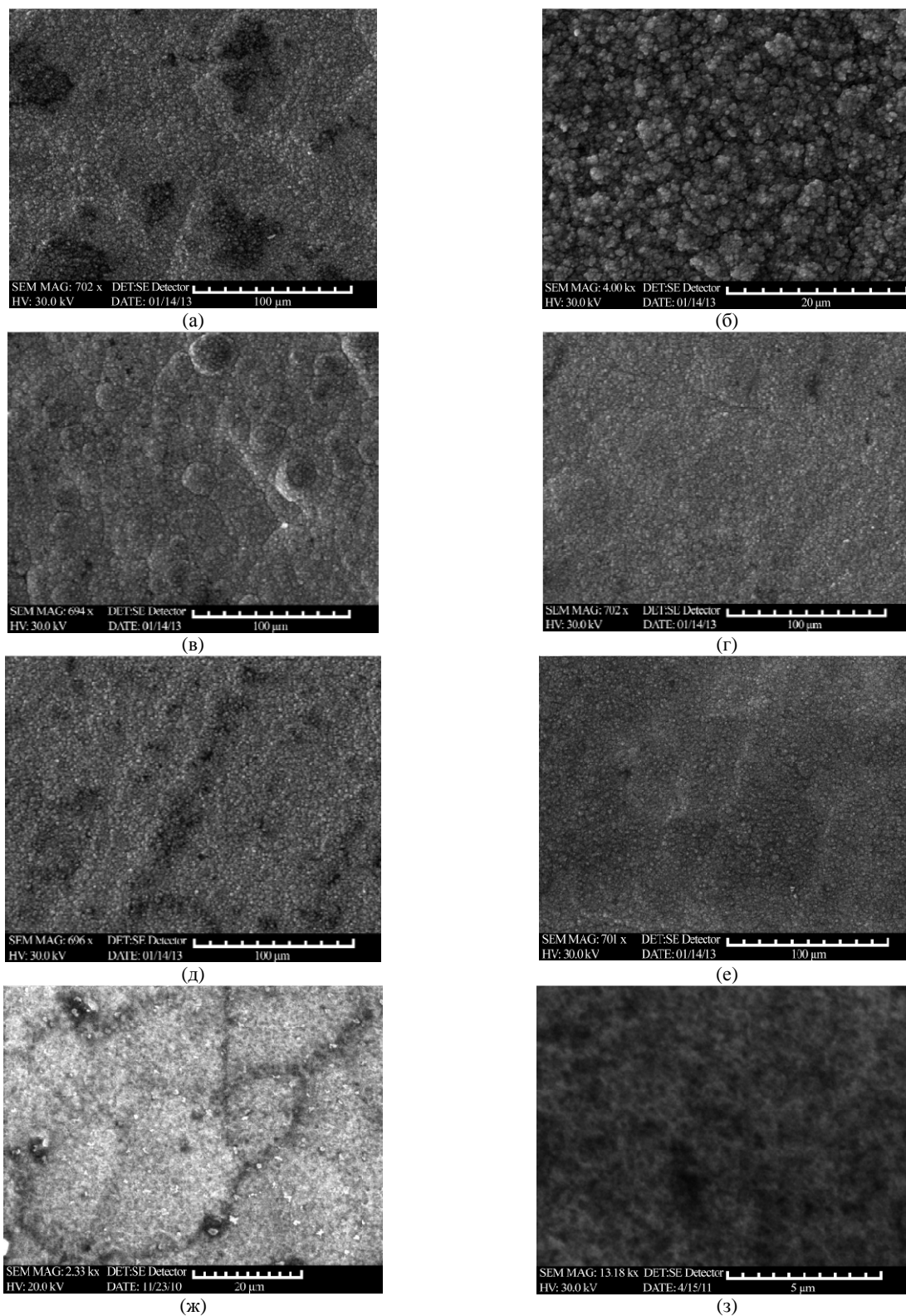


Рис. 3. Морфология покрытий толщиной 130 мкм, осажденных при условиях электролиза: 1 – из тетрахроматного электролита: (а) – при $i_k = 2 \text{ кА/м}^2$; (б) – те же условия; (в) – при $i_k = 4 \text{ кА/м}^2$, толщина покрытия 50 мкм; (г) – те же условия, толщина покрытия 130 мкм; (д) – при $i_k = 2 \text{ кА/м}^2$ с ИЕУ ($L = 5 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$); (е) – при $i_k = 4 \text{ кА/м}^2$ с ИЕУ ($L = 5 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$); 2 – из стандартного хромового электролита ($\text{CrO}_3 - 250 \text{ кг/м}^3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2,5 \text{ кг/м}^3$): (ж) – при $i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$, $t_{3n} = 55^\circ\text{C}$; (з) – те же условия.

у покрытий из тетрахроматного электролита, осажденных с применением ИЕУ, и наибольший – у покрытий, осажденных при тех же условиях электролиза, но без использования ИЕУ (рис. 4).

При установившемся износе покрытия, полученные из тетрахроматного электролита с ИЕУ и из стандартного, изнашивались с одинаковой скоростью (0,2 мг в течение 100 тысяч двойных ходов). У покрытий, осажденных в тетрахромат-

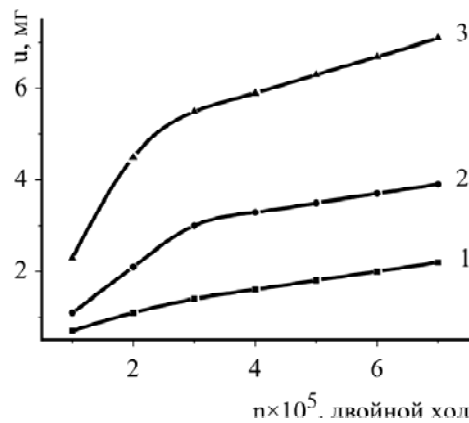


Рис. 4. Влияние условий осаждения покрытий на величину их износа: 1 – из тетрахроматного электролита при $i_k = 2 \text{ кА/м}^2$ с ИЕУ ($L = 5 \text{ Гн}$, $C = 17600 \text{ мкФ}$); 2 – из стандартного электролита ($H_M = 9,53 \text{ ГПа}$) при $i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$, $t_{эл} = 55^\circ\text{C}$; 3 – из тетрахроматного электролита при $i_k = 2 \text{ кА/м}^2$.

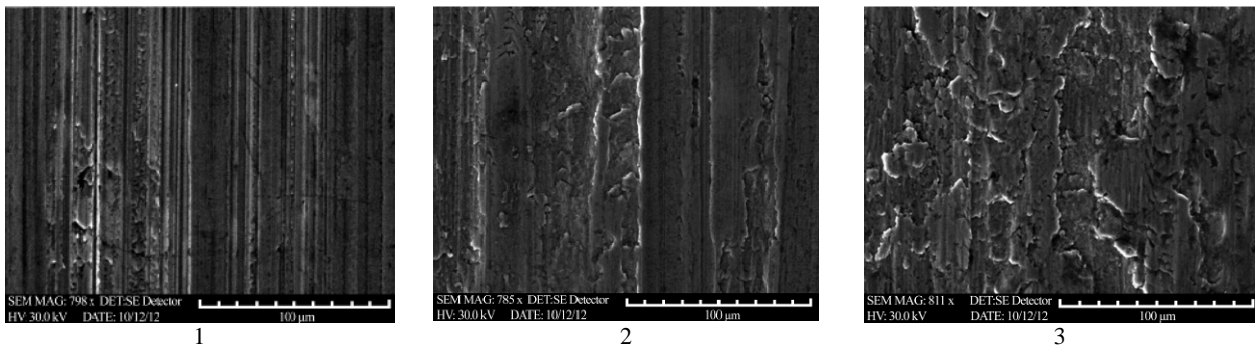


Рис. 5. Поверхность трения покрытий, полученных из электролитов: 1 – стандартный; 2 – тетрахроматный; 3 – те же условия с ИЕУ ($L = 5$, $C = 17600 \text{ мкФ}$).

ном электролите без ИЕУ, скорость износа была в 2 раза больше. В процессе испытания температура вблизи поверхности трения не превышала 50°C , а коэффициент трения изменялся в пределах $0,49\text{--}0,56$ в опытах с покрытиями из стандартного электролита, $0,4\text{--}0,52$ – из тетрахроматного без ИЕУ и $0,4\text{--}0,57$ – с ИЕУ, то есть нижние предельные значения коэффициента трения меньше у покрытий из тетрахроматного электролита.

При трении покрытий из стандартного электролита разрушения на поверхности трения происходили в результате образования микротрещин и вырыва частиц хрома (рис. 5). Аналогичные результаты были получены и в работе [5].

В опытах с покрытиями из тетрахроматного электролита под влиянием условий трения в поверхностном слое накапливались дефекты, которые приводили к его разрушению (рис. 5 – 2, 3). При этом у покрытия, полученного из тетрахроматного электролита без ИЕУ, микротвердость поверхности трения возросла на $1,0 \text{ ГПа}$, у остальных – только до $0,5 \text{ ГПа}$.

Контратело больше изнашивалось при трении с покрытиями из тетрахроматного электролита без ИЕУ ($9,4 \text{ мг}$ за 100 тысяч двойных ходов), меньше – из этого же электролита с ИЕУ ($7,1 \text{ мг}$ за то же количество двойных ходов) и меньше

всего изнашивались покрытия из стандартного ($6,3 \text{ мг}$ за то же время испытаний).

Таким образом, подключение индуктивно-емкостного устройства с установленными значениями индуктивности и емкости оказывает существенное влияние на кинетику и свойства исследуемых покрытий. Увеличение твердости осадков хрома, полученных из тетрахроматного электролита с ИЕУ, и износостойкости позволяет сделать заключение о возможности применения этих покрытий для нанесения на поверхности деталей машин, работающих в узлах трения.

Исследования профинансированы по гранту в рамках Программы сотрудничества «БРФФИ-АНМ».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гальванические покрытия в машиностроении.* Справочник под редакцией М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
2. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Ivashku S.Kh. Peculiarities of Chromium Deposition with Application of an Induction-capacitance Device. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2008, **44**(4), 257–263.
3. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Ivashku S.Kh. Influence on an Induction-capacitance Device on the Structure and Wear Resistance of Electrolytic Chromium Coatings. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2008, **44**(5), 353–358.

4. Ваграмян А.Т., Жемогорцяц М. *Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция*. М.: Наука, 1969. 190 с.
5. Gologan V.F., Eyre T.S. Friction and Wear of Some Engineering Materials Against Nard Chromium Plating. *Wear*. 1974, **28**(1), 107–114.
6. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Ivashku S.Kh. On the Effect of the Parameters of an Induction-capacitance Device Upon the Process of Electroplates Deposition. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(3), 189–193.
7. Matsushima H., Ispas A., Bund A., Plieth W., Fukunaka Y. Magnetic Field Effects on Microstructural Variation of Electrodeposited Cobalt Film. *J Solide State Electr*. 2007, **11**, 737–743.
8. Coey J.M.D., Rhen F.M.F., Dunne P., Murry S.M. The Magnetic Concentration Gradient Force- is it Real. *J Solid State Electr*. 2007, **11**, 711–717.
9. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З. *Электромагнитные явления в природных водах*. Л.: Гидрометеоздат, 1984. 150 с.

*Поступила 11.04.13
После доработки 04.12.13*

Summary

The parameters of the inductive-capacitive devices are established to have a significant effect on the kinetics of precipitation of chromium coatings from tetrachromate electrolyte as well as on physico-chemical properties of the coatings. Under optimal parameters (inductance and capacitance) the microhardness has been increased 1.6–1.7 times and the wear-resistance 2-fold, which makes it possible to use the obtained coatings in the devices with a high durability.

Keywords: inductive-capacitive device, chromium electrodeposition, structure, microhardness, wear.