

## ХРОМИРОВАНИЕ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ СОЛИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА И НАНОПОРОШОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

*Исследованы служебные характеристики и структура хромовых покрытий, полученных из электролитов, содержащих соли трехвалентного хрома и нанопорошок оксида алюминия, в сравнении со стандартными хромовыми покрытиями.*

**Ключевые слова:** хромовые покрытия, трехвалентный хром, нанопорошок оксида алюминия.

Замена опасных для окружающей среды стандартных ванн хромирования на безопасные электролиты на основе трехвалентного  $\text{Cr}^{3+}$  является одной из приоритетных задач современной гальванотехники.

С середины XX века развитие технологии хромирования идет в нескольких направлениях. С одной стороны, проводятся исследования по усовершенствованию и уменьшению экологической нагрузки процессов хромирования на основе хромовой кислоты, с другой – разработка эффективных и малотоксичных процессов на основе соединений трехвалентного  $\text{Cr}^{3+}$ .

Несмотря на большое количество работ, проводимых в области усовершенствования технологий на основе хромовой кислоты, до сих пор не удается кардинально улучшить данный процесс ни с точки зрения эффективности производства, ни с точки зрения экологической опасности применяемых растворов.

Электролиты на основе соединений трехвалентного хрома рассматриваются как возможная альтернатива токсичным электролитам, содержащим хромовый ангидрид, поэтому на протяжении последних двух-трех десятилетий заметно возрос интерес к электроосаждению хрома из его трехвалентных соединений. Кроме экологической безопасности, привлекательность «трехвалентных» электролитов заключается в том, что электролиз ведется при температуре не более  $45^\circ\text{C}$ , они обладают более высокой рассеивающей и кроющей способностью и имеют выше выход по току.

Основной трудностью, возникающей при практическом применении этих электролитов, является узкий интервал pH, при котором возможно получение качественных покрытий, и повышенная склонность ионов  $\text{Cr}^{3+}$  к комплексообразованию. В процессе электролиза меняется состав комплексов  $\text{Cr}^{3+}$ , что нарушает нормальное течение процесса электроосаждения и приводит к неудовлетворительной воспроизводимости результатов. К настоящему времени разработано достаточно большое число электролитов на основе солей  $\text{Cr}^{3+}$ , однако из-за сложности механизма осаждения  $\text{Cr}^{3+}$  широкого применения они пока не нашли [1–4].

Одним из способов решения вышеперечисленных проблем является введение нанопорошков (ультрадисперсных материалов) в электролиты хромирования на основе трехвалентных соединений. Полученные таким образом покрытия обладают прогнозируемыми свойствами и значительно лучшими характеристиками.

Перед ВИАМ поставлена задача по разработке технологии получения конкурентоспособных покрытий из электролитов, содержащих трехвалентные соли хрома и нанопорошок оксида алюминия, не уступающих по износостойкости и служебным характеристикам осадкам из стандартных ванн хромирования, – для предприятий авиационной, машиностроительной, автомобильной и других отраслей промышленности [5–6].

Для осаждения «трехвалентных» покрытий на стальные детали из низколегированных конструкционных сталей с пределом прочности до 1370 МПа выбран оксалатно-сульфатный электролит хромирования, содержащий нанопорошок оксида алюми-

ния. Нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представляет собой наночастицы размером 5–200 нм и удельной поверхностью до  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ . С целью исключения слипания наночастиц в электролите разработана методика приготовления суспензии.

С помощью рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометрах ДРОН-2,0 и JDX-10A проведены исследования структуры и фазового строения покрытий различной толщины. Методы рентгенографического анализа показали, что осадки хрома являются полностью аморфными и структура покрытия не зависит от режимов осаждения. Установлено, что в объеме осадков не содержится включений частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в пределах чувствительности метода ( $\sim 0,2$  атомн. %). Концентрация наночастиц и режимы осаждения не влияют на включение частиц в покрытие.

Морфологию покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа LEO 100 (Германия). Анализ полученных результатов при исследовании структуры покрытий показал определенную связь между атомной структурой хромовых покрытий, составом электролита с частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и без них и толщиной покрытия.

Представленное на рис. 1 хромовое покрытие, полученное из электролитов без наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеет глобулярные образования без заметных микротрещин и аморфную структуру. В соответствии с рис. 2, а, б поверхность образцов с покрытием, осажденным из электролита с частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , является более гладкой, с ростом толщины покрытий наблюдается переход от роста аморфных структур к росту нанокристаллических, компактных осадков без трещин.

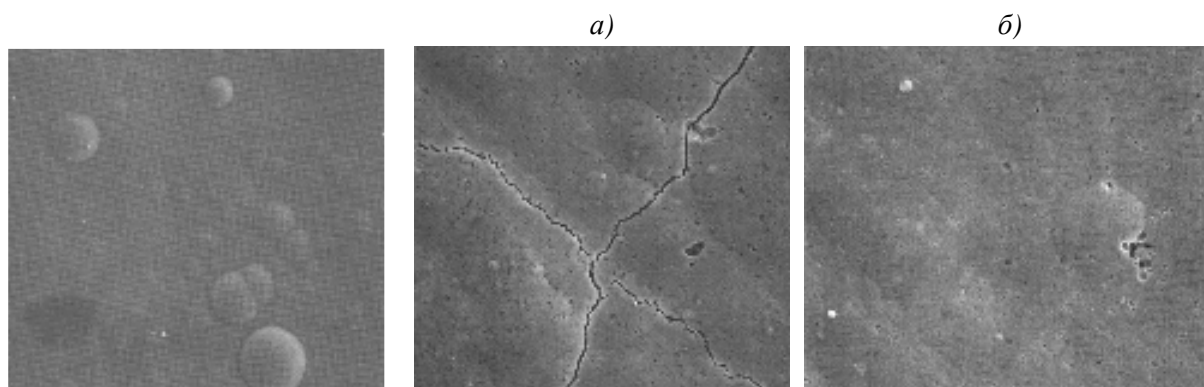


Рис. 1. Хромовое покрытие толщиной 15–20 мкм, полученное в электролите без  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\times 700$ )

Рис. 2. Хромовое покрытие толщиной 5–8 (а) и 15–20 мкм (б), полученное в электролите с добавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7,5 г/л),  $\times 700$

Методом математического планирования эксперимента оптимизированы режимы осаждения хромового покрытия в оксалатно-сульфатном электролите (трехфакторная модель) и технологические режимы хромирования с целью повышения сплошности хромового покрытия (двухфакторная модель).

На основании экспериментальных данных получено уравнение регрессии, описывающее связь между толщиной покрытия ( $Y_1$ , мкм), плотностью тока  $X_1$  (30–40–50  $\text{А}/\text{дм}^2$ ), температурой электролита  $X_2$  (35–40–45°C) и рН электролита  $X_3$  (1–1,3–1,6) при постоянной продолжительности осаждения 20 мин:

$$Y_1 = 27,13 + 8,8X_1 - 0,8X_2 + 6,7X_3 - 1,25X_1X_2 - 4X_1X_3 + 1,25X_2X_3 + 4,33X_1^2 - 0,67X_2^2 - 2,17X_3^2. \quad (1)$$

Установлено, что основными факторами, влияющими на толщину покрытия, являются плотность тока и рН электролита. Как следует из уравнения (1), температура электролита в указанном диапазоне не оказывает влияния на скорость осаждения (толщину) хромового покрытия.

В соответствии с данными матрицы двухфакторного эксперимента получено уравнение регрессии (2), описывающее зависимость количества трещин в хромовом покрытии ( $Y_2$  – количество трещин/см<sup>2</sup>) от плотности тока  $X_1$  (30–40–50 А/дм<sup>2</sup>) и от температуры электролита  $X_2$  (35–40–45°С):

$$Y_2 = 83,3 + 53,3X_1 - 20X_2 - 15X_1X_2. \quad (2)$$

Уравнение (2) показывает, что повышение температуры электролита снижает, а повышение плотности тока увеличивает количество трещин в покрытии.

Микротвердость покрытия измеряли микротвердомером ПМТ-3М по ГОСТ 9450. Пористость покрытия (метод наложения фильтровальной бумаги) и прочность сцепления покрытия с основой (метод нагрева) оценивали по ГОСТ 9.302. Шероховатость основы и покрытия определяли на профилемере модели 283 по ГОСТ 2789.

Результаты оценки служебных свойств хромового покрытия представлены в таблице. Режим осаждения: температура электролита 40–45°С, плотность тока 45 А/дм<sup>2</sup>, рН=1,5.

**Свойства хромового покрытия, полученного из электролита на основе трехвалентного хрома с содержанием нанопорошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Внешний вид покрытия	Пористость (количество пор на 1 дм <sup>2</sup> )	Адгезия	Микротвердость, МПа	Шероховатость, мкм	Скорость осаждения, мкм/мин
Светло-серое, полублестящее	Беспористое при толщине >10 мкм	Соответствует ГОСТ 9.301	От 8000 до 14700 (в зависимости от режимов осаждения)	При толщине до 40 мкм соответствует исходной	1,2–1,4

На рис. 3 представлены сравнительные результаты металлографического анализа хромового покрытия, полученного в «шестивалентных» и «трехвалентных» электролитах. Как видно на рис. 3, покрытия Cr<sup>6+</sup> имеют ярко выраженную кристаллическую структуру, в то время как осадки Cr<sup>3+</sup> пластичны, и их структура при травлении микрошлифов по ГОСТ 9.302 не выявляется, что свидетельствует об аморфной природе электролитических осадков Cr<sup>3+</sup> и согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

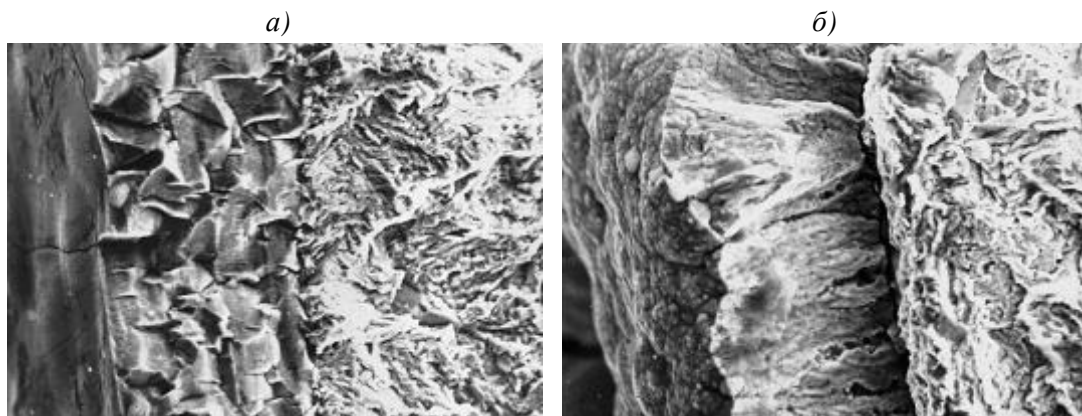


Рис. 3. Фотографии изломов (×1000) образцов с хромовыми покрытиями толщиной 25–30 мкм, полученными из электролита с Cr<sup>6+</sup> (а) и Cr<sup>3+</sup> (б)

Измерение стационарных потенциалов материала подложки и хромовых покрытий проводили на потенциостатах П-5848, П-5827М. За стационарный потенциал принимали потенциал рабочего электрода, установившийся через 24 ч. В качестве корро-

зионной среды выбран 3%-ный раствор хлорида натрия. Потенциал измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Как видно на рис. 4, стационарные потенциалы хромовых покрытий не зависят от толщины в исследуемых диапазонах 20–50 мкм. Стационарный потенциал стали 30ХГСА:  $E_{ст} = -648$  мВ, т. е. хромовое покрытие по отношению к исследованному материалу подложки (30ХГСА) является катодным.

Проведенные испытания образцов на кратковременную прочность при температуре 20°C показали, что после нанесения хромового покрытия из «трехвалентных» электролитов и обезводороживания (6 и 12 ч) предел прочности стали 30ХГСА снижается незначительно (с 1275 до 1245 МПа), относительное сужение поперечного сечения также меняется незначительно (с 48 до 45%), т. е. длительность обезводороживания (6 или 12 ч) при температуре 200–230°C хромированных образцов, покрытых в трехвалентном электролите, не оказывает влияния на предел прочности и относительное сужение поперечного сечения образцов из стали 30ХГСА.

Испытания на МЦУ ( $\sigma_{max} = 785$  МПа,  $f = 10$  Гц,  $R = 0,1$ ) образцов из стали 30ХГСА, покрытых в электролите, содержащем трехвалентные соли хрома и нанопорошок оксида алюминия, показали, что долговечность этих образцов не уступает пределу выносливости образцов без покрытия, так как после 230 циклов нагружения все образцы без покрытия и с «трехвалентным» хромом сняты без разрушения (рис. 5). Можно предположить, что термическая обработка в течение 6 ч при температуре 200°C (обезводороживание) образцов с хромовым покрытием  $Cr^{3+}$  снимает остаточные растягивающие напряжения, возникающие в осадке хрома, и тем самым восстанавливает долговечность материала основы.

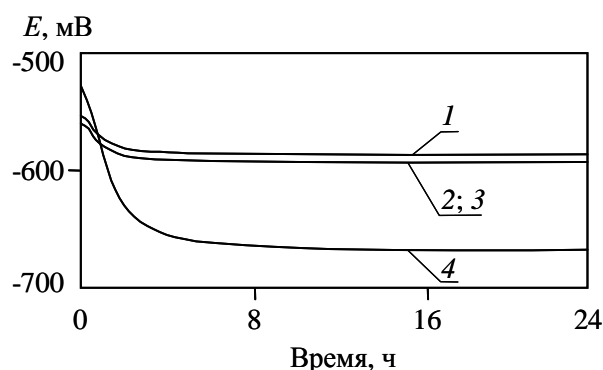


Рис. 4. Стационарные потенциалы хромового покрытия толщиной 40–50 мкм (1 –  $E_{ст} = 590$  мВ); 30–35 мкм (2 –  $E_{ст} = 595$  мВ); 20–25 мкм (3 –  $E_{ст} = 595$  мВ) и стали 30ХГСА без покрытия (4 –  $E_{ст} = 648$  мВ)

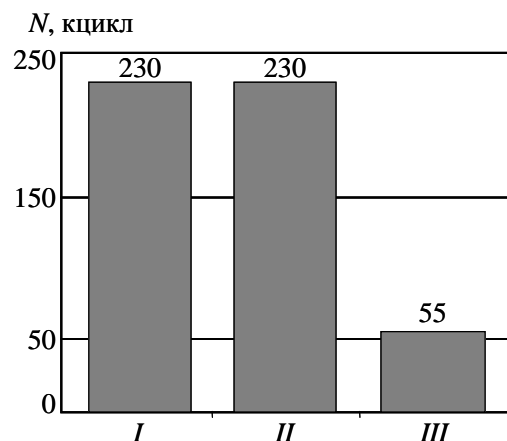


Рис. 5. Результаты испытаний на МЦУ стали 30ХГСА без покрытия (I) и с хромовым покрытием  $Cr^{3+}$  (II) и  $Cr^{6+}$  (III) при добавлении в электролиты нанопорошка оксида алюминия

Проведенные испытания также показали, что долговечность образцов с покрытием  $Cr^{3+}$  выше, чем долговечность образцов с покрытием  $Cr^{6+}$ , что объясняется различной структурой осадков, получаемых в «трехвалентном» и «шестивалентном» электролитах.

Испытания на трение–износ образцов из стали 30ХГСА проведены на машине трения И-47 при площади контакта  $2,5$  см<sup>2</sup>,  $P_{осевая} \approx 250$  Н, среда – воздух, скорость скольжения 250 м/с, при температуре испытаний 20°C.

В результате анализа результатов испытания на трение–износ образцов со стабильным моментом трения установлено, что коэффициент трения и износ хромового покрытия, полученного из электролита, содержащего соли трехвалентного хрома и нанопорошок оксида алюминия, соизмерим с аналогичными характеристиками для образцов с хромовыми покрытиями, полученными из шестивалентного электролита. Коэффициент трения покрытия ( $\text{Cr}^{3+}$ ): 0,30, износ покрытия составляет 17 мкм.

Проведенными ускоренными коррозионными испытаниями в КСТ-35 установлено, что защитные свойства хромового покрытия  $\text{Cr}^{3+}$ +фосфатирование+ГФЖ (гидрофобизирующая жидкость) незначительно уступают хромовому покрытию  $\text{Cr}^{6+}$  с той же дополнительной обработкой (рис. 6).

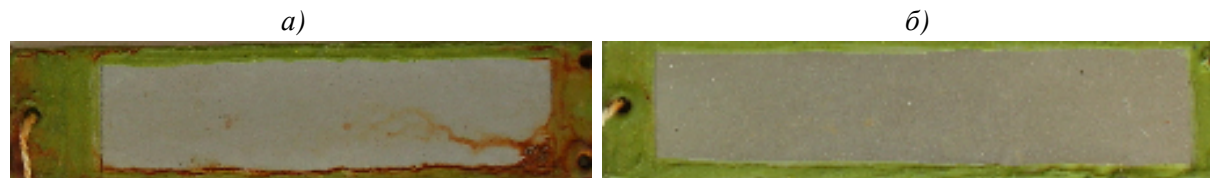


Рис. 6. Внешний вид хромового покрытия (толщиной 30–35 мкм) после ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана КСТ-35:

*а* –  $\text{Cr}^{3+}$ +Окс.фос.+ГФЖ; *б* –  $\text{Cr}^{6+}$ +Окс.фос.+ГФЖ

Площадь коррозионных поражений стали с хромовым покрытием из «трехвалентного» электролита после выдержки в камере КСТ-35 в течение 936 ч составляет 2–15%, из «шестивалентных» электролитов – порядка 2%.

Таким образом, изложенные результаты исследований позволяют сделать следующие выводы:

- Применение оксалатно-сульфатного электролита с добавлением нанопорошка оксида алюминия и использование платинированных титановых анодов позволяет получать хромовые покрытия со служебными характеристиками, не уступающими свойствам покрытий из «шестивалентных» электролитов.

- Разработанный технологический процесс позволяет получать износостойкие беспористые (при толщине >10 мкм) хромовые покрытия с микротвердостью 11900–14700 МПа и обеспечивает снижение класса экологической опасности с 1-го на 2-й и уменьшение себестоимости покрытий на 20% за счет снижения температуры электролита и плотности тока.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Молчанов В.Ф. Эффективность и качество хромирования. Киев: Техника. 1979. С. 53.
2. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. О возможности замены стандартных ванн хромирования на сульфатно-оксалатные растворы  $\text{Cr}(\text{III})$  //Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. вып. 2. С. 333.
3. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. Электроосаждение хрома из сульфатно-оксалатных  $\text{Cr}(\text{III})$  электролитов, структура, состав и коррозионное поведение //Защита металлов. 2001. Т. 37. №5. С. 500–503.
4. Кузнецов В.В., Анисимов С.М. Стабилизация процесса хромирования из электролитов на основе хлорида хрома (III) //Гальванотехника и обработка поверхности. 2004. Т. 12. №2. С. 34–38.
5. Тюриков Е.В. Снижение экологической опасности процесса хромирования //Инженерная газета. 2006. С. 4.
6. Тюриков Е.В. Свойства хромовых покрытий, полученных в электролитах, содержащих нанопорошок оксида алюминия //Коррозия: материалы, защита. 2007. №11. С. 33–37.